

UNIVERSIDADE FEDERAL DO MARANHÃO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FLÁVIO MOURA E SILVA JÚNIOR

Fônons em hexaferritas $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me = Co, Mg e Zn)
e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

São Luís - MA

2016

FLÁVIO MOURA E SILVA JÚNIOR

Fônons em hexaferritas $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me = Co, Mg e Zn)
e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal do Maranhão como
um dos requisitos para obtenção do grau
de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araújo Paschoal

São Luís

2016

Silva Júnior, Flávio Moura e.

Fônons em hexaferritas $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me = Co, Mg e Zn) e $BaFe_{12}O_{19}$ / Flávio Moura e Silva Júnior. – 2016, 206 f.

Orientador (a): Carlos William de Araújo Paschoal.

Tese (Doutorado) – Programa de Pós-graduação em Física/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, 2016.

1. Acoplamento spin-fônon. 2. Hexaferritas. 3. Magnetoeletricidade. 4. Propriedades estruturais. 5. Propriedades vibracionais. I. Paschoal, Carlos William de Araújo. II. Título.

FLÁVIO MOURA E SILVA JÚNIOR

Fônons em hexaferritas $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me= Co, Mg e Zn) e
 $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

Tese de doutorado apresentada ao
Programa de Pós - Graduação em Física
da Universidade Federal do Maranhão
como um dos requisitos para obtenção do
grau de Doutor em Física.

Aprovada em / /

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Clenilton Costa dos Santos
Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Alan Silva de Menezes
Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Éder Nascimento Silva
Departamento de Física
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Adailton Pereira Maciel
Departamento de Química
Universidade Federal do Maranhão

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Departamento de Física
Universidade Federal do Piauí

DEDICATÓRIA

*A minha mãe e minha esposa,
minhas jóias raras.*

*“O que vale na vida não é o ponto
de partida e sim a caminhada.
Caminhando e semeando
no fim terás o que colher”.*

Cora Coralina

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido a vida.

Ao meu orientador professor Dr. Carlos William pela amizade e orientação comprometida.

A meus pais, Brígida e Flávio, por terem me possibilitado chegar até aqui.

A minha esposa Kássia Dannyelle pelo amor e companheirismo.

Aos meus irmãos: Giovane, Flávia, Brisdielen e o pequeno Calebe. Pelos momentos de alegria em família.

Ao Prof. Dr. Roberto Moreira da UFMG por ter cedido o laboratório para que fossem feitas as medidas de espectroscopia no Infravermelho das amostras investigadas.

Ao Prof. Dr. João Maria da UERN por ter possibilitado a realização das medidas de magnetometria.

Ao LNLS (laboratório Nacional de Luz Síncrotron) pelas medidas XANES e XPS nas amostras.

À UFC pelas medidas de difração de raios X com alta temperatura para a amostra Mg_2Y .

Ao colega Dr. Manoel Jr pelo auxílio nas medidas de Espectroscopia Raman e de Impedância.

Aos meus colegas de laboratório: Rosivaldo, Diego, Rodolpho, Ariel, Raimundo, Aldo, Antônio, Ezequiel e Águida. Pelos momentos de descontração e discussões científicas profícuas.

Aos professores doutores: Ivair Aparecido (UEM), Bartolomeu Cruz (UFPI), Adeilton Pereira (UFMA), Alan Silva (UFMA), Clenilton Costa (UFMA) e Éder Nascimento (UFMA). Pelas valiosas sugestões para melhoria do trabalho.

A todos os professores do programa Pós – graduação em Física que contribuíram para a minha formação acadêmica.

À secretaria de Pós - graduação pelo atendimento as minhas solicitações.

Ao coordenador do programa de Pós - graduação em Física.

À CAPES pela concessão da bolsa de doutorado.

Ao CNPQ e FAPEMA pelo auxílio financeiro aos projetos.

Enfim, a todos que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram investigadas as hexaferritas tipo Y $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1), $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) e tipo M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM). As técnicas experimentais utilizadas foram a Difração de raios X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Especular, Espectroscopia Raman, Magnetometria e Espectroscopia de Impedância. As amostras investigadas foram sintetizadas por método convencional cerâmico. Os resultados de difração de raios X confirmaram a obtenção das fases pretendidas com uma pequena quantidade de subfases, exceto para BaM que não apresentou traços de impurezas ou subfases. Medidas XANES e XPS indicaram uma predominância da valência 3+ para o íon Fe e a presença dos estados de oxidação 2+ e 3+ para os íons Co nas amostras que contém cobalto. Quanto às medidas de Espectroscopia Raman e Reflectância Especular à temperatura ambiente foi possível classificar as principais bandas, de forma qualitativa, fazendo um comparativo dos espectros medidos com os espectros de ferritas reportados na literatura. Dessa análise foi possível associar as bandas de alta frequência ($560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) e as bandas de baixa frequência ($<130\text{ cm}^{-1}$) às vibrações de tetraedros $(\text{Mg}, \text{Co} \text{ e } \text{Zn})\text{O}_4$ e de Ba-O, respectivamente. Quanto ao sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, os espectros de reflectância especular e padrões de difração de raios X não apresentaram mudanças apreciáveis com a substituição de magnésio por cobalto, mostrando que não há mudança de grupo espacial nas amostras devido a essa substituição. A análise dos espectros Raman desse sistema, mostrou que as bandas se deslocam para regiões de baixa frequência à medida que cresce o teor de cobalto na estrutura e que novas bandas em 623 cm^{-1} e 459 cm^{-1} surgem, sendo estas devido à vibração de ligações Co-O. Foram observadas anomalias nos parâmetros de fônons (frequência,

largura e intensidade) nas medidas de espectroscopia Raman em altas e baixas temperaturas nas amostras $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mg_2Y), $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) em temperaturas nas quais estas exibem transições de fase magnética. Com o auxílio de medidas magnéticas complementares, analisamos tais resultados em termos do acoplamento spin-fônon. Além disso, a observação do acoplamento spin-fônons em baixa temperatura na Mg_2Y sugeriu a magnetostricção como mecanismo de magnetoeletricidade para este material. As medidas elétricas na Mg_2Y mostraram que o processo de relaxação se deve a mecanismos condutivos termicamente ativados e revelaram contribuições de grão e contorno de grão para a impedância da amostra.

ABSTRACT

In this study we investigated the hexaferrites type Y $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0; 0.2; 0.4; 0.6; 0.8$ and 1), $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) and type M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM). The experimental techniques used were the X-ray diffraction, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), Specular Reflectance IR Spectroscopy, Raman Spectroscopy, Magnetometry and Impedance Spectroscopy. The investigated samples were synthesized by ceramic conventional method. The results of X – ray diffraction confirmed to obtain the desired phase with a small amount of subphases, except for BaM did not show traces of impurities or subphases. XANES and XPS measurements indicated a predominance of 3+ valence for Fe ion and the presence of the 2+ and 3+ oxidation states to Co ions in the samples containing cobalt. As for measures of Raman spectroscopy and reflectance speculate at room temperature it was possible to classify the main bands, qualitatively, making a comparison of the spectra measured with ferrites spectra reported in the literature. From this analysis it was possible associate the high-frequency bands ($560\text{-}700\text{ cm}^{-1}$) and low frequency bands ($<130\text{ cm}^{-1}$) with vibration tetrahedra $(\text{Mg, Co and Zn})\text{O}_4$ and Ba-O, respectively. As for the system $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, the specular reflectance spectra and X-ray diffraction patterns showed no appreciable change with magnesium substitution by cobalt, showing no change of space group in the samples due to this substitution. Analysis of the Raman spectra of this system showed that the bands shift to low frequency regions as it grows cobalt content in the structure and new bands at 623 cm^{-1} and 459 cm^{-1} appear, which are due to vibration Co-O bonds. Anomalies were observed in the phonon parameters (frequency, width and intensity) in Raman spectroscopy measurements at high and low temperatures in $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mg_2Y) samples, $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) and $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) at temperatures where they exhibit

magnetic phase transitions. With the aid of additional magnetic measurements, we analyze these results in terms of the spin-phonon coupling. Furthermore, the observation of spin-phonon coupling in the low temperature on Mg_2Y suggested magnetostriction as magnetoelectricity mechanism for this material. The electrical measurements on Mg_2Y showed that the relaxation process is due to conductive mechanisms being thermally activated and showed grain and grain boundary contributions to the impedance of the sample.

Sumário

Lista de Figuras.....	xii
Lista de Tabelas	xxii
Capítulo 1.....	1
Introdução Geral.....	1
Capítulo 2.....	4
Magnetoelasticidade em Hexaferritas.....	4
2.1 Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos.....	4
2.2 Mecanismos de Ferroelasticidade em Ferroelétricos Induzidos Magneticamente.....	8
2.3 Hexaferritas Magnetoelétricas.....	14
Capítulo 3.....	27
Metodologia.....	27
3.1 Síntese das amostras.....	27
3.2 Caracterização estrutural por Difração de Raios X.....	29
3.3 Caracterização vibracional à temperatura ambiente	30
3.4 Medidas XANES e XPS.....	33
3.5 Medidas Magnéticas.....	34
3.6 Medidas Elétricas.....	34
Capítulo 4.....	37
Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas à Temperatura Ambiente.....	37
4.1 Difração de Raios X.....	37
4.2 Medidas XANES e XPS à Temperatura Ambiente.....	50
4.3 Teoria de grupos para as amostras $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ($Me=Mg^{2+}$, Zn^{2+} e Co^{2+}) e $BaFe_{12}O_{19}$	59
4.4 Espectroscopia no Infravermelho à Temperatura Ambiente	61
4.5 Espectroscopia Raman à Temperatura Ambiente.....	74

4.6 Curvas de histerese para o sistema $Ba_2(Co_xMg_{1-x})_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) e $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (Zn_2Y)	82
Capítulo 5.....	86
Espectroscopia Raman na BaM no Regime de Altas e Baixas Temperaturas	86
5.1 Espectro de Fônons no Regime de Altas Temperaturas.....	86
5.2 Medidas de Espectroscopia Raman no Regime de Baixas Temperaturas na BaM.....	92
Capítulo 6.....	101
Espalhamento Raman em Hexaferritas tipo Y $Ba_2Me_2(Me=Mg, Zn)_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Baixa e Alta Temperaturas.....	101
6.1 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{19}$ no Regime de Baixas Temperaturas.....	101
6.2 Espectroscopia Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Altas Temperaturas.....	110
6.3 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Baixas Temperaturas.....	116
6.4 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Altas Temperaturas.....	120
Capítulo 7.....	125
Propriedades Elétricas da Mg_2Y	125
7.1 Análise em função da frequência para temperatura fixas.....	125
7.2 Análise com a temperatura para frequências fixas.....	137
Capítulo 8.....	141
Conclusão Geral e Perspectivas.....	141
Apêndice A.....	145
Espectroscopia no Infravermelho.....	145
Apêndice B.....	148
Espalhamento Raman.....	148
Apêndice C.....	155
Acoplamento Spin-fônon.....	155

Apêndice D	160
Difração de Raios- X e Método Rietveld	160
Apêndice E	164
Espectroscopia de Absorção de Raios -X (XAS)	164
Apêndice F	167
Espectroscopia de Impedância	167
Apêndice G	171
Artigos publicados e em fase de preparação referentes a tese	171
Referências.....	172

Lista de Figuras

Figura 2-1. Simetria de reversão temporal e inversão espacial em ferróicos. a) Ferroamagnetos. O momento magnético m classicamente pode ser entendido como um carga orbitando, a operação de simetria inversão espacial deixa m invariante enquanto a simetria de reversão temporal inverte o sentido da órbita. b) Ferroelétricos. O momento linear p é invariante sob reversão temporal enquanto que seu sentido é invertido sob inversão espacial. c) Multiferróicos, que são ao mesmo tempo ferroelétricos e ferromagnéticos não possuem nenhuma das simetrias em questão [22].-----5

Figura 2-2. Relação entre multiferróicos e materiais magnetoelétricos. Os materiais ferromagnéticos (ferroelétricos) são subconjuntos dos materiais polarizáveis magneticamente (eletricamente), assim como os materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos (paraelétricos e antiferroelétricos. A intersecção (parte marcada de vermelho) entre os materiais ferroelétricos e ferromagnéticos correspondem aos materiais multiferróicos. O círculo marcado de azul representa os materiais com acoplamento magnetoelétrico que podem, mas não necessariamente, aparecer em qualquer material que seja ao mesmo tempo magneticamente e eletricamente polarizável [22].-----6

Figura 2-3. Polarização induzida magneticamente. a) Polarização ΔP induzida magneticamente por um sistema composto de dois íons magnéticos e um íon ligante. b) Desenho representando uma estrutura de ordem antiferromagnética tipo E e a polarização induzida ΔP devido ao termo de magnostrição no RMnO_3 com estrutura ortorrômbica Pbnm [1].-----9

Figura 2-4. Ilustração das estruturas magnéticas espirais de um arranjo unidimensional de momentos magnéticos. Também são mostradas as direções das polarizações elétricas induzidas previstas pelo modelo corrente de spin para

cada estrutura magnética. Nota-se que para as estruturas “proper-screw”(b) e cônico longitudinal (d) a polarização não é prevista pelo modelo de corrente de spin.----- 10

Figura 2-5. Esquema das estruturas cristalinas das hexaferritas. A seção transversal (110) vistas de (a) Tipo M $(\text{Ba,Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$, (b) Tipo W $(\text{Ba,Sr})\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, (c) Tipo X $(\text{Ba,Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$, (d) Tipo Y $(\text{Ba,Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (e) Tipo Z $(\text{Ba,Sr})_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, e (f) Tipo U $(\text{Ba,Sr})_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$, sendo o eixo c vertical. Os angulos das ligações (Fe,Me) – O – (Fe,Me) estão envolvidos por elipses azuis, tais ângulos são fortemente afetados pela proporção de Ba em relação à Sr [39].----- 16

Figura 2-6. Estrutura cristalina da BaM.----- 18

Figura 2-7. Estrutura magnética proposta para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. (a) Estrutura Cristalina do $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. A estrutura magnética consiste de um empilhamento de blocos *L* (marrom) e blocos *S* (verde) tendo momentos magnéticos grandes e curtos, respectivamente.(b) Estrutura Ferrimagnética Colinear ($195 < T < 553$ K). (c) Estrutura magnética de spin (representados por setas) “proper-screw” ($50 < T < 195$ K), (d) Estrutura cônica longitudinal ($T < 50$ K) e (e) Estrutura cônica oblíqua, a qual aparece com a aplicação de um campo magnético de magnitude 30 mT.----- 22

Figura 2-8. *P* de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ como função de *B* em várias temperaturas [53].----- 23

Figura 2-9. Dependência de *P* com ângulo de rotação θ para $B=1\text{T}$. O esquema da configuração experimental é mostrado na inserção [53].----- 24

Figura 2-10. Dependência da constante dielétrica relativa (a) e da tangente de perda dielétrica (b) com o campo magnético para várias temperaturas do monocristal $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [1].----- 26

Figura 3-1. Fluxograma do processo de reação de estado sólido do composto $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$. (Me=Mg,Co e Zn).-----	29
Figura 3-2. Espectrômetro Nicolet FTIR modelo Nexus 470. -----	31
Figura 3-3. Dedo frio utilizado nas medidas Raman de baixa temperatura (a) e equipamento montado para a medida (b).-----	33
Figura 3-4. (a) Porta amostra utilizado nas medidas de impedância (b) Imagem do FRA modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. -----	36
Figura 4-1. Difratomogramas refinados das amostras de (a) Mg_2Y (b) Zn_2Y e (c) Co_2Y . -----	38
Figura 4-2. Comparativo dos padrões de difração de raios X para o sistema $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$.-----	42
Figura 4-3. Padrões de difração de raios X para o sistema $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ (a) $Ba_2(Mg_{0,8}Co_{0,2})_2Fe_{12}O_{22}$ (b) $Ba_2(Mg_{0,6}Co_{0,4})_2Fe_{12}O_{22}$ (c) $Ba_2(Mg_{0,4}Co_{0,6})_2Fe_{12}O_{22}$ e (d) $Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$.-----	43
Figura 4-4. Variação dos parâmetros de rede a e c do Mg_2Y com o teor de Cobalto.-----	48
Figura 4-5. Padrão de difração de Raios - X refinado da BaM. -----	49
Figura 4-6. Espectros XANES na banda K do ferro coletados à temperatura ambiente com FeO e Fe_2O_3 para o (a) $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (c) $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (e) $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ e (g) $BaFe_{12}O_{19}$. Espectros XANES ajustados por combinação linear com os espectros de referências FeO e Fe_2O_3 , do: (b) $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$, (d) $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$, (f) $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ e (h) $BaFe_{12}O_{19}$.-----	52
Figura 4-7. Espectros XANES na borda K do ferro coletados à temperatura ambiente com FeO e Fe_2O_3 para o (a) $Ba_2(Mg_{0,8}Co_{0,2})_2Fe_{12}O_{22}$, (c) $Ba_2(Mg_{0,6}Co_{0,4})_2Fe_{12}O_{22}$, (e) $Ba_2(Mg_{0,4}Co_{0,6})_2Fe_{12}O_{22}$ e (g) $Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$.	

Espectros XANES ajustados, por combinação linear com os espectros de referências FeO e Fe₂O₃, do: (b) Ba₂(Mg_{0,8}Co_{0,2})₂Fe₁₂O₂₂, (d) Ba₂(Mg_{0,6}Co_{0,4})₂Fe₁₂O₂₂, (f) Ba₂(Mg_{0,4}Co_{0,6})₂Fe₁₂O₂₂ e (h) Ba₂(Mg_{0,2}Co_{0,8})₂Fe₁₂O₂₂.

----- 53

Figura 4-8. Espectros XANES na borda K do cobalto coletados à temperatura ambiente para o Ba₂(Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1). ----- 54

Figura 4-9. Espectros XANES na borda K do cobalto coletados à temperatura ambiente com Co(OH)₂ e Co₂O₃ para o: (a) Ba₂(Mg_{0,8}Co_{0,2})₂Fe₁₂O₂₂, (c) Ba₂(Mg_{0,6}Co_{0,4})₂Fe₁₂O₂₂, (e) Ba₂(Mg_{0,4}Co_{0,6})₂Fe₁₂O₂₂ e (g) Ba₂(Mg_{0,2}Co_{0,8})₂Fe₁₂O₂₂.

Espectros XANES ajustados por combinação linear com os espectros de referências Co(OH)₂ e Co₂O₃ do: (b) Ba₂(Mg_{0,8}Co_{0,2})₂Fe₁₂O₂₂, (d) Ba₂(Mg_{0,6}Co_{0,4})₂Fe₁₂O₂₂, (f) Ba₂(Mg_{0,4}Co_{0,6})₂Fe₁₂O₂₂, (h) Ba₂(Mg_{0,2}Co_{0,8})₂Fe₁₂O₂₂ e (j) Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂.----- 56

Figura 4-10. Espectro XPS Fe_{2p} para o Co₂Y e Ba₂(Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8). ----- 57

Figura 4-11. Espectro XPS Co_{2p} para o Co₂Y (Ba₂Co₂Fe₁₂O₂₂) e Ba₂(Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂ (x = 0; 0,2; 0,4; 0,6 e 0,8).----- 58

Figura 4-12. Espectros de Reflectância coletados à temperatura ambiente do (a) Co₂Y (b) Mg₂Y e (c) Zn₂Y.----- 63

Figura 4-13. Comparação entre os espectros de reflectâncias das amostras Ba₂(Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1).----- 68

Figura 4-14. Espectros de Reflectância experimentais e ajustados à temperatura ambiente para amostras: (a) Ba₂(Mg_{0,8}Co_{0,2})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,2); (b) Ba₂(Mg_{0,6}Co_{0,4})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,4); Ba₂(Mg_{0,4}Co_{0,6})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,6) e Ba₂(Mg_{0,2}Co_{0,8})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,8). ----- 69

Figura 4-15. Espectro de Reflectância à temperatura ambiente da BaM-----	73
Figura 4-16. Espectros Raman Coletados à Temperatura Ambiente do (a) Mg ₂ Y (b) Zn ₂ Y e (c)Co ₂ Y.-----	75
Figura 4-17. Espectros Raman da hexaferrita tipo Y para Ba ₂ (Mg _{1-x} Cox)Fe ₁₂ O ₂₂ para x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1.-----	78
Figura 4-18. Variação do número de onda do Mg ₂ Y com o aumento de concentração do cobalto para (a) 702 cm ⁻¹ (b) 498 cm ⁻¹ (c) 133 cm ⁻¹ e (d) 95 cm ⁻¹ .-----	79
Figura 4-19. Dependência da intensidade integrada do (a) modo em 702 cm ⁻¹ e do (b) modo em 498cm ⁻¹ com o teor de cobalto na rede. As linhas vermelhas são guias para os olhos.-----	80
Figura 4-20. Espectro Raman da BaM coletado à temperatura ambiente. A inserção é um zoom da região de baixa frequência.-----	81
Figura 4-21. Curvas de histeres (a) do sistema (x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1) e (b) e do Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂ (Zn ₂ Y) coletadas à temperatura ambiente.-----	83
Figura 5-1. Espetros Raman da BaM para várias temperaturas, (a) no regime de baixos números de onda (b) no regime de altos números de onda.-----	87
Figura 5-2. Dependência dos números de onda com a temperatura de alguns modos Raman selecionados.-----	88
Figura 5-3. Dependência com a temperatura da (a) largura a meia altura do modo em 684 cm ⁻¹ (b) razão entre as intensidades dos modos em 340 cm ⁻¹ e 684 cm ⁻¹ . As linhas tracejadas são guias para os olhos enquanto que as pontilhadas indicam a transição ferrimagnética.-----	92
Figura 5-4. Evolução dos espectros da BaM com a temperatura.-----	93

Figura 5-5. Comportamento com a temperatura da posição dos modos em (a) 684 cm^{-1} (b) 720 cm^{-1} (c) 337 cm^{-1} e (d) 346 cm^{-1} . As linhas vermelhas são ajustes baseados no modelo de Balkanski.----- 94

Figura 5-6. Comportamento com a temperatura da posição dos modos em (a) 619 cm^{-1} (b) 469 cm^{-1} (c) 317 cm^{-1} e (d) 286 cm^{-1} . As curvas vermelhas representam o ajuste obtido pelo modelo de Balkanski para o processo de três fônons.----- 96

Figura 5-7. Comportamento da largura a meia altura com a temperatura dos modos indicados na figura. As linhas verticais pontilhadas indicam as temperaturas nas quais ocorrem anomalias. A curva vermelha corresponde ao melhor ajuste de acordo com o modelo de Balkanski para a largura do fônon (vide equação 5.2).----- 98

Figura 5-8. Comportamento das intensidades normalizadas dos modos indicados nas figuras. As linhas azuis tracejadas são guias para os olhos, enquanto as linhas pontilhadas verticais indicam a temperaturas nas quais ocorrem as anomalias.----- 100

Figura 6-1. Evolução com temperatura dos fônons do Mg_2Y : (a) baixa frequência e (b) e alta frequência. ----- 102

Figura 6-2. Dependência com a temperatura dos modos de frequência: (a) 701 cm^{-1} (b) 726 cm^{-1} e (c) 94 cm^{-1} para o Mg_2Y . ----- 103

Figura 6-3. Dependência com a temperatura das curvas de magnetização ZFC e FC observada para a Mg_2Y . A inserção é a curva de histerese da amostra coletada à temperatura ambiente . ----- 105

Figura 6-4. Curvas de histerese da Mg_2Y medidas em 250 K, 75 K e 25 K.---- 106

Figura 6-5. Dependência com a temperatura da largura a meia altura do modo em 94 cm^{-1} . As linhas tracejadas são guias para os olhos.-----	110
Figura 6-6. Evolução com a temperatura de alguns espectros Raman selecionados para o Mg_2Y .-----	111
Figura 6-7. Difratogramas da Mg_2Y para vários valores de temperatura.-----	111
Figura 6-8. (a) Comportamento com a temperatura da posição do modo em 94 cm^{-1} . Dependência com a temperatura das larguras a meia altura dos modos em (b) 94 cm^{-1} e (c) 702 cm^{-1} . As curvas vermelhas são apenas guias para os olhos.-----	114
Figura 6-9. Dependência com a temperatura das intensidades normalizadas dos modos em (a) 94 cm^{-1} e (b) 702 cm^{-1} . As linhas tracejadas são guias para os olhos.-----	116
Figura 6-10. Evolução com temperatura dos fônons da Zn_2Y : (a) baixa frequência (b) e alta frequência.-----	117
Figura 6-11. Dependência com a temperatura (a) da largura do modo em 190 cm^{-1} , (b) da largura do modo em 722 cm^{-1} e (c) da largura do modo em 490 cm^{-1} e (d) da posição do modo em 659 cm^{-1} do Zn_2Y . As linhas verticais contínuas indicam a temperatura na qual ocorre a anomalia, enquanto as curvas vermelhas são guias para os olhos.-----	118
Figura 6-12. Dependência com a temperatura das curvas de magnetização ZFC e FC observada para a Zn_2Y . As linhas verticais marcam as temperaturas onde há anomalias.-----	120
Figura 6-13. Evolução com temperatura dos fônons do Zn_2Y : (a) baixa frequência (b) e alta frequência.-----	121

Figura 6-14. Dependência com a temperatura dos modos de frequência: (a) 659 cm^{-1} , (b) 697 cm^{-1} e (c) 461 cm^{-1} para a Zn_2Y . As linhas vermelhas são guias para os olhos.-----122

Figura 6-15. Dependência com a temperatura da intensidade normalizada dos modos de frequência: (a) 130 cm^{-1} e (b) 360 cm^{-1} para o Zn_2Y . A linha tracejada indica a temperatura na qual a anomalia ocorre.-----124

Figura 7-1. Dependência com a frequência observada para a Mg_2Y da: (a) parte real da constante dielétrica, (b) parte real da condutividade, (c) parte imaginária da constante dielétrica e (d) tangente de perda para vários valores de temperatura. As curvas azuis expressam o modelo de Jonscher. -----127

Figura 7-2. Dependência com a frequência observada para a Mg_2Y da: (a) parte real da impedância (a inserção mostra $Z' \times f$ para baixa temperatura), (b) parte imaginária do módulo elétrico para vários valores de temperatura. -----129

Figura 7-3. Gráfico de bode da parte imaginária da impedância para altas temperaturas (a) e baixas temperaturas (b) (a inserção em (a) expressa $Z'' \times T$ no intervalo de 222 K a 117 K, enquanto que em (b) expressa $Z'' \times T$ para o intervalo de 117 K a 75 K). -----130

Figura 7-4. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural das frequências de relaxação obtidas de (a) $Z'' \times f$ e (b) $M'' \times f$.-----131

Figura 7-5. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade para a frequência de 10 Hz.-----132

Figura 7-6. Plano complexo de impedância observado para a Mg_2Y no intervalo de (a) 290 K a 271 K e (b) 266 K a 229 K. As setas indicam a diminuição de impedância com o aquecimento.-----134

Figura 7-7. Plano complexo de impedância observado para a Mg_2Y no intervalo de (a) 222 K a 177 K (a inserção é um zoom na região de alta frequência) e (b) 172 K a 122 K (a inserção superior é um zoom do gráfico na região de alta frequência, enquanto que a inserção inferior mostra o plano complexo para baixas temperaturas).-----	135
Figura 7-8. (a) Dependência com a temperatura da parte real da constante dielétrica (b) Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade ac (c) Dependência com a temperatura da tangente de perda e (d) Dependência com a temperatura da parte real da impedância para alguns valores de frequências observadas para a Mg_2Y .-----	139
Figura 7-9. Dependência com o recíproco da temperatura (para a qual Z' apresenta um pico) do logaritmo natural da frequência.-----	140
Figura A-1. Modos estiramento (a) Simétrico e (b) Anti-simétrico do dióxido de carbono.-----	146
Figura B-1. Representação esquemática do efeito Raman.-----	149
Figura B-2. Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Antistokes.-----	150
Figura B-3. (a) Espectro de um arco de mercúrio na região de 435,83 nm, b)Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por uma radiação de mercúrio com $k=22938cm^{-1}$, c) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser . (a) Espectro de um arco de mercúrio na região de 435,83 nm, b)Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por uma radiação de mercúrio com $k=22938cm^{-1}$, c) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de argônio com $\lambda=487,99$ nm, Em (a) e (b) temos os espectros publicados por Raman e Krishnan em 1929. -----	151

Figura D-1. Difração de Raios-X por planos atômicos. -----	161
Figura F-1. Circuito RC paralelo. -----	168
Figura F-2. Comportamento das partes real e imaginária da impedância com a frequência.-----	169

Lista de Tabelas

Tabela 2-1. Relação de compostos magnetoelétricos com suas respectivas estruturas espirais de spin [1].-----	12
Tabela 2-2. Os seis principais tipos de hexaferritas. -----	15
Tabela 4-1. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Mg_2Y . ----	39
Tabela 4-2. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Mg_2Y obtidos do refinamento. -----	39
Tabela 4-3. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Zn_2Y . -----	40
Tabela 4-4. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Zn_2Y obtidos do refinamento.-----	40
Tabela 4-5. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Co_2Y .-----	40
Tabela 4-6. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Co_2Y obtidos do refinamento.-----	41
Tabela 4-7. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $Ba_2(Mg_{0,8}Co_{0,2})_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,2$)-----	44
Tabela 4-8. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $Ba_2(Mg_{0,8}Co_{0,2})_2Fe_{12}O_{22}$ obtidos do refinamento. -----	44
Tabela 4-9. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $Ba_2(Mg_{0,6}Co_{0,4})_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,4$).-----	45
Tabela 4-10. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $Ba_2(Mg_{0,6}Co_{0,4})_2Fe_{12}O_{22}$ obtidos do refinamento.-----	45
Tabela 4-11. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $Ba_2(Mg_{0,4}Co_{0,6})_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,6$). -----	46

Tabela 4-12. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obtidos do refinamento.-----	46
Tabela 4-13. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$). -----	47
Tabela 4-14. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obtidos do refinamento.-----	47
Tabela 4-15. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para a BaM.----	49
Tabela 4-16. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária da BaM obtidos do refinamento.-----	50
Tabela 4-17. Contribuição dos sítios da Hexaferrita tipo Y para os modos vibracionais. -----	60
Tabela 4-18. Contribuição dos sítios cristalográficos da BaM para os modos vibracionais. -----	61
Tabela 4-19. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Co_2Y à temperatura ambiente. -----	65
Tabela 4-20. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Mg_2Y à temperatura ambiente.-----	66
Tabela 4-21. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Zn_2Y à temperatura ambiente. -----	66
Tabela 4-22. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(x=0,2)$ à temperatura ambiente.-----	70
Tabela 4-23. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}(x=0,4)$ à temperatura ambiente. -----	70

Tabela 4-24. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$) à temperatura ambiente. -----	71
Tabela 4-25. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$) à temperatura ambiente. -----	71
Tabela 4-26. Parâmetros de dispersão extraídos do melhor ajuste do espectro de Reflectância da BaM. -----	73
Tabela 4-27. Classificação dos principais modos raman observados para a Mg_2Y , Co_2Y e Zn_2Y ($\text{Me} = \text{Mg}, \text{Co}$ ou Zn).-----	77
Tabela 4-28. Classificação dos principais modos da BaM.-----	82
Tabela 4-29. Propriedades magnéticas do sistema $\text{Ba}_2(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0;$ $0,2;$ $0,4;$ $0,6;$ $0,8$ e 1) e $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) à temperatura ambiente. -----	84
Tabela F-1. Relação entre imitâncias. -----	170

Capítulo 1

Introdução Geral

Ultimamente, uma classe de materiais que vêm recebendo uma atenção especial devido a sua potencial aplicação em dispositivos eletrônicos são os chamados multiferróicos magnetoelétricos, os quais apresentam um acoplamento entre dipolos elétricos e magnéticos. Estudos têm demonstrado ser possível obter-se a ferroeletricidade a partir de um arranjo complexo de momentos magnéticos, sendo que os materiais com essa propriedade estão sendo chamados de ferroelétricos induzidos magneticamente [1].

Ferroelétricos induzidos magneticamente possuem um efeito magnetoelétrico gigante, ou seja, grandes mudanças na polarização elétrica com a aplicação de um campo magnético. Tal propriedade faz destes materiais fortes candidatos para a produção de novos dispositivos que utilizem o efeito magnetoelétrico, como por exemplo, memórias nas quais domínios ferroelétricos (magnéticos) são controladas por campo magnético (elétrico). Entretanto, na prática, a obtenção deste efeito magnetoelétrico é difícil, devido ao fato de ser necessário o uso de campos magnéticos relativamente altos ($> \sim 0,1$ T) e temperaturas extremamente baixas (da ordem de dezenas de Kelvin). Felizmente, observou-se efeitos magnetoelétricos à temperatura ambiente na hexaferrita tipo Z $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [2] e com baixos campos magnéticos ($\sim 0,01$ T) na tipo Y $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mg_2Y) [3,4], o que representa o primeiro passo em direção à aplicação tecnológica do efeito magnetoelétrico gigante [1]. Tendo em conta o potencial de aplicação tecnológica do efeito magnetoelétrico, é de grande relevância a investigação de tais materiais.

É sabido da literatura que em ferroelétricos induzidos magneticamente, as interações nas complexas estruturas de spins deformam a estrutura cristalina de spins provocando quebra da simetria de inversão espacial, possibilitando, o aparecimento de dipolos elétricos [5]. Levando em conta que a polarização surge de distorções da rede, o estudo do acoplamento entre graus de liberdade de spin e da rede cristalina, sendo o acoplamento spin-fônon um caso especial, torna-se bastante relevante para compreensão de sistemas em que propriedades elétricas e magnéticas se acoplam. Nesse contexto uma técnica ideal para estudar tais sistemas é a espectroscopia Raman, uma vez que esta é sensível às distorções estruturais em decorrência de mudanças de ordenamento de spins. Esta investigação tem sido feita amplamente em perovskitas ortorrômbricas (BiFeO_3 , GdMnO_3 , EuMnO_3 , YMnO_3 e TbMnO_3) [6–10], entretanto, para hexaferritas, tais estudos são escassos. Neste cenário, esta tese tem como propósito contribuir para a compreensão das propriedades vibracionais e magnetoelétricas da Mg_2Y , via espectroscopia Raman, investigando de que forma o acoplamento spin-rede se relaciona com a magnetoelétricidade deste material. Além disso, também discutimos as propriedades dielétricas da Mg_2Y a fim de investigar possíveis correlações entre a constante dielétrica e efeitos de ordenamento magnético bem como os mecanismos de condução na amostra.

Adicionalmente, tendo em vista que o acoplamento spin-fônon foi observado em uma gama de materiais magnéticos [6,7,11–20] e considerando que as hexaferritas são materiais ferrimagnéticos, investigamos as hexaferritas tipo M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM) e tipo Y $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) via espectroscopia Raman através de suas transições magnéticas a fim de observar o referido acoplamento. Tal análise objetiva contribuir com a literatura acerca de tal assunto, uma vez que estudos de espectroscopia Raman em hexaferritas são raros. Por fim, ainda fizemos uma análise das propriedades estruturais e

vibracionais à temperatura ambiente da série $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) com a finalidade precípua de investigar a influência da substituição de Mg por Co nessas propriedades.

Esta tese é assim organizada: no capítulo 2, falamos sucintamente sobre a classe de materiais hexaferritas bem como os mecanismos responsáveis pela magnetoeletricidade nestas. No capítulo 3, discutimos a síntese das amostras $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{Me}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ e Co^{2+}), $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e a metodologia empregada nas medidas experimentais. No capítulo 4, tem-se a discussão dos resultados obtidos das medidas de difração e absorção de raios X, do XPS, das curvas de histerese e dos espectros de fônons à temperatura ambiente das amostras; no capítulo 5, trazemos à tona o estudo dos espectros Raman no regime de altas e baixas temperaturas na BaM; no capítulo 6, apresentamos a análise das medidas de espectroscopia Raman com temperatura para as amostras Mg_2Y e Zn_2Y com o auxílio de medidas magnéticas e de difração de raios X complementares. No capítulo 7 discutimos as propriedades elétricas da Mg_2Y e finalmente, no capítulo 8, a conclusão geral do trabalho e as perspectivas.

Capítulo 2

Magnetoelasticidade em Hexaferritas

Neste capítulo discute-se sucintamente a respeito de materiais multiferróicos e magnetoelétricos. Além disso, aborda-se os mecanismos responsáveis pela magnetoelasticidade em hexaferritas.

2.1 Materiais Multiferróicos e Magnetoelétricos

O termo multiferróico surgiu em 1994, sendo sugerido por H. Schmid [21], o qual definiu materiais multiferróicos como aqueles que apresentavam na mesma fase a coexistência de duas ou mais propriedades ferróicas, a saber, ferroelasticidade (antiferroelasticidade), ferromagnetismo (antiferromagnetismo), ferroelasticidade, ferrotoroidicidade e ferrimagnetismo. A ferroelasticidade é caracterizada pela existência de uma polarização elétrica espontânea no material, a qual pode ser reorientada por um campo elétrico, sendo que esta, classicamente, somente pode existir em materiais que não possuam centro de inversão espacial e que sejam simétricos com relação à reversão temporal [22]. A antiferroelasticidade é caracterizada por momento elétricos que se orientam de maneira que se cancelam mutuamente dentro da célula unitária implicando em uma polarização elétrica resultante nula.

Os materiais que apresentam ferromagnetismo possuem uma magnetização espontânea a qual pode ser reorientada pela aplicação de um campo magnético, sendo que tal propriedade é simétrica com relação à inversão espacial, possuindo quebra de reversão temporal. Materiais antiferromagnéticos apresentam momentos magnéticos dispostos antiparalelamente de forma a se cancelarem mutuamente no interior de cada célula unitária, tendo como resultado uma magnetização espontânea nula. Materiais ferroelásticos

apresentam uma deformação espontânea e estável que pode ser reorientada historicamente por um tensão mecânica. Quanto à ferrotoroidicidade, esta é uma propriedade de materiais que apresentam um arranjo ordenado de vórtices magnéticos os quais são estáveis e espontâneos.

Materiais ferrimagnéticos assim como os antiferromagnéticos apresentam um ordenamento de momentos magnéticos antiparalelos, entretanto para estes a magnetização líquida não é nula devido à diferença na magnitude dos momentos magnéticos em cada sub-rede magnética. O fato de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos terem, respectivamente, quebradas as simetrias de inversão espacial e de inversão temporal faz com que materiais multiferróicos não possuam as mencionadas simetrias, como mostra a Figura 2-1. Devido as suas interessantes propriedades físicas o estudo de multiferróicos faz-se importante, pois os mesmos são candidatos promissores para aplicações como: controle de carga por campos magnéticos aplicados e spins submetidos à tensões elétricas, transdutores, sensores de campo magnético e na indústria de armazenamento de informações [22–24].

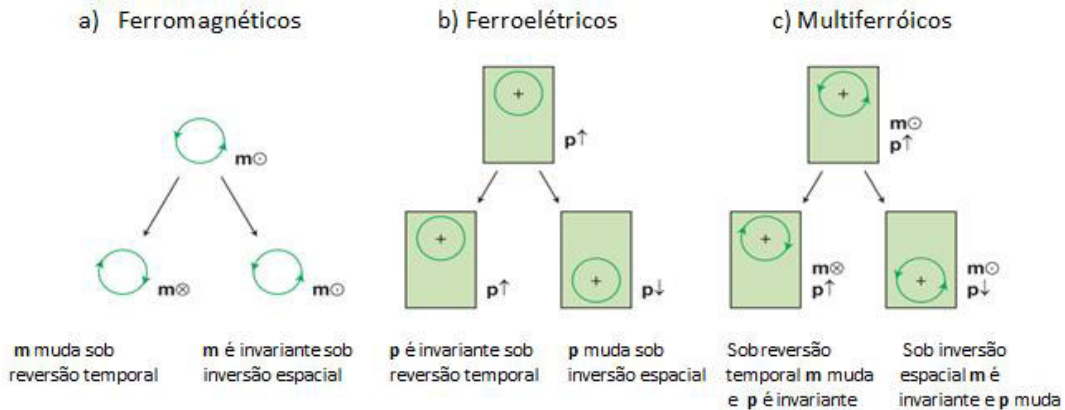


Figura 2-1. Simetria de reversão temporal e inversão espacial em ferrícos. a) Ferroamagenetos. O momento magnético m classicamente pode ser entendido como um carga orbitando, a operação de simetria inversão espacial deixa m invariante enquanto a simetria de reversão temporal inverte o sentido da órbita. b) Ferroelétricos. O momento linear p é invariante sob reversão temporal enquanto que seu sentido é invertido sob inversão espacial. c) Multiferróicos, que são ao mesmo tempo ferroelétricos e ferromagnéticos não possuem nenhuma das simetrias em questão [22].

No que tange à magnetoelétricidade, este é um fenômeno independente caracterizado pelo acoplamento de quaisquer parâmetros de ordem de natureza magnética e elétrica [22]. Sendo que tal acoplamento pode ocorrer de forma direta entre os dois parâmetros ou indireta, através de uma deformação. Por essa definição vemos que um material magnetoelétrico não é necessariamente multiferróico. Um exemplo disso é que um paramagneto ferroelétrico pode ser magnetoelétrico (vide Figura 2-2).

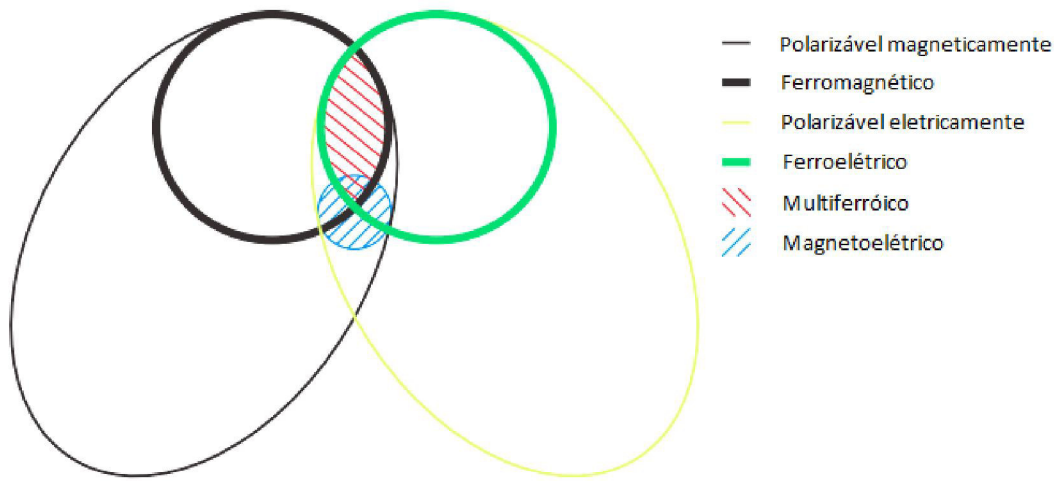


Figura 2-2. Relação entre multiferróicos e materiais magnetoelétricos. Os materiais ferromagnéticos (ferroelétricos) são subconjuntos dos materiais polarizáveis magneticamente (eletricamente), assim como os materiais paramagnéticos e antiferromagnéticos (paraelétricos e antiferroelétricos). A interseção (parte marcada de vermelho) entre os materiais ferroelétricos e ferromagnéticos correspondem aos materiais multiferróicos. O círculo marcado de azul representa os materiais com acoplamento magnetoelétrico que podem, mas não necessariamente, aparecer em qualquer material que seja ao mesmo tempo magneticamente e eletricamente polarizável [22].

Em materiais cristalinos, o efeito magnetoelétrico pode ser descrito em termos de teoria de Landau. De acordo com esta teoria, a energia livre de Helmholtz F do sistema pode ser expandida em termos dos campos magnético H_i e elétrico E_i (onde i representa a i -ésima componente) como [25] :

$$F(\vec{E}, \vec{H}) = F_0 - P_i^S E_i - M_i^S H_i - \frac{1}{2} \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 \mu_{ij} H_i H_j - \alpha_{ij} E_i H_j - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \quad (2.1)$$

onde P^s e M^s representam a polarização e magnetização espontâneas, respectivamente. ϵ_0 e μ_0 são as permissividade e permeabilidade do vácuo, respectivamente. ϵ_{ij} e μ_{ij} são tensores de 2ª ordem que representam as permissividade elétrica e permeabilidade magnética do cristal. O quarto termo da equação (2.1) descreve a resposta elétrica do material a um campo elétrico representa o efeito magnetoelétrico linear que consiste na indução de polarização elétrica por campo magnético ou de magnetização por campo elétrico, sendo α_{ij} a constante de acoplamento magnetoelétrico. Os efeitos magnetoelétricos de mais alta ordem são descritos pelos tensores de terceira ordem β_{ijk} e γ_{ijk} . Derivando-se a energia livre de Helmholtz em relação aos campos elétrico e magnético, obtêm-se a polarização P e a magnetização M as quais são dadas, respectivamente, por [25]:

$$P_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial E_i} = P_i^s + \epsilon_0 \epsilon_{ij} E_j + \alpha_{ij} H_j + \frac{1}{2} \beta_{ijk} H_j H_k + \gamma_{ijk} H_i E_j - \dots \quad (2.2)$$

$$M_i(\vec{E}, \vec{H}) = -\frac{\partial F}{\partial H_i} = M_i^s + \mu_0 \mu_{ij} H_j + \alpha_{ij} E_i + \beta_{ijk} E_i H_j + \frac{1}{2} \gamma_{ijk} E_j E_k - \dots \quad (2.3)$$

A intensidade da resposta magnetoelétrica em um cristal pode ser mensurada através da relação:

$$\alpha_{ij}^2 < \epsilon_{ii} \mu_{jj} \quad (2.4)$$

Uma inspeção da equação (2.4) nos revela que materiais multiferróicos que apresentam coexistência de ferroeletricidade e ferromagnetismo são propícios a terem forte acoplamento, visto que geralmente ferroelétricos e ferromagnéticos apresentam altas permissividades elétricas e permeabilidades magnéticas, respectivamente.

2.2 Mecanismos de Ferroeletricidade em Ferroelétricos Induzidos Magneticamente.

No que diz respeito à polarização ferroelétrica em ferroelétricos induzidos magneticamente, esta se origina a partir de três principais mecanismos: magnetostricção, mecanismo de fluxo de spin e mecanismo de hibridização d-p dependente de spin [1,23,26]. Consideremos um sistema composto de dois íons magnéticos em \mathbf{r} e $\mathbf{r}+\mathbf{e}$ conectados por um íon ligante em $\mathbf{r} + \mathbf{e}/2$, como demonstrado na Figura 2-3a. Deste sistema, surge uma polarização elétrica $\Delta P_{\mathbf{r}+\mathbf{e}/2}$, a qual é dada por:

$$\Delta P_{\mathbf{r}+\frac{\mathbf{e}}{2}} = P^{ms}(\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+\mathbf{e}})\mathbf{e} + P^{sp}\mathbf{e} \times (\mathbf{S}_r \times \mathbf{S}_{r+\mathbf{e}}) + P^{orb}[(\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_r)\mathbf{S}_r - (\mathbf{e} \cdot \mathbf{S}_{r+\mathbf{e}})\mathbf{S}_{r+\mathbf{e}}]; \quad (2.5)$$

onde \mathbf{S}_r e $\mathbf{S}_{r+\mathbf{e}}$ representam os momentos magnéticos de spin nos sítios \mathbf{r} e $\mathbf{r}+\mathbf{e}$, respectivamente, e \mathbf{e} é um vetor unitário que conecta os dois sítios \mathbf{r} e $\mathbf{r}+\mathbf{e}$. O primeiro termo, da equação (2.5), está associado à magnetostricção ou “exchange striction”. Neste mecanismo, a interação simétrica $\mathbf{S}_r \cdot \mathbf{S}_{r+\mathbf{e}}$ induz mudanças nas ligações gerando deformações na estrutura cristalina. Como consequência a polarização local é alinhada uniformemente, fazendo com que apareça a ferroeletricidade. Convém destacar que nesse mecanismo a causa da ferroeletricidade não tem qualquer relação com configurações de spin não colineares e não depende da interação spin-órbita. O mecanismo da magnetostricção foi recentemente empregado para explicar o efeito da magnetoeletricidade em sistemas ortorrômbicos RMnO_3 (R=Ho e Tm) com ordenamento antiferromagnética tipo – E [27–29] (vide Figura 2-3).

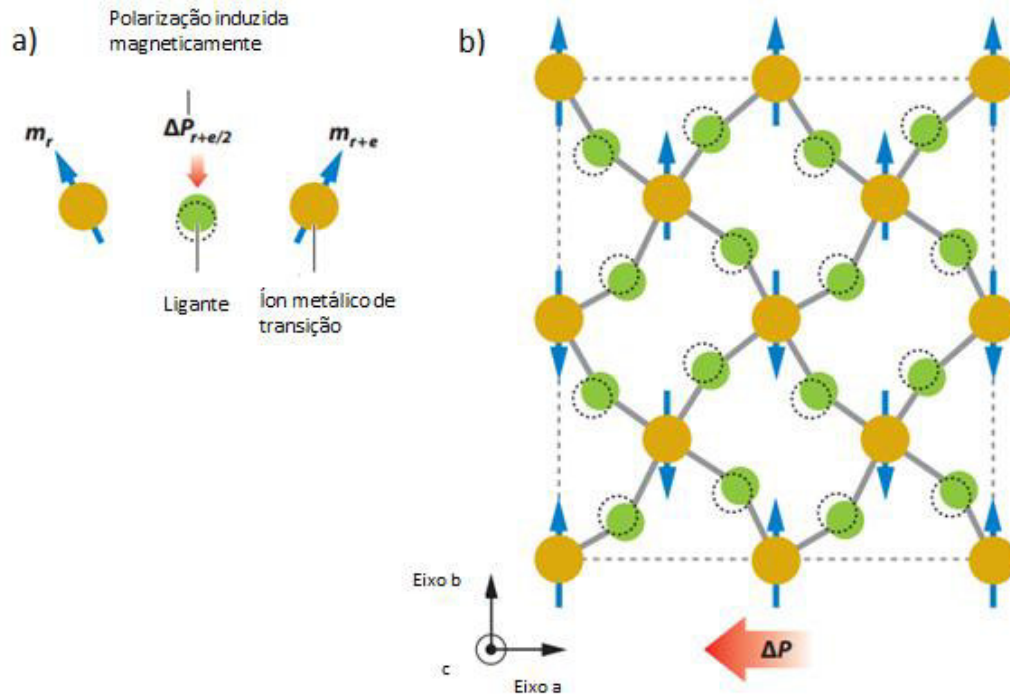


Figura 2-3. Polarização induzida magneticamente. a) Polarização ΔP induzida magneticamente por um sistema composto de dois íons magnéticos e um íon ligante. b) Desenho representando uma estrutura de ordem antiferromagnética tipo E e a polarização induzida ΔP devido ao termo de magnostrição no RMnO_3 com estrutura ortorrômbica Pbnm [1].

O segundo termo da equação (2.5) é devido ao mecanismo corrente de spin ou interação Dzyaloshinskii-Moriya (DM) inversa, no qual a polarização é atribuída às estruturas magnéticas não colineares. Este mecanismo foi proposto por Katsura et al [30], os quais propuseram que a corrente de spin induzida pelo acoplamento de spins não colineares em um ângulo θ ($\neq 0, \pi$) eram capazes de gerar uma polarização elétrica. Nos casos em que há a interação elétron-rede, este mecanismo pode ser entendido como um efeito inverso da interação DM antissimétrica [31,32], na qual há um deslocamento do íon ligante, provocado pelos dois momentos magnéticos acoplados não colineares. De acordo com a forma como são arranjados os spins, as estruturas magnéticas podem ser: cicloidais, “proper-screw”, cônica transversa ou longitudinal (vide Figura 2-4).

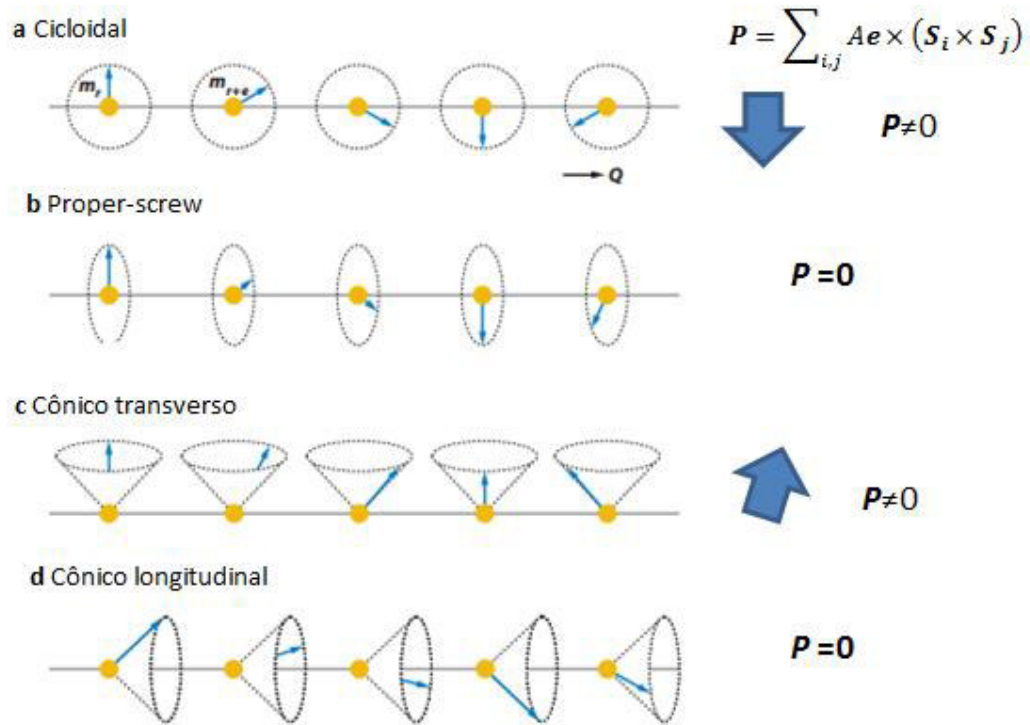


Figura 2-4. Ilustração das estruturas magnéticas espirais de um arranjo unidimensional de momentos magnéticos. Também são mostradas as direções das polarizações elétricas induzidas previstas pelo modelo corrente de spin para cada estrutura magnética. Nota-se que para as estruturas “proper-screw”(b) e cônico longitudinal (d) a polarização não é prevista pelo modelo de corrente de spin.

No ordenamento magnético do tipo cicloidal, os spins se arranjam de forma espiral de tal maneira que seu eixo de rotação é perpendicular ao vetor de modulação magnética \mathbf{Q} . No caso do ordenamento “proper-screw”, o eixo de rotação dos spins é paralelo a \mathbf{Q} . No que diz respeito aos ordenamentos magnéticos cônicos transversos e longitudinais, estes consistem na precessão de spins em torno de eixos que são transversais e longitudinais em relação ao vetor de modulação magnética \mathbf{Q} , respectivamente. A Tabela 2-1 relaciona alguns compostos magnetoelétricos com suas respectivas estruturas espirais de spin. Sabendo que $\mathbf{S}_r \times \mathbf{S}_{r+e}$ corresponde a um vetor paralelo ao eixo de precessão dos spins e que $\mathbf{e} = \frac{\mathbf{Q}}{|\mathbf{Q}|}$, do segundo termo da equação (2.5), vemos que somente as estruturas cicloidais e cônicas transversais induzem polarização elétrica pelo

mecanismo de corrente de spin. Para as estruturas “proper-screw” e cônica longitudinal tem-se $\mathbf{S}_r \times \mathbf{S}_{r+e} // \mathbf{e}$, o que implica numa polarização nula, como podemos ver da Figura 2-4. O mecanismo de spin corrente explica de forma satisfatória a magnetoeletricidade no TbMnO_3 [1] e nas hexaferritas tipo Z $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [2] e tipo Y $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ [4].

Tabela 2-1. Relação de compostos magnetoelétricos com suas respectivas estruturas espirais de spin [1].

Composto	Estrutura Cristalina ^a	Íon magnético	Estrutura de spin proposta ^b	Intervalo de Temperatura (K)	P máximo ($\mu\text{C}/\text{m}^2$)
Cr_2BeO_4	O (<i>mmm</i>) (olivina)	Cr^{3+} $S=3/2$	Cicloidal	≤ 28	$\sim 3^c$
ZnCr_2Se_4	C (<i>m3m</i>) (espinel)	Cr^{3+} $S=3/2$	Tipo parafuso (screw) em $B=0$ Cônica-T para $B>0$	≤ 20	~ 20
RMnO_3 (R=Tb, etc.)	O (<i>mmm</i>) (perovskita)	Mn^{3+} $S=2$	Cicloidal	≤ 28	$< \sim 2000$
$\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_8$	O (<i>mmm</i>)	Ni^{2+} $S=1$	Cicloidal	3,9 – 6,3	~ 100
$(\text{Ba, Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	R ($\bar{3}m$) (hexaferrita)	Fe^{3+} $S=5/2$	Tipo parafuso (screw), cônica-L em $B=0$ Cônica-T para $B>0$	≤ 110	~ 150
CuFeO_2	R ($\bar{3}m$) (delafossita)	Fe^{3+} $S=5/2$	Colinear em $B=0$ Tipo parafuso (screw) em $B>0$	≤ 11	~ 300
CoCr_2O_4	C (<i>m3m</i>) (espinel)	$\text{Co}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$ $S=3/2,$ $S=3/2$	Cônica-T	≤ 26	~ 2
MnWO_4	M (<i>2/m</i>) (walamita)	Mn^{2+} $S=5/2$	Cicloidal	7 – 12,5	~ 60
$\text{RbFe}(\text{MoO}_4)_2$	R ($\bar{3}m$)	Fe^{3+} $S=5/2$	Tipo parafuso (screw)	$\leq 3,8$	~ 5
LiCu_2O_2	O (<i>mmm</i>)	Cu^{2+} $S=1/2$	Cicloidal	≤ 23	~ 8
LiCuVO_4	O (<i>mmm</i>)	Cu^{2+} $S=1/2$	Cicloidal	$\leq 2,4$	~ 40
CuO	M (<i>2/m</i>)	Cu^{2+} $S=1/2$	Cicloidal + Tipo parafuso (screw)	212 -230	~ 150
ACrO_2 (A= Ag, Cu)	R ($\bar{3}m$) (delafossita)	Cr^{3+} $S=3/2$	Tipo parafuso (screw)	≤ 24	~ 150
FeVO_4	Tri ($\bar{1}$)	Fe^{3+} $S=5/2$	Cicloidal	≤ 16	$\sim 10^c$
CuCl_2	M (<i>2/m</i>) (CdI_2 distorcido)	Cu^{2+} $S=5/2$	Cicloidal	≤ 24	~ 30
$\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$	H (<i>6/mmm</i>) (hexaferrita)	Fe^{3+} $S=5/2$	Cônica - T + cônica-L	≤ 400	$\sim 30^c$
$\text{Ba}(\text{Fe,Sc,Mg})\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$	R ($\bar{3}m$) (hexaferrita)	Fe^{3+} $S=5/2$	Tipo parafuso (screw) em $B=0$ Cônica-T para $B>0$)	≤ 30	~ 20

^a Tri, triclínica; M, monoclínica; O, ortorrômbica; R, romboédrica; H, hexagonal; C, cúbica. ^b Cônica - L, cônica longitudinal; Cônica - T, cônica transversal. ^c Amostra policristalina.

O terceiro termo da equação (2.5), chamado de hibridização d-p dependente de spin, é atribuído à variação da hibridização d-p do metal-ligante, mediada pela interação spin-órbita. Contrariamente aos mecanismos de magnetostricção e de corrente de spin, cuja ferroeletricidade é possibilitada pela interação de spins vizinhos, no mecanismo de hibridização d-p a indução de dipolo elétrico local ocorre a partir de um único spin acoplado a um íon ligante. Este mecanismo consiste na modulação da ligação polar $e/2$, que conecta o spin no sítio r (ou $r+e$) ao ligante no sítio $r+e/2$, pela variação da hibridização d-p devido à direção do momento de spin via acoplamento spin-órbita. Como consequência, um dipolo elétrico local é produzido ao longo da direção da ligação. Quando a soma desses dipolos locais ao longo de toda a estrutura cristalina é não nula, uma polarização macroscópica é induzida. Isso explica o fato desse mecanismo ser fonte de ferroeletricidade em cristais de baixa simetria e com ordenamento de spins não colineares.

O mecanismo de corrente de spin (o qual corresponde ao segundo termo da equação (2.5)) produz uma polarização finita em sistemas com ordenamentos magnéticos cicloidais, entretanto em ordenamentos magnéticos tipo “proper-screw” a polarização da rede é anulada. De forma contrária o mecanismo da hibridização d-p implica numa polarização finita em alguns cristais com um ordenamento tipo “proper-screw” se estes possuem baixas simetrias cristalográficas, tais como triclínica e monoclínica [33]. Ferroelétricos induzidos magneticamente com estruturas delafossita, tais como, CuFeO_2 [34,35] e CuCrO_2 [36,37], podem ser bem explicados através deste mecanismo.

Como vemos, tanto nos mecanismos de corrente de spin como na hibridização d-p dependente de spin, a polarização elétrica é fortemente acoplada a ordenamentos magnéticos espirais não colineares de spin, podendo ter sua intensidade e sentido modificados com a variação de tais estruturas

magnéticas. Entretanto, este acoplamento, que caracteriza os ferroelétricos induzidos magneticamente tende, geralmente, a ocorrer em temperaturas muito baixas ($\sim 40\text{K}$) (vide Tabela 2-1), haja visto que ordenamentos magnéticos espirais, frequentemente, são oriundos da existência de interações magnéticas competitivas que reduzem a temperatura de ordenamento de uma fase colinear [38]. Este fato, tem se mostrado como um entrave para o uso de ferroelétricos induzidos magneticamente para o desenvolvimento de novos dispositivos, sendo que a obtenção deste efeito a temperatura ambiente se apresenta como um desafio nesse campo de pesquisa. Entretanto essa realidade está começando a mudar, pois, recentemente, tem-se vislumbrado a possibilidade de se obter a ferroeletricidade induzida por estruturas magnéticas espirais em sistemas de hexaferritas tipo Y em temperaturas acima da ambiente [1].

2.3 Hexaferritas Magnetoelétricas

O termo ferrita é atribuído a óxidos magnéticos que contêm ferro como componente metálico majoritário, que abrange uma infinidade de materiais com várias estruturas, como por exemplo, do tipo espinel e granada. Dentre estas, o grupo de ferritas com estruturas hexagonais, conhecidas na literatura por hexaferritas, vêm se destacando em aplicações para magnetos permanentes e dispositivos de micro-ondas [1]. Tais estruturas hexaferritas, que foram descobertas na década de 1950 [39], podem ser descritas como um empilhamento de uma sequência de três blocos básicos na direção [001]: S ($\text{Me}_2^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$; bloco espinélico), onde Me representa um íon divalente, como Fe^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , etc., R $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_6\text{O}_{11}]^{2-}$, e T $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}]$. As hexaferritas são classificadas em seis tipos, como mostra a Tabela 2-2, dependendo de sua fórmula química e da sequência de empilhamento, os quais são: tipo M $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}]$, tipo W $[(\text{Ba},\text{Sr})\text{Me}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}]$, tipo X $[(\text{Ba},\text{Sr})_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}]$, tipo Y

$[(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}]$, tipo Z $[(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}]$, e tipo U $[(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}]$.

A estrutura cristalina de cada uma delas é mostrada na Figura 2-5.

Tabela 2-2. Os seis principais tipos de hexaferritas.

Tipo	Fórmula Química	Sequência de Empilhamento	Parâmetro de rede c (Å)	Grupo Espacial
M	$(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}$	RSR*S*	~23	P63/mmc
W	$(Ba,Sr)Me_2Fe_{16}O_{27}$	RS2 R*S2*	~33	P63/mmc
Y	$(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$	TST'S'T"S"	~43	$R\bar{3}m$
Z	$(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}$	RSTSR*S*T*S*	~52	P63/mmc
X	$(Ba,Sr)2Me_2Fe_{28}O_{46}$	$(RSR*S2^*)_3$	~84	$R\bar{3}m$
U	$(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}$	$(RSR*S*TS^*)_3$	~113	$R\bar{3}m$

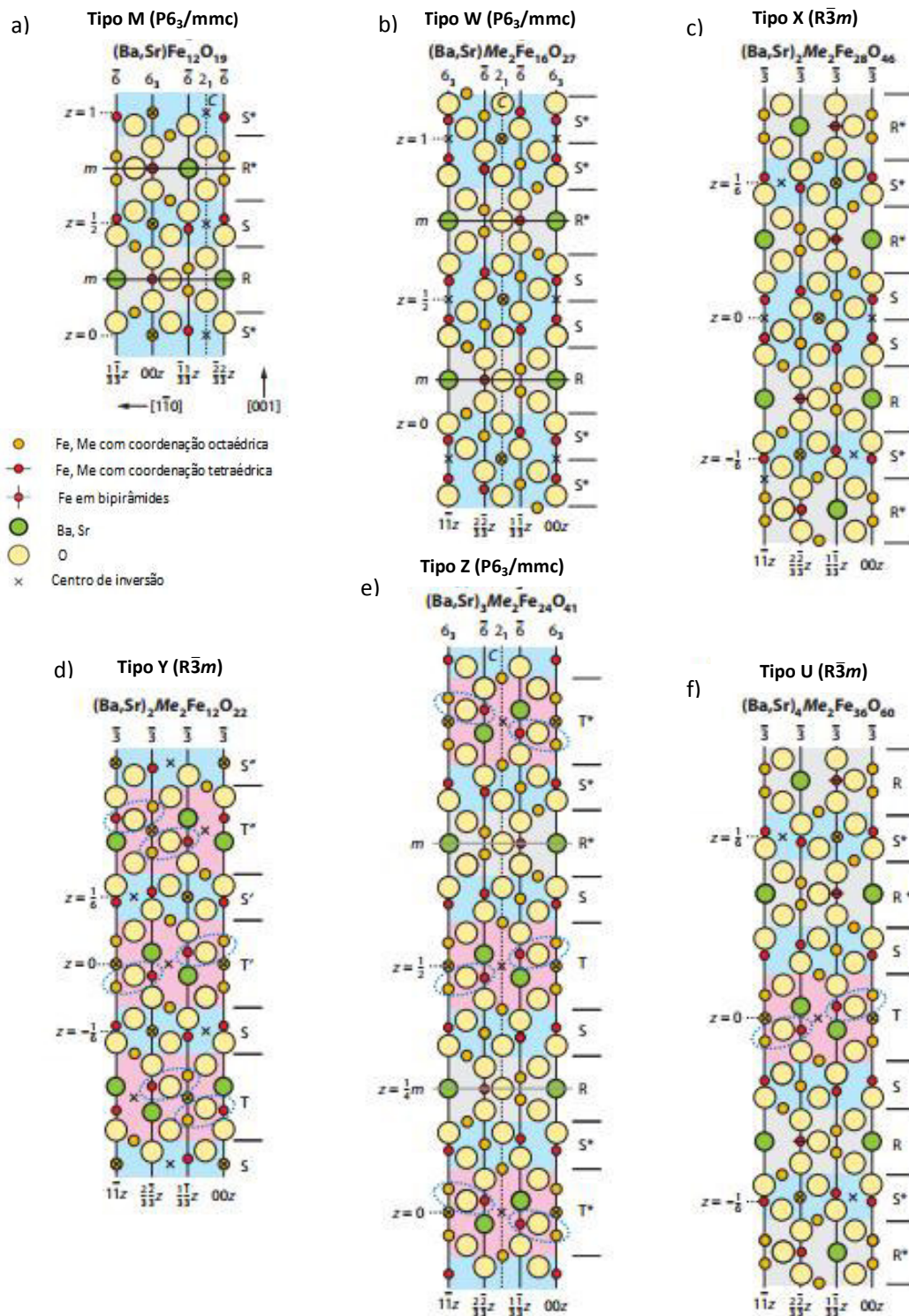


Figura 2-5. Esquema das estruturas cristalinas das hexaferritas. A seção transversal (110) vistas de (a) Tipo M $(Ba,Sr)Fe_{12}O_{19}$, (b) Tipo W $(Ba,Sr)Me_2Fe_{16}O_{27}$, (c) Tipo X $(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{28}O_{46}$, (d) Tipo Y $(Ba,Sr)_2Me_2Fe_{12}O_{22}$, (e) Tipo Z $(Ba,Sr)_3Me_2Fe_{24}O_{41}$, e (f) Tipo U $(Ba,Sr)_4Me_2Fe_{36}O_{60}$, sendo o eixo c vertical. Os ângulos das ligações (Fe,Me) - O - (Fe,Me) estão envolvidos por elipses azuis, tais ângulos são fortemente afetados pela proporção de Ba em relação à Sr [39].

A hexaferrita mais conhecida é a tipo M, com fórmula química $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, também conhecida na literatura como BaM. Sua estrutura pode ser construída a partir de uma sequência de empilhamentos de blocos R e S, descrito por RSR^*S^* , onde o asterisco indica que o bloco correspondente sofreu uma rotação de 180° em torno do eixo c (vide Figura 2-5a) [1,40]. Sua estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $P6_3/mmc$ com 64 átomos na célula unitária. Os íons de Fe^{3+} , com o momento magnético de spin igual a $5/2$, são os responsáveis pelo ferrimagnetismo na BaM. Estes se distribuem em três sítios octaédrais diferentes, em um tetraedral e em outro piramidal (vide Figura 2-6) [40]. Os momentos magnéticos estão ao longo do eixo c, sendo a BaM uma hexaferrita axial. A BaM ainda possui uma alta temperatura de Curie (723 K) [39] na qual transita de uma estrutura ferrimagnética para paramagnética. Devido a sua alta coercividade a BaM é bastante aplicada em ímãs permanentes representando cerca de 90% do mercado, e sua alta resistividade elétrica a torna adequada em aplicações de dispositivos de micro-ondas [39].

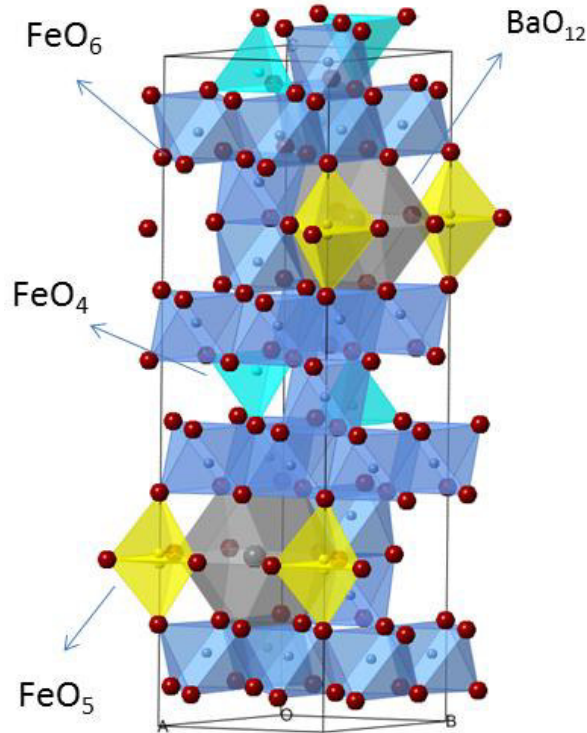


Figura 2-6. Estrutura cristalina da BaM.

Apesar de ser bastante estudada na literatura, algumas questões no que concerne às propriedades magnéticas da BaM permanecem em aberto. Uma delas diz respeito à sua suposta propriedade multiferróica, sugerida por Tan e Chen [41], uma vez que eles mediram histereses magnética e ferroelétrica à temperatura ambiente na BaM. Enquanto Wang e Xiang [42], através de cálculos de primeiros princípios, sugeriram a BaM, como um novo tipo de multiferróico, caracterizado pela coexistência de antiferroeletricidade e ferrimagnetismo. Neste contexto, a elucidação da natureza multiferróica do $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ é necessária. Outra questão é a existência de transições magnéticas adicionais na fase ferrimagnética da BaM. Nguyen et al. [43], através de estudos de espalhamento Raman em ondas de spins, observaram anomalias nas frequências dos magnóns abaixo de 200 K e 80 K. Corroborando com este trabalho, Chen et al. [44] observaram um acoplamento spin-fônon abaixo de 80

K. Em ambos os trabalhos, os autores sugerem transições de ordenamentos de spins como origem das anomalias observadas em torno das temperaturas de 200 K e 80 K. A comprovação da existência e da identificação de tais transições, ainda permanecem em aberto até o presente momento, sendo necessária uma investigação por medidas de difração de nêutrons à baixas temperaturas para resolver essa questão.

No que diz respeito à hexaferrita tipo Y, sua estrutura cristalina é constituída por um empilhamento de blocos S e T, os quais se alternam ao longo do eixo c, descrito por TST'S'T'S", sendo que o apóstrofo significa que o bloco correspondente sofreu uma rotação de 120° em torno do eixo hexagonal. As características estruturais da hexaferrita tipo Y foram discutidas pela primeira vez por Kohn e Eckart [45], os quais analisaram os compostos $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me= Zn, Fe, Co, Mg, Mn). Estes concluíram que tais compostos pertencem ao grupo espacial $R\bar{3}m$ com o parâmetro de rede $c \approx 43,6 \text{ \AA}$, incluindo 18 camadas de oxigênio, podendo estas ser divididas em 03 partes, com cada parte sendo formada por seis camadas de oxigênio (O_4 - O_4 - O_4 - BaO_3 - BaO_3 - O_4).

Como já dito, a hexaferrita tipo Y é constituída por blocos S e T. O bloco S, o qual é o bloco espinélio, é composto por uma dupla camada de oxigênio (O_4 - O_4) com composição $Me_2Fe_4O_8$. Nesse há dois tetraedros e quatro octaedros, nos quais existem interstícios entre as camadas de oxigênio, onde se encontram os átomos metálicos. Com relação ao bloco T, este é formado por quatro camadas de oxigênio (O_4 - BaO_3 - BaO_3 - O_4) com composição $Ba_2Fe_8O_{14}$. A composição química e a estrutura interna dos blocos S e T são independentes da estequiometria de um composto individual, o que faz com que eles sejam considerados como unidades rígidas [46]. No que tange as propriedades magnéticas, em 1957, E.W. Gorter [47] sugeriu a existência de um ordenamento ferrimagnético colinear de spin. Mais tarde, em 1986, Momozawa et al [48]

mostraram que a estrutura magnética do $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ é helicoidal abaixo de 195 K a campo magnético nulo com vetor de propagação $k_0 \parallel [001]$ e colinear para altas temperaturas.

Taniguchi et al. [3], em 2008, sugeriram um caráter magnetoelétrico para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, pois, através de seus estudos, concluíram que a reversão da magnetização com o uso de campos magnéticos fracos $\sim 0,02\text{T}$ implica numa concomitante reversão da polarização ferroelétrica. Os autores atribuíram este efeito ao acoplamento entre as paredes de domínio ferrimagnéticas e ferroelétricas. Mais recentemente, em 2010, Ishiwata et al [49], através de estudo de difração de nêutrons, concluíram que existe um estado ordenado de spin cônico longitudinal abaixo de 50 K para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Kida et al. [50], a partir de espectroscopia de terahertz no domínio do tempo, observaram o aparecimento de electromagnons na fase de spin cônica, sendo que estas quasipartículas não foram observadas nas fases helicoidais e ferrimagnética. Estes autores observaram ainda uma dependência da intensidade dos electromagnons em relação ao ângulo dos cones de spin, os quais variaram de acordo com o campo magnético externo aplicado. Corroborando com estes resultados, Taro Nakajima et al [51], também observaram electromagnons no $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, sendo estes responsáveis por uma polarização elétrica oscilante paralela ao eixo c. A origem dos electromagnons foi explicado pelos autores com o uso do modelo de magnetostricção.

Com relação às propriedades vibracionais, em 2011, Komandin et al [46] através de medidas de reflectância e transmitância de IR no $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ detectaram novas linhas de absorção abaixo de 195 K e 50 K, sugerindo que tais linhas são devido à excitações magnéticas. Ainda em 2011, Costa et al [52] através de medidas de impedância e módulo elétrico, obtiveram valores muito similares para as energias de ativação calculadas dos espectros de

condutividade dc e módulo elétrico. Este resultado os levou a sugerir que os processos condutivos e relaxativos do composto $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ dopado com Bi_2O_3 são associados aos mesmos tipos de portadores de carga. Em 2012, Kimura, num artigo de revisão no qual aborda a magnetoeletricidade em hexaferritas, sugere que a magnetoeletricidade no $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ está atrelada a existência de outros dois blocos, L e S , os quais são diferentes dos blocos S e T já mencionados. Com a introdução destes novos blocos o material passa a ser encarado como formado por uma sequência de blocos L e S ao longo do eixo hexagonal c . O bloco L possui grandes momentos de spin (μ_L), enquanto o S possui pequenos momentos de spin (μ_s) (vide Figura 2-7). Com a definição de mais estes blocos, pode-se entender a estrutura da hexaferrita tipo Y como um empilhamento de blocos L e S que se alternam ao longo do eixo hexagonal c . No interior destes blocos os momentos magnéticos do Fe encontram-se no plano ab sendo colineares e formando uma estrutura ferrimagnética.

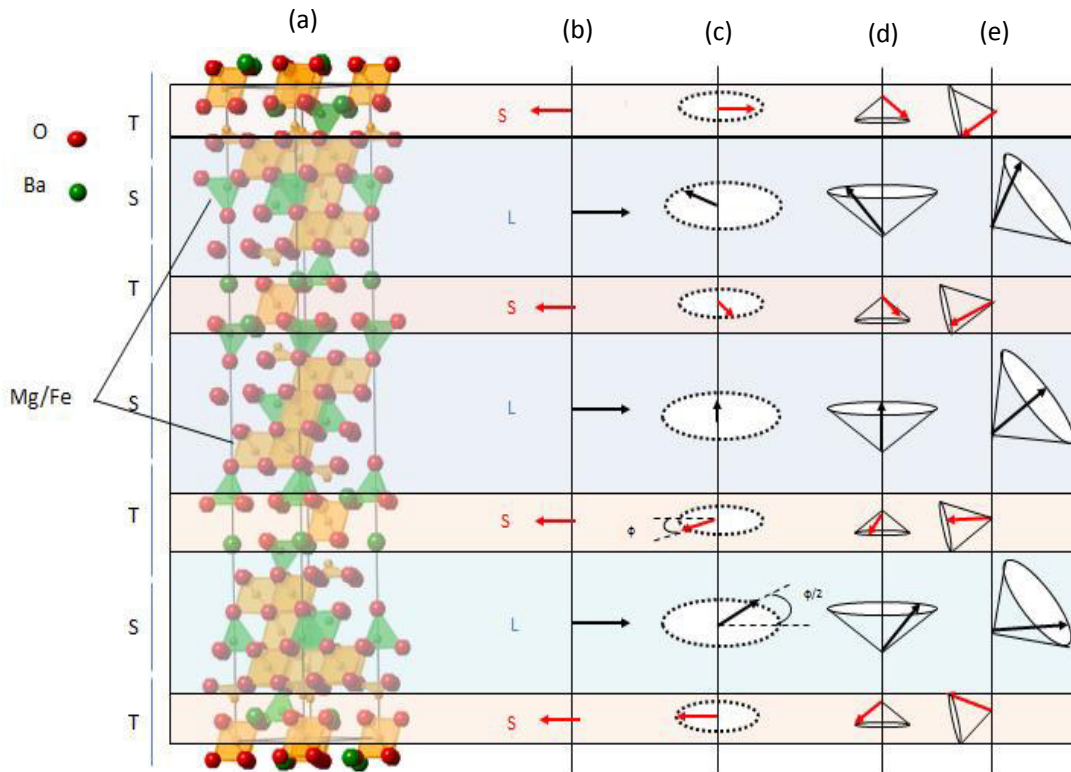


Figura 2-7. Estrutura magnética proposta para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. (a) Estrutura Cristalina do $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. A estrutura magnética consiste de um empilhamento de blocos *L* (marrom) e blocos *S* (verde) tendo momentos magnéticos grandes e curtos, respectivamente. (b) Estrutura Ferrimagnética Colinear ($195 < T < 553$ K). (c) Estrutura magnética de spin (representados por setas) “proper-screw” ($50 < T < 195$ K), (d) Estrutura cônica longitudinal ($T < 50$ K) e (e) Estrutura cônica oblíqua, a qual aparece com a aplicação de um campo magnético de magnitude de 30 mT.

A magnetoeletricidade foi primeiro observada na hexaferrita $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=1,5$) por Kimura et al [53]. Os autores demonstraram uma indução de polarização elétrica através de um campo magnético B perpendicular ao eixo c bem como o controle dessa polarização por esse campo em temperaturas até 110 K (vide Figura 2-8 e Figura 2-9). Os autores associaram essa magnetoeletricidade à estrutura helicoidal da Hexaferrita, mostrando que o ordenamento de spins, quando submetidos a campos magnéticos, pode propiciar o fenômeno magnetoelétrico. A estrutura helicoidal dessa Hexaferrita origina-se quando se substitui Ba por Sr [54]. Isso se explica devido ao fato de na estrutura o Ba encontrar-se bem próximo dos íons Fe(4) e Fe(5), sendo assim a substituição provoca uma variação no ângulo da ligação

Fe(4)-O(2)-Fe(5) (onde os números entre parênteses indicam a camada a qual pertencem os íons), o que é de se esperar, haja vista que Sr é bem menor que o Ba. Por exemplo, o ângulo dessa ligação no $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ vale 113° enquanto que no $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=1,5$) vale 118° [55]. O aumento no ângulo dessas ligações causa uma frustração magnética nos limites entre os blocos L e S , o que corrobora para a formação da estrutura magnética proper-screw.

Como vemos, a transição da estrutura ferrimagnética para a proper-screw é possibilitada pelas ligações Fe (4)-O(2)-Fe (5) que se encontram nos limites do bloco T (vide Figura 2-5d). Convém ressaltar que a estrutura magnética proper-screw no $\text{Ba}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ não induz a polarização elétrica via mecanismo DM inverso (ou corrente de spin). Entretanto a aplicação de um campo perpendicular ao eixo c submete o material a sucessivas transições magnéticas bem como induz uma polarização elétrica [53].

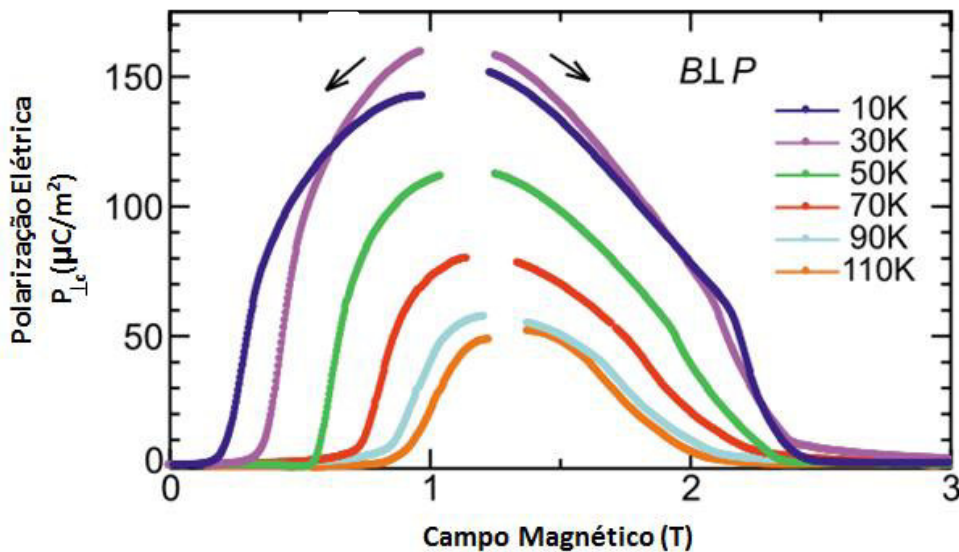


Figura 2-8. P de $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ como função de B em várias temperaturas [53].

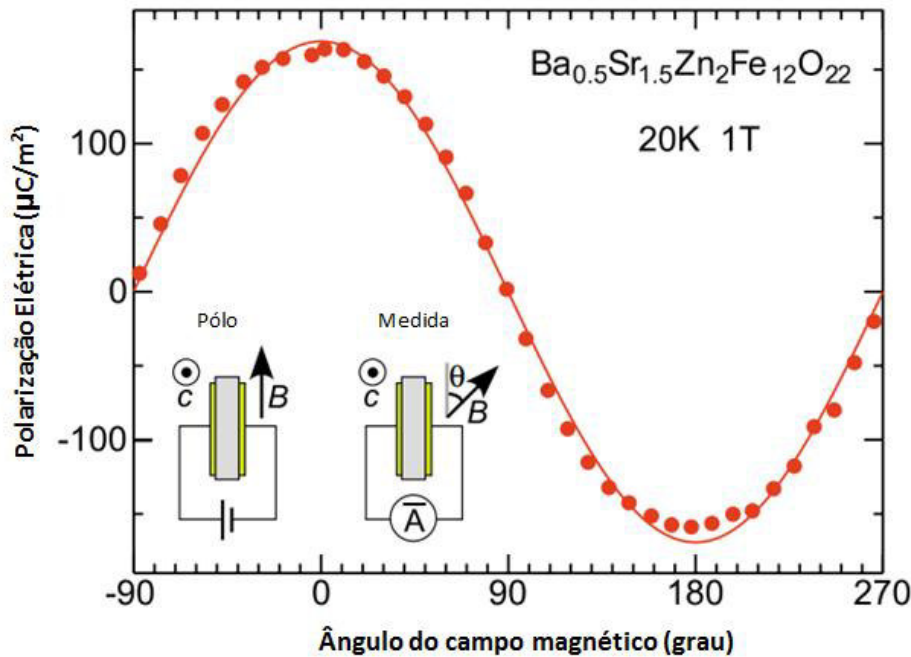


Figura 2-9. Dependência de P com ângulo de rotação θ para $B=1\text{T}$. O esquema da configuração experimental é mostrado na inserção [53].

No que diz respeito às propriedades magnéticas do $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mg_2Y), este possui estrutura ferrimagnética até a temperatura de 553 K na qual transita para a fase paramagnética. Na fase ferrimagnética o composto apresenta diferentes estruturas de spin: de 0 K a 50 K a estrutura é cônica longitudinal, enquanto que de 50 K a 195 K, a estrutura é proper-screw [49]. Seus parâmetros de rede a , b e c medem 5,88 Å, 5,09 Å e 43,501 Å, respectivamente. A magnetoeletricidade nesse composto foi primeiro descoberta por Taniguchi et al. [3], em 2008, que sugeriram um caráter magnetoelétrico para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, pois reverteram a polarização ferroelétrica com a reversão da magnetização com o uso de campos magnéticos fracos $\sim 0,02\text{T}$. Eles sugeriram um acoplamento entre domínios ferroelétricos e ferrimagnéticos para explicar o fenômeno.

Assim como Taniguchi, Ishiwata et al. [4] mostraram o efeito da magnetoeletricidade para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, ao conseguirem controlar a

polarização elétrica por meio de um fraco campo elétrico \mathbf{B} (dezenas de militesla) na temperatura de 5 K. A polarização \mathbf{P} mostrou-se perpendicular ao vetor de propagação \mathbf{Q} e ao campo \mathbf{B} . Eles sugeriram uma estrutura longitudinal cônica e o modelo corrente de spin para explicar tal fenômeno. Entretanto, é sabido da literatura que nem a estrutura longitudinal cônica e nem a proper-screw pode induzir ferroeletricidade através da corrente de spin [30]. Isso se explica pelo fato da polarização \mathbf{P} induzida, no modelo de corrente de spin ser dada por $\mathbf{P} \sim A \mathbf{Q} \times \mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j / |\mathbf{Q}|$ (onde A é uma escalar determinada pela interação de troca e a interação spin-órbita, \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j são spins adjacentes e \mathbf{Q} é o vetor de propagação) e nessas estruturas $\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j \parallel \mathbf{Q}$.

Todavia no caso do $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, que possui uma estrutura magnética longitudinal cônica para $T < 50$ K e proper-screw de $50 \text{ K} < T < 195$ K [49], a aplicação de um campo magnético externo \mathbf{B} desvia o eixo de rotação do cone da direção de \mathbf{Q} possibilitando assim a indução da polarização elétrica bem como o seu controle pelo campo magnético, sendo esta perpendicular tanto a \mathbf{B} quanto a \mathbf{Q} . Neste material, a polarização induzida magneticamente pode ser obtida com baixos campos magnéticos (~ 10 mT) [4]. Entretanto, convém ressaltar que este efeito magnetoelétrico nas hexaferritas tipo Y somente pode ser observado em temperatura de até ~ 110 K, mesmo estas tendo a sua temperatura de ordenamento magnético acima da temperatura ambiente [1]. A razão disso é que esta hexaferrita não é suficientemente isolante para manter uma polarização elétrica macroscópica acima de 130 K. Isto pode ser facilmente comprovado se analisarmos os espectros da constante dielétrica e da perda dielétrica em função da temperatura, para o $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, nos quais vemos que estas crescem significativamente com o aumento da temperatura (vide Figura 2-10). Diante disso, percebe-se que a observação da

magnetoelétricidade das hexaferritas tipo Y à temperatura ambiente está atrelada a melhora de sua resistividade elétrica.

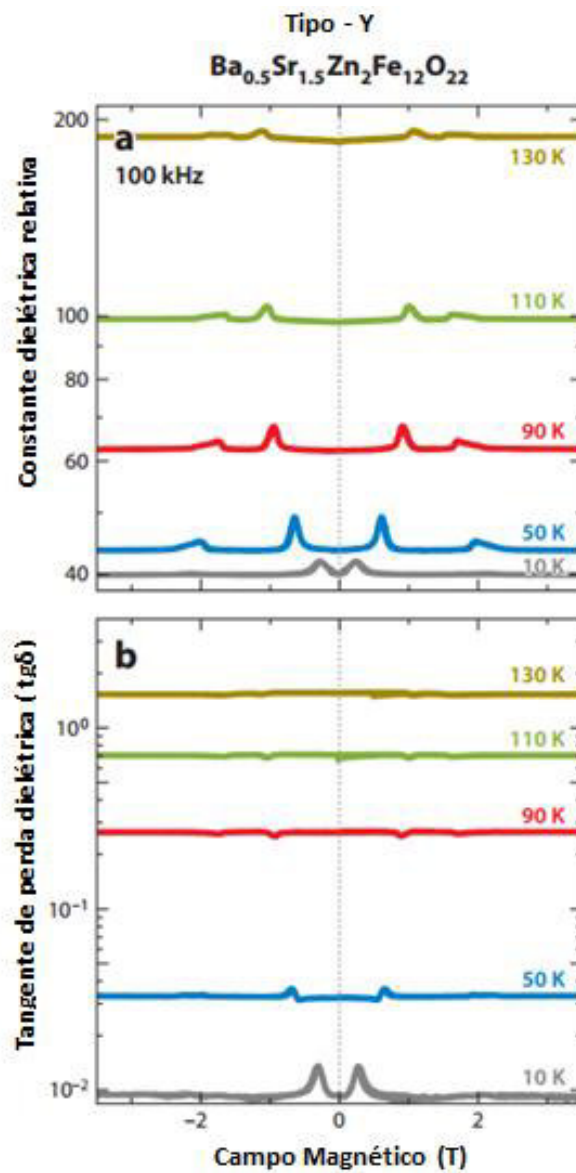


Figura 2-10. Dependência da constante dielétrica relativa (a) e da tangente de perda dielétrica (b) com o campo magnético para várias temperaturas do monocristal $Ba_{0.5}Sr_{1.5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [1].

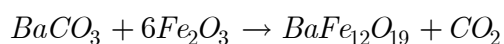
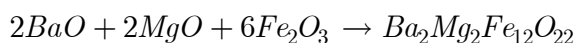
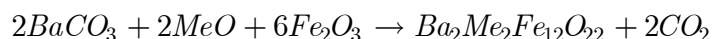
Capítulo 3

Metodologia

Neste capítulo discutimos a síntese das amostras investigadas neste trabalho, as quais foram sintetizadas por síntese de reação de estado sólido. Também são discutidas as montagens experimentais para: as medidas de difração e Absorção de raios X, XPS, Reflectância no Infravermelho, Espectroscopia Raman, Magnetometria e Medidas elétricas.

3.1 Síntese das amostras

As amostras $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ ($Me=Zn^{2+}$ e Co^{2+}), $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ e $BaFe_{12}O_{19}$ foram obtidas utilizando misturas estequiométricas dos óxidos de partida: BaO, Fe_2O_3 e MgO para o $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$; $BaCO_3$, Fe_2O_3 e $Co(Zn)O$ para o $Ba_2Co(Zn)_2Fe_{12}O_{22}$ e $BaCO_3$ e Fe_2O_3 para o $BaFe_{12}O_{19}$. Todos da marca SIGMA-ALDRICH e com pureza superior a 99%. Foram utilizadas as respectivas reações:



O procedimento básico consistiu em, primeiramente, pesar os óxidos de partida de acordo com a estequiometria adequada para obtenção da fase pretendida. Após este procedimento, estes foram macerados em almofariz de ágata por 1h e peneirados. Este processo teve o intuito de produzir uma melhor homogeneização dos reagentes de partida. Em seguida o pó moído foi colocado em navículas de alumina e tratadas termicamente. As rotas de tratamento térmico que produziram os melhores resultados de síntese avaliados por

difratogramas de raios X são descritas abaixo. Como podemos ver estas são diferentes para cada amostra.

Para o $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ foram feitos 07 tratamentos térmicos da seguinte forma: 1º tratamento térmico a 900 °C, do 2º ao 5º a 1100 °C e, subsequentemente, 6º e 7º tratamentos térmicos a 1200°C. Para tanto, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 3 °C/min, um patamar de 16h e uma posterior taxa de resfriamento de 2 °C/min até a temperatura ambiente. Para o $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ e $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ foi realizada apenas um tratamento térmico de 1100 °C/16h, 1200 °C/4h e 1200°C por 8h, respectivamente. Quanto ao $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ foram sintetizadas 04 amostras considerando os valores $x=0,2$; 0,4; 0,6 e 0,8; sendo x a concentração de cobalto na amostra. Para estas foram feitos 06 tratamentos térmicos de 1100 °C/16h. A Figura 3-1 mostra um diagrama que descreve a síntese do composto $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_2$ (Me = Mg, Co e Zn).

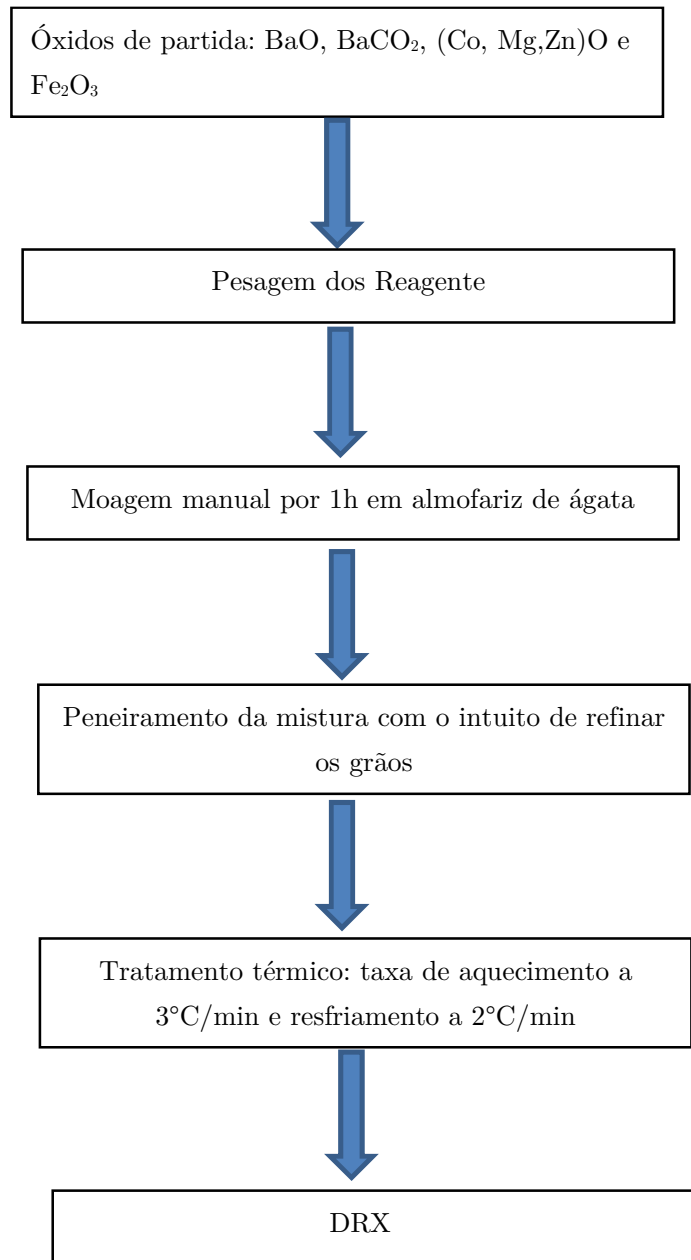


Figura 3-1. Fluxograma do processo de reação de estado sólido do composto $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$. (Me=Mg,Co e Zn).

3.2 Caracterização estrutural por Difração de Raios X

A caracterização da amostra foi realizada, através de medidas de difração de raios X em um difratômetro de raios X marca Bruker modelo D8 Advance® sem monocromador de feixe difratado, com radiação $Cu-K\alpha$ (40 kV, 40 mA), detector linear, fenda de 0,6 mm e estágio de spinner para suavização de efeitos

de orientação preferencial. Tais medidas tiveram o objetivo de comprovar a formação e a pureza das amostras sintetizadas sendo que os resultados serão discutidos no capítulo 4. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente, com passo angular (2θ) de $0,02^\circ$, intervalo de medida de 15 a $80,0034^\circ$ e tempo efetivo total e 1663 s. O refinamento das mesmas foram feitas utilizando o método Rietveld com o programa GSAS com função de perfil Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt com Assimetria Axial (Função 3). Uma sucinta descrição do método Rietveld encontra-se no apêndice D.

Quanto às medidas de DRX com temperatura na Mg_2Y , estas foram realizadas na Universidade Federal do Ceará (UFC) no intervalo de 300 a 623 K. Para tanto utilizou-se um câmara de temperatura Anton Paar TTK-450, sendo a amostra medida num intervalo angular de 5 a 55° com passo de $0,01$ e com 1 s de acumulação.

3.3 Caracterização vibracional à temperatura ambiente

Antes da realização de medidas de reflectância e de espectroscopia Raman foi necessário a confecção de pastilhas cerâmicas densas das amostras sintetizadas. Este processo consistiu em misturar os pós com uma solução de PVA (polivinil álcool), sendo a massa da solução, correspondendo a aproximadamente 5% da massa do pó cerâmico. Subsequentemente, os pós foram prensados uniaxialmente em discos de 13 mm a $6Tf$ para, logo em seguida, as pastilhas formadas serem tratadas termicamente a 1200 $^\circ C/16h$.

3.3.1 Espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Especular

As medidas dos espectros de infravermelho foram realizadas, à temperatura ambiente, em colaboração com o grupo de Transições de Fase liderado pelo Prof. Dr. Roberto Moreira na Universidade Federal de Minas Gerais, em um espectrômetro Nicolet FTIR modelo Nexus 470 acoplado a um microscópio Centaurus com aumento de 10X. Para a região do infravermelho distante ($100\text{-}500\text{ cm}^{-1}$) foram usados: uma lâmpada-arco de mercúrio, um divisor de feixes Mylar Hypersplitter® (Bomem, Quebec, Canada) e um bolômetro de Si resfriado a hélio líquido. Os espectros foram coletados usando-se 64 acumulações e resolução espectral menor que 4 cm^{-1} . Quanto à região do infravermelho médio ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), o espectro foi coletado usando-se: uma lâmpada incandescente em barra de SiC como fonte de excitação, um divisor de feixe de KBr coberto com Ge e um detector de HgCdTe resfriado a nitrogênio líquido.



Figura 3-2. Espectrômetro Nicolet FTIR modelo Nexus 470.

3.3.2 Espectroscopia Raman

As medidas de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente foram realizadas num espectrômetro modelo Horiba iHR550 acoplado a um microscópio Olympus modelo BX41 equipado com uma lente objetiva 100 x. A linha de um laser de diodo de 632 nm operando a 17 mW foi usada para excitar o sinal Raman, o qual foi coletado por um detector CCD resfriado por peltier. A resolução espectral foi mantida menor que 2 cm^{-1} usando uma grade de difração de 1800 ranhuras/mm e durante as medidas a fenda de entrada do laser foi mantida a $300 \mu\text{m}$.

As medidas no regime de altas temperaturas foram feitas com o auxílio de um forno modelo TS 1200 da LIKAM no intervalo de 295 K até 780 K para a BaM, de 295 K a 593 K para a Mg_2Y e de 295 K a 438 K para a Zn_2Y . Quanto às medidas no regime de baixas temperaturas, estas foram realizadas por um criostato de ciclo fechado de hélio, modelo M-22 da CTI-Cryogenics no intervalo de 295 K a 9K. Tentamos ainda realizar medidas de Espectroscopia Raman com temperatura na Co_2Y e na série $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ com temperatura, entretanto não foi possível devido à baixa relação sinal/ruído que estas apresentaram. Apesar disso, não descartamos a possibilidade de novas tentativas destas medidas. O espectrômetro utilizado foi o mesmo das medidas à temperatura ambiente, sendo que foi utilizada uma lente objetiva 20 x para ambos os regimes de temperaturas.

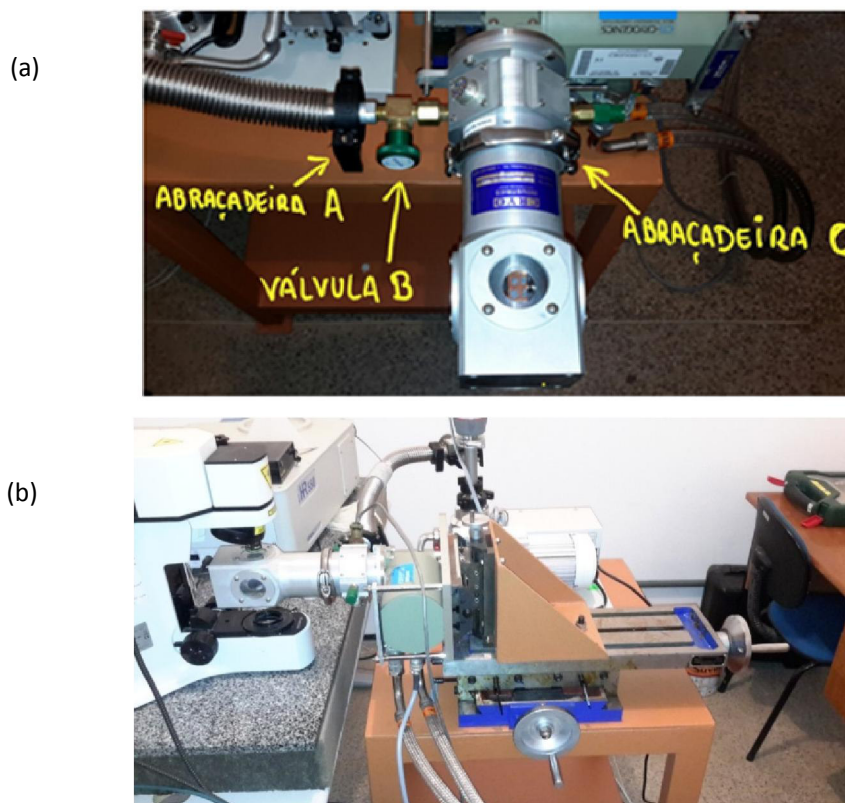


Figura 3-3. Dedo frio utilizado nas medidas Raman de baixa temperatura (a) e equipamento montado para a medida (b).

3.4 Medidas XANES e XPS

As medidas de XANES (X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy) e XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), à temperatura ambiente, foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton em colaboração com o Prof. Dr. Marcos Vinicius dos Santos Rezende. A absorção de raios X na borda K dos íons de metais de transição Fe e Co foram medidas no esquema de transmissão. Para a medição das amostras foi necessária a fabricação de membranas poliméricas com as amostras policristalinas depositadas.

No que tange à fabricação da membrana, esta consistiu: na moagem da amostra policristalina e na sua homogeneização com peneira a 20 micras. Subsequentemente, o pó foi colocado em uma solução alcoólica para mantê-lo

em suspensão. Enquanto isso, a membrana foi colocada em um sistema a vácuo composto por um tubo de vidro e um frasco kitasato para filtragem. Com isso, a solução alcoólica contendo a amostra policristalina pôde ser depositada no tubo e a diferença de pressão provocada pela bomba de vácuo permitiu a sucção da solução alcoólica e a deposição homogênea da amostra.

Depois da fabricação das membranas poliméricas, foram feitas as medidas da energia de absorção do metal de transição de interesse. A medida foi realizada no anel sincrotron do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron na linha DXAS em modo de transmissão na respectiva janela de energia para cada íon de interesse, Fe (7112 eV) e Co (7709 eV), usando-se 200 acumulações.

Quanto ao XPS, a análise química de superfície foi realizada em um espectrômetro XPS com fonte de radiação Al $K\alpha$, ultravácuo $>10^{-8}$ mbar empregando compensação de carga durante as medidas. Os espectros de alta resolução foram adquiridos usando energia de passagem de 50 eV, resolução de 0,1 eV, 50 acumulações e spot com 400 μm de largura.

3.5 Medidas Magnéticas

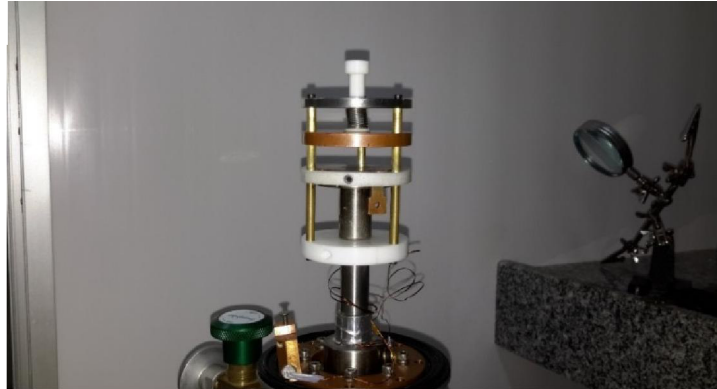
Os ciclos de histeres e as medidas de magnetização com resfriamento ZFC (Zero-Field-Cooled) e FC (Field-Cooled), foram feitas na Universidade Estadual do Rio Grande do Norte (UERN), em Mossoró, pelo prof. Dr João Maria com o uso de um magnetômetro de amostra vibrante (MAV).

3.6 Medidas Elétricas

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas em uma pastilha cerâmica da Mg_2Y , no intervalo de 300 K a 70 K, sendo as faces

pintadas com tinta prata coloidal com o intuito de obter um capacitor de placas paralelas. Para as medidas de impedância em baixa temperatura, este capacitor foi colocado num porta amostra (vide Figura 3-4) acoplado ao mesmo criostato utilizado nas medidas de espectroscopia Raman. O porta amostra foi conectado ao analisador de resposta em frequência (FRA) por meio de eletrodos “HI” e “LOW”. O FRA utilizado nesse trabalho foi o Solartron modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296. O FRA foi operado no método normal no modo de integração off com cinco pontos por década. As medidas foram realizadas entre 1 Hz e 1 MHz com um sinal AC de 25 mV.

(a)



(b)



Figura 3-4. (a) Porta amostra utilizado nas medidas de impedância (b) Imagem do FRA modelo 1260 acoplado a uma interface dielétrica Solartron 1296.

Capítulo 4

Caracterização Estrutural e Propriedades Magnéticas à Temperatura Ambiente.

Neste capítulo discutimos os resultados referentes à difração e absorção de raios X, espectroscopia no Infravermelho por Reflectância Especular e Raman e curvas de histerese à temperatura ambiente para os compostos: $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}), $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ (x=0,2; 0,4; 0,6 e 0,8) e $BaFe_{12}O_{19}$. Adicionalmente também foram discutidos os espectros XPS para as amostras com cobalto.

4.1 Difração de Raios X

4.1.1 Sistema $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+})

Na Figura 4-1 temos os padrões de difração de raios X refinados para as amostras $Ba_2Me_2Fe_{12}O_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}). O refinamento dos difratogramas foram feitos utilizando os dados cristalográficos constantes nos bancos de dados ICSD. Para a amostra $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ foi utilizado o padrão # 74351, enquanto que para o $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ e $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ os padrões #14239 e #74487, respectivamente. Como vemos da Figura 4-1, os picos de difração das amostras concordam muito bem com os dos padrões existentes, indicando que o refinamento confirmou a simetria trigonal das estruturas das amostras. Isto mostra que a síntese dos compostos foi bem sucedida. Apesar de haver resíduos de subfases nos três difratogramas, a fase majoritária são as fases pretendidas.

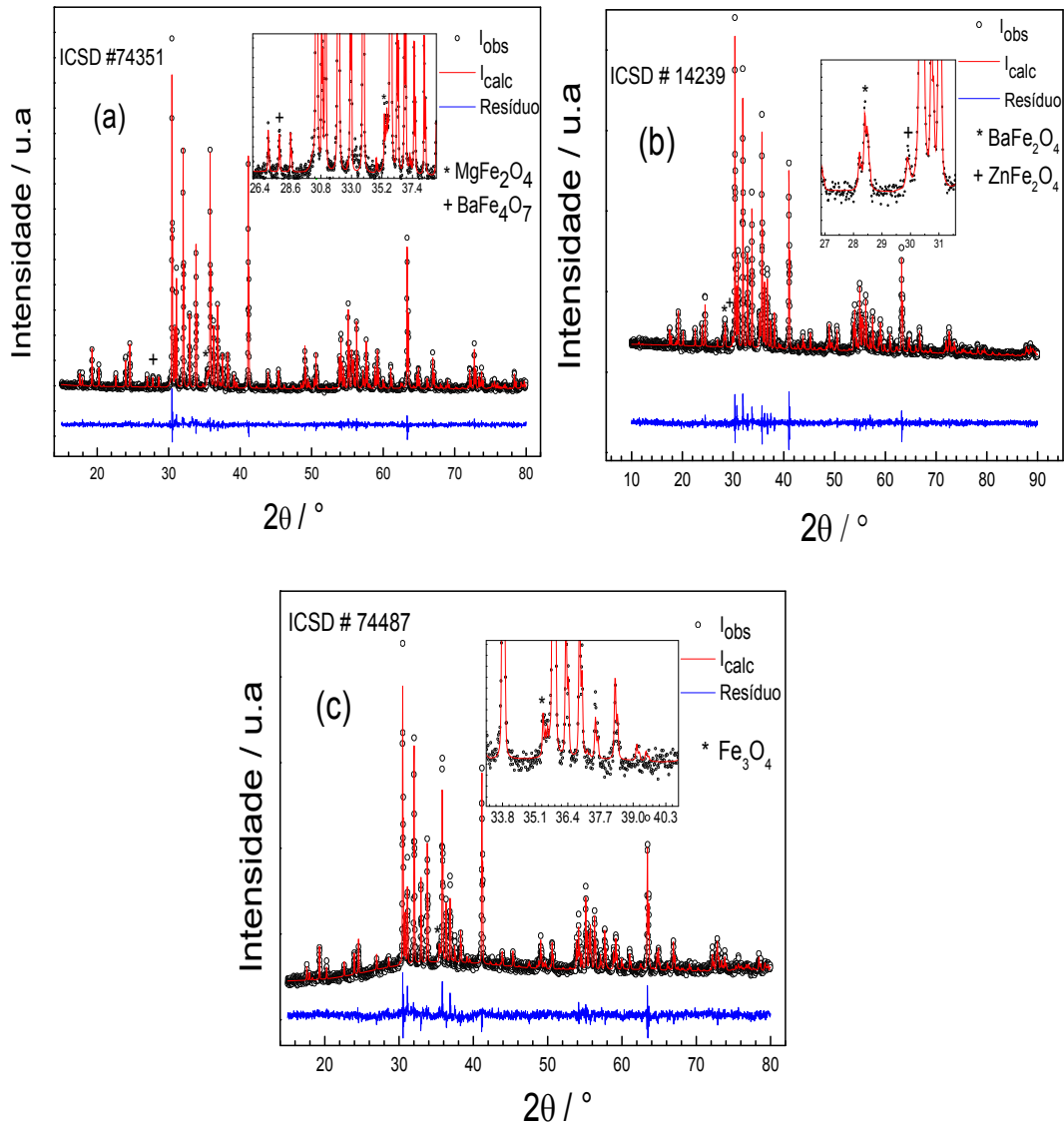


Figura 4-1. Difractogramas refinados das amostras de (a) Mg_2Y (b) Zn_2Y e (c) Co_2Y .

Dos refinamentos pôde-se estimar a quantidade percentual dessas subfases. Para o $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$ (Mg_2Y) tem-se 2,5% de ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) e 1,0 % de $BaFe_4O_7$. Para a $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (Zn_2Y), estão presentes 3,3% de ferrita de zinco ($ZnFe_2O_4$) e 3,0% de $BaFe_2O_4$. Por fim para a Hexaferrita $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) há uma pequena quantidade de magnetita (Fe_3O_4), em torno, de 0,9%. Convém ressaltar que a formação de tais subfases

são corriqueiras na síntese destes compostos [40]. Na Tabela 4-1 a Tabela 4-6 estão apresentados os dados do refinamento Rietveld para as hexaferritas Mg_2Y , Zn_2Y e Co_2Y , respectivamente. Como vemos, os valores dos parâmetros de rede (a, b e c) são similares aos já reportados, anteriormente na literatura [48,49,56].

Tabela 4-1. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Mg_2Y .

Fase	$Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$
Grupo Espacial; Z	$R\bar{3}m$ (166); 3
Parâmetros de Rede, Å	a = b = 5,8693(0) e c = 43,4752(4)
Densidade (calculada), g/cm ³	5,22817 g/cm ³
Volume, Å ³	1297,01(2)
λ , Å	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	8,567; -1,276; 0,04164; 0,03803; 2,199 e 2,503
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2θ
Rwp % e χ^2	5,1 e 1,5
Fração da Fase %	96,3

Tabela 4-2. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Mg_2Y obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias para a fase $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}$					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba^{2+}	6 c	0,0000	0,0000	0,29985	1
Mg^{2+}	6 C_{IV}	0,0000	0,0000	0,37646	0,0400
Fe^{3+}	6 C_{IV}	0,0000	0,0000	0,37646	0,9600
Mg^{2+}	6 C_{IV}	0,0000	0,0000	0,15225	0,1400
Fe^{3+}	6 C_{IV}	0,0000	0,0000	0,15225	0,8600
Mg^{2+}	6 C_{VI}	0,0000	0,0000	0,06558	0,295
Fe^{3+}	6 C_{VI}	0,0000	0,0000	0,06558	0,705
Mg^{2+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,1200
Fe^{3+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8800
Mg^{2+}	18 h	0,50381	0,49619	0,10962	0,1350
Fe^{3+}	18 h	0,50381	0,49619	0,10962	0,8650
Mg^{2+}	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,1200
Fe^{3+}	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8800
O^{2-}	6c	0,0000	0,0000	0,4202(4)	1
O^{2-}	6c	0,0000	0,0000	0,1970(4)	1
O^{2-}	18h	0,1569(10)	0,8431(10)	0,02898(24)	1
O^{2-}	18h	0,8314(11)	0,1686(11)	0,08514(21)	1
O^{2-}	18h	0,1772(10)	0,8228(10)	0,13838(23)	1

Tabela 4-3. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Zn₂Y.

Fase	Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂
Grupo Espacial; Z	R $\bar{3}$ m (166); 3
Parâmetros de Rede, Å	a = b = 5,8776(1) e c = 43,5685(11)
Densidade (calculada), g/cm³	5,4556 g/cm ³
Volume, Å³	1303,45(6)
λ, Å	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U; V; W; P; X e Y)	0,000; -1,276; 0,04164; 0,000; 1,727 e 6,447
Função Background	Polinômio de 5ª ordem em 2θ
Rwp % e χ²	6,7 e 1,5
Fração da Fase %	93,7

Tabela 4-4. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Zn₂Y obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias para a fase Ba ₂ Zn ₂ Fe ₁₂ O ₂₂					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba ²⁺	6 c	0,0000	0,0000	0,29997	1
Zn ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,15233	0,5
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,15233	0,5
Zn ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,37619	0,5
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,37619	0,5
Fe ³⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,06523	1
Fe ³⁺	3b	0,0000	0,0000	0,50000	1
Fe ³⁺	18 h	0,5035	-0,5035	0,10967	1
Fe ³⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,47000	1
O ²⁻	6 c	0,0000	0,0000	0,4202(6)	1
O ²⁻	6 c	0,0000	0,0000	0,1985(6)	1
O ²⁻	18 h	0,1551(13)	-0,1551(13)	0,02910(32)	1
O ²⁻	18 h	0,8324(13)	-0,8324(13)	0,08545(29)	1
O ²⁻	18 h	0,1804(12)	-0,1804(12)	0,13759(31)	1

Tabela 4-5. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o Co₂Y.

Fase	Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂
Grupo Espacial; Z	R $\bar{3}$ m (166); 3
Parâmetros de Rede, Å	a = b = 5,8624(1) e c = 43,5183(10)
Densidade (calculada), g/cm³	5,4405
Volume, Å³	1295,26(5)
λ, Å	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W, P, X e Y)	8,682; 0,1815; 0,1498 0,000; 2,044 e 6,321
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2θ
Rwp % e χ²	4,89 e 1,6
Fração da Fase %	99,1

Tabela 4-6. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do Co₂Y obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias para a fase Ba ₂ Co ₂ Fe ₁₂ O ₂₂					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba ²⁺	6 c	0,0000	0,0000	0,3000	1
Co ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,1429
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,8571
Co ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,1429
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,8571
Co ²⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,1429
Fe ³⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,8571
Co ²⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,1429
Fe ³⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8571
Co ²⁺	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,1429
Fe ³⁺	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,8571
Co ²⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,1429
Fe ³⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8571
O ²⁻	6c	0,0000	0,0000	0,4154(7)	1
O ²⁻	6 c	0,0000	0,0000	0,2028(7)	1
O ²⁻	18h	0,1484(15)	0,8516(15)	0,0278(4)	1
O ²⁻	18h	0,8458(17)	0,1542(17)	0,0847(4)	1
O ²⁻	18h	0,1839(17)	0,8161(17)	0,1381(4)	1

4.1.2 Sistema Ba₂ (Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,2; 0,4; 0,6 e 0,8)

A Figura 4-2 mostra os padrões de difração de raios X para o sistema Ba₂ (Mg_{1-x}Co_x)₂Fe₁₂O₂₂. Neste, as amostras para as quais se tem x=0 e x=1 correspondem, respectivamente, a Mg₂Y e Co₂Y. Como se vê, não há mudanças significativas nos padrões de difração de raios-X quando se substitui íons Mg²⁺ por Co²⁺ o que sugere que não há mudanças estruturais devido a essa substituição. Este resultado não causa surpresa, levando em conta que os raios iônicos do Mg²⁺ (0,72 Å para coordenação octaédrica) e Co²⁺ (0,75 Å para coordenação octaédrica) são similares.

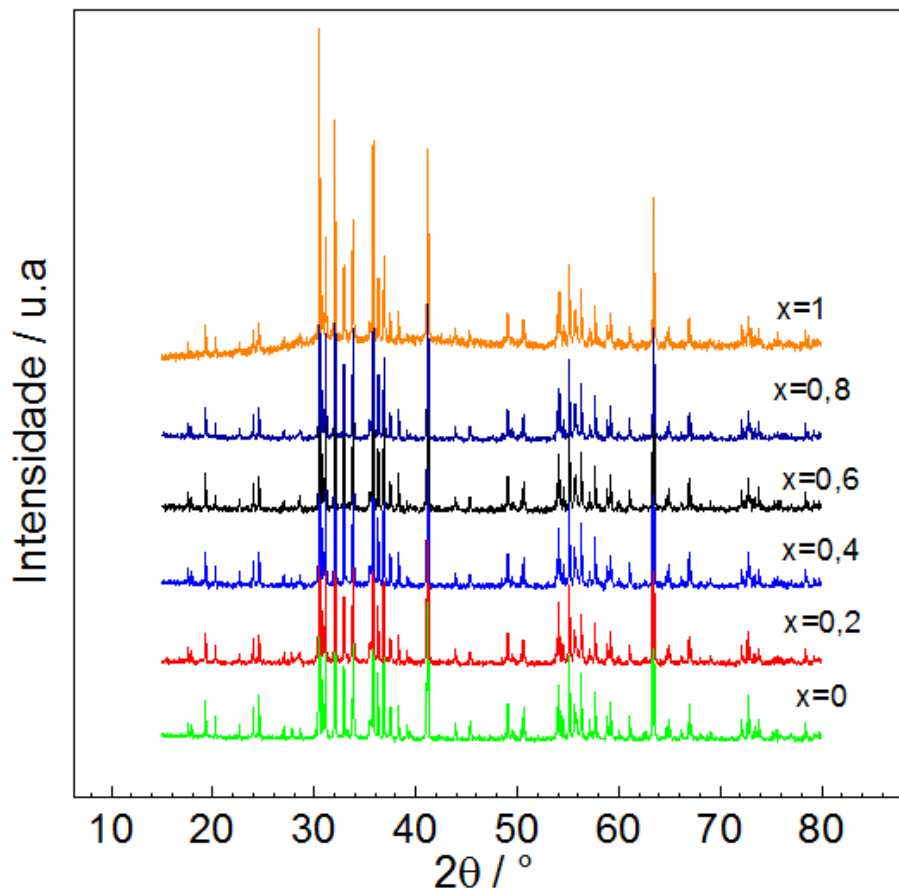


Figura 4-2. Comparativo dos padrões de difração de raios X para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

Tendo em vista o fato de não haver padrões de difração de raios X registrados para a estequiometria $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, as amostras com concentração de cobalto com $x=0,2$; $x=0,4$; $x=0,6$ e $x=0,8$ foram refinadas com o padrão que consta no ICSD #74487. Nos refinamentos considerou-se que os íons de cobalto, para cada composição, ocupam os mesmos sítios dos íons de magnésio se distribuindo com o mesmo fator de ocupação para os sítios octaédrais (3b, 6c_{VI}, 18h e 3a) e tetraédrais(6c_{IV}). Na Figura 4-3, têm-se os padrões de difração de raios X refinados para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$; 0,4; 0,6 e 0,8). Como se pode perceber, as reflexões dos difratogramas medidos concordam muito bem com as reflexões do padrão ICSD #74487. Além disso, na mesma Figura, nota-se que todas as amostras apresentaram a

formação da subfase de magnetita (Fe_3O_4) nas seguintes proporções: 3,6 %, 3,4%, 2% e 3,1% para as amostras $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$), $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,4$), $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$) e $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$), respectivamente. Os dados dos refinamentos encontram-se nas Tabela 4-7 a Tabela 4-14.

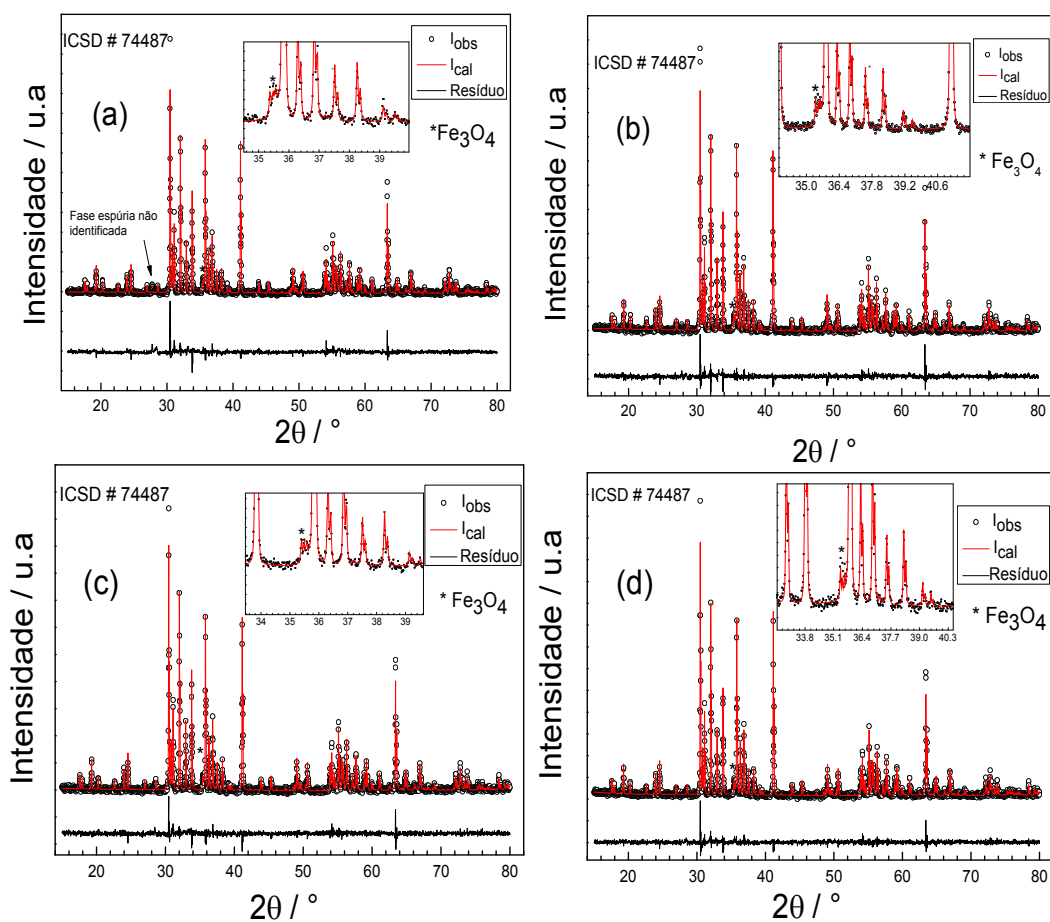


Figura 4-3. Padrões de difração de raios X para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (a) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (b) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (c) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (d) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

Tabela 4-7. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$)

Fase	$\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
Grupo Espacial; Z	$R\bar{3}m$ (166); 3
Parâmetros de Rede, Å	$a = b = 5,8686(1)$ $c=43,4918(7)$
Densidade (calculada), g/cm³	5,43232 g/cm ³
Volume, Å³	1297,21(4)
λ, Å³	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	4,138; -1,276; 0,04164; 0,528696; 1,672 e 6,993
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2θ
Rwp % e χ^2	6,0 e 2,1
Fração da Fase %	96,4

Tabela 4-8. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias para a fase $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba^{2+}	6 c	0,0000	0,0000	0,3000	1
Mg^{2+}	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,11432
Co^{2+}	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,02858
Fe^{3+}	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,8571
Mg^{2+}	6 c _V	0,0000	0,0000	0,1523	0,11432
Co^{2+}	6 c _V	0,0000	0,0000	0,1523	0,02858
Fe^{3+}	6 c _V	0,0000	0,0000	0,1523	0,8571
Mg^{2+}	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,11432
Co^{2+}	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,02858
Fe^{3+}	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,8571
Mg^{2+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,11432
Co^{2+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,02858
Fe^{3+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8571
Mg^{2+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,11432
Co^{2+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,02858
Fe^{3+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,8571
Mg^{2+}	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,11432
Co^{2+}	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,02858
Fe^{3+}	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8571
O^{2-}	6c	0,0000	0,0000	0,4191(5)	1
O^{2-}	6 c	0,0000	0,0000	0,1965(5)	1
O^{2-}	18h	0,1595(12)	0,8405(12)	0,02907(27)	1
O^{2-}	18h	0,8318(13)	0,1682(13)	0,08518(25)	1
O^{2-}	18h	0,1798(12)	0,8202(12)	0,13859(27)	1

Tabela 4-9. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,4$).

Fase	$\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
Grupo Espacial; Z	$R\bar{3}m$ (166);3
Parâmetros de Rede, Å	$a = b=5,8668(1)$ e $c = 43,4983(6)$
Densidade (calculada), g/cm³	5,43482 g/cm ³
Volume, Å³	1296,62(4)
λ, Å³	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	6,422; -1,276; 0,04164; 0,2611; 1,543 e 6,491
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2 θ
Rwp % e χ^2	5,4 e 1,8
Fração da Fase %	96,6

Tabela 4-10. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias					
para a fase $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba^{2+}	6 c	0,0000	0,0000	0,3000	1
Mg^{2+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,08574
Co^{2+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,05716
Fe^{3+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,3763	0,8571
Mg^{2+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,08574
Co^{2+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,05716
Fe^{3+}	6 c_{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,8571
Mg^{2+}	6 c_{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,08574
Co^{2+}	6 c_{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,05716
Fe^{3+}	6 c_{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,8571
Mg^{2+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,08574
Co^{2+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,05716
Fe^{3+}	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8571
Mg^{2+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,08574
Co^{2+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,05716
Fe^{3+}	18 h	0,5043	0,4957	0,1098	0,8571
Mg^{2+}	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,08574
Co^{2+}	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,05716
Fe^{3+}	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8571
O^{2-}	6c	0,0000	0,0000	0,4176(4)	1
O^{2-}	6 c	0,0000	0,0000	0,1976(4)	1
O^{2-}	18h	0,1578(11)	0,8422(11)	0,02851(25)	1
O^{2-}	18h	0,8338(12)	0,1662(12)	0,08534(24)	1
O^{2-}	18h	0,1763(11)	0,8237(11)	0,13831(25)	1

Tabela 4-11. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$).

Fase	$\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$
Grupo Espacial; Z	$R\bar{3}m$ (166) ; 3
Parâmetros de Rede, Å	a = b= 5,8652(1) e c = 43,5056(7)
Densidade (calculada), g/cm³	5,43698 g/cm ³
Volume, Å³	1296,10(4)
λ, Å³	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	5,207; -1,276; 0,04164; 0,3137; 1,615 e 6,499
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2 θ
Rwp % e χ^2	5,0 e 1,5
Fração da Fase %	98,0

Tabela 4-12. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias					
para a fase $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$					
Íon	Sítio	X	y	z	Ocupação
Ba ²⁺	6 c	0,0000	0,0000	0,30000	1
Mg ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,05716
Co ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,08574
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,8571
Mg ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,05716
Co ²⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,08574
Fe ³⁺	6 c _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,8571
Mg ²⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,05716
Co ²⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,08574
Fe ³⁺	6 c _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,8571
Mg ²⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,05716
Co ²⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,08574
Fe ³⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8571
Mg ²⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,05716
Co ²⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,08574
Fe ³⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,8571
Mg ²⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,05716
Co ²⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,08574
Fe ³⁺	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8571
O ²⁻	6c	0,0000	0,0000	0,4193(4)	1
O ²⁻	6 c	0,0000	0,0000	0,1966(4)	1
O ²⁻	18h	0,1596(11)	0,8404(11)	0,02920(26)	1
O ²⁻	18h	0,8302(12)	0,1698(12)	0,08490(24)	1
O ²⁻	18h	0,1783(11)	0,8217(11)	0,13878(25)	1

Tabela 4-13. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para o $Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,8$).

Fase	$Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$
Grupo Espacial;Z	$R\bar{3}m$ (166); 3
Parâmetros de Rede, Å	a = b= 5,8638(0) e c = 43,5104(6)
Densidade (calculada), g/cm³	5,43896
Volume, Å³	1295,63(3)
λ, Å³	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	7,264; -1,276; 0,04164; 0,284508; 1,615 e 5,556
Função Background	Polinômio de 9ª ordem em 2 θ
Rwp % e χ^2	4,6 e 1,5
Fração da Fase %	96,9

Tabela 4-14. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária do $Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$ obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias					
para a fase $Ba_2(Mg_{0,2}Co_{0,8})_2Fe_{12}O_{22}$					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba ²⁺	6 c	0,0000	0,0000	0,30000	1
Mg ²⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,02858
Co ²⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,11432
Fe ³⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,37630	0,8571
Mg ²⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,02858
Co ²⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,11432
Fe ³⁺	6 C _{IV}	0,0000	0,0000	0,1523	0,8571
Mg ²⁺	6 C _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,02858
Co ²⁺	6 C _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,11432
Fe ³⁺	6 C _{VI}	0,0000	0,0000	0,0656	0,8571
Mg ²⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,02858
Co ²⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,11432
Fe ³⁺	3 b	0,0000	0,0000	0,5000	0,8571
Mg ²⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,02858
Co ²⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,11432
Fe ³⁺	18 h	0,50430	0,49570	0,10980	0,8571
Mg ²⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,02858
Co ²⁺	3 a	0,0000	0,0000	0,0000	0,11432
Fe ³⁺	3a	0,0000	0,0000	0,0000	0,8571
O ²⁻	6c	0,0000	0,0000	0,4175(5)	1
O ²⁻	6 c	0,0000	0,0000	0,1955(5)	1
O ²⁻	18h	0,1581(11)	0,8419(11)	0,02845(25)	1
O ²⁻	18h	0,8299(12)	0,1701(12)	0,08528(26)	1
O ²⁻	18h	0,1801(11)	0,8199(11)	0,13759(27)	1

Na Figura 4-4, os parâmetros a e c mostram comportamentos opostos, enquanto o parâmetro de rede a tem uma pequena diminuição (somente

observado na terceira casa decimal) com o aumento de cobalto, o parâmetro c dos compostos aumentam de forma mais evidente. O crescimento do parâmetro c pode ser resultado do fato do raio iônico para a coordenação octaédrica do Co^{2+} ($0,75\text{\AA}$) ser um pouco maior do que o do Mg^{2+} ($0,72\text{\AA}$).

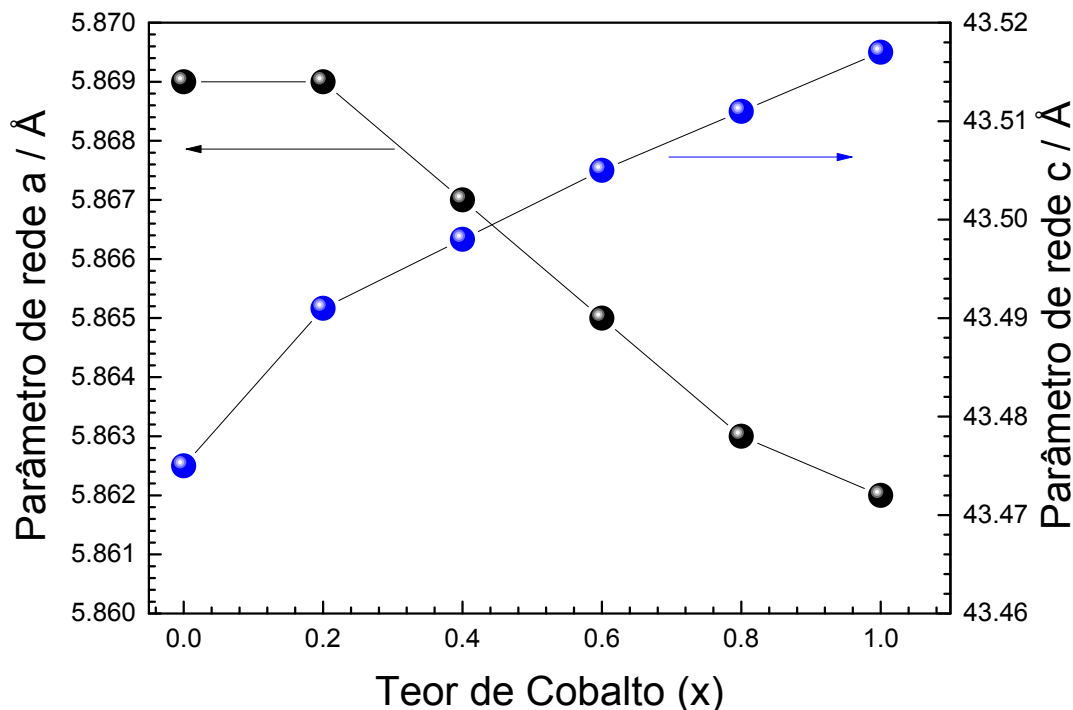


Figura 4-4. Variação dos parâmetros de rede a e c do Mg_2Y com o teor de Cobalto.

4.1.3 Hexaferrita tipo M $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM)

A Figura 4-5 mostra o padrão de difração de raios X medido para a amostra $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. O refinamento Rietveld foi feito com o padrão existente no banco de dados ICSD# 201654. O refinamento comprova a obtenção da BaM como fase única indicando que a amostra está pura, sem qualquer traço de subfases ou impurezas. Para esta amostra, os parâmetros de redes obtidos do refinamento foram: $a = b = 5,8937(1)\text{\AA}$ e $c = 23,2033(3)\text{\AA}$. Os parâmetros de

ajustes foram $\chi^2 = 1,2$ e $R_{wp} = 5,1\%$, o que comprova a qualidade do ajuste realizado. Mais detalhes do refinamento Rietveld são dados nas Tabela 4-15 e Tabela 4-16.

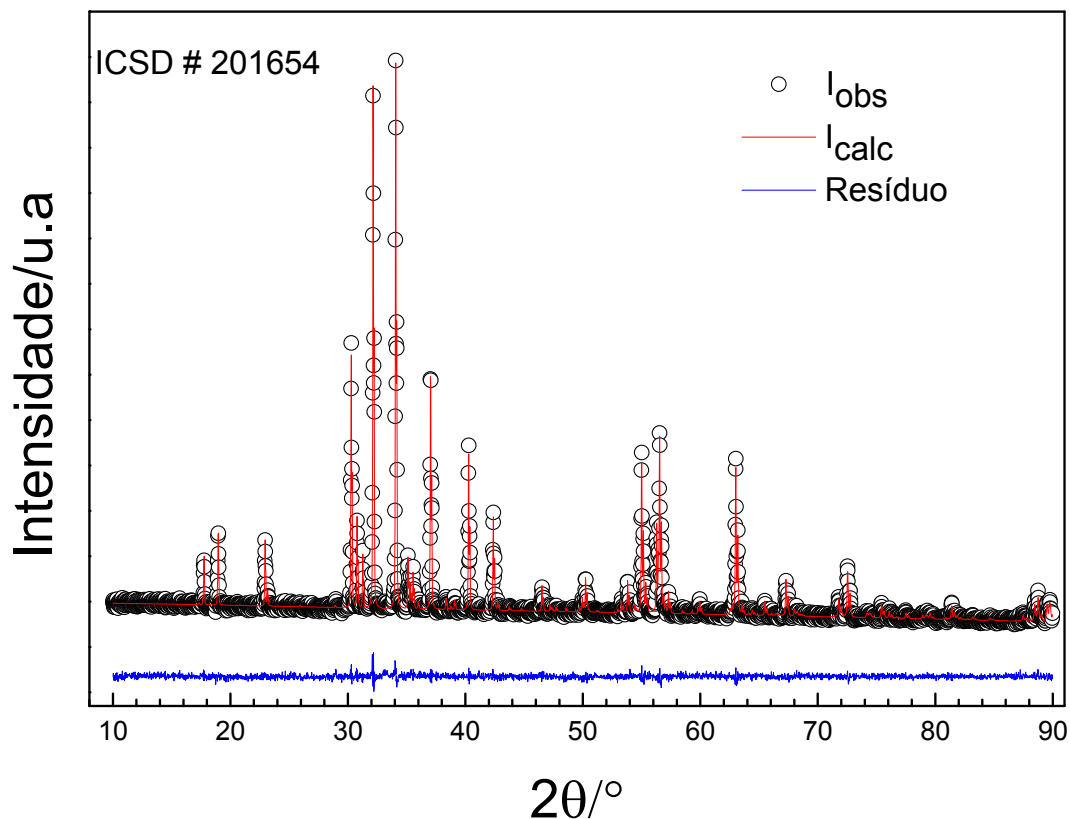


Figura 4-5. Padrão de difração de Raios - X refinado da BaM.

Tabela 4-15. Dados cristalográficos do Refinamento Rietveld para a BaM.

Fase	BaFe ₁₂ O ₁₉
Grupo Espacial;Z	P 63/m m c (194); 2
Parâmetros de Rede, Å	a = b = 5,8937(1) e c = 23,2033(3)
Densidade (calculada), g/cm ³	5,288
Volume, Å ³	697,99(2)
λ, Å ³	1,54056
Função Perfil	Thompson-Cox-Hastings
Parâmetros (U, V, W,P, X e Y)	8,796; -1,276; 0,04164; 1,185; 0,9879 e 7,344
Função Background	Polinômio de 6ª ordem em 2θ
Rwp % e χ^2	5,1 e 1,2
Fração da Fase %	100

Tabela 4-16. Coordenadas fracionárias para os íons contidos na célula unitária da BaM obtidos do refinamento.

Coordenadas Fracionárias					
Íon	Sítio	x	y	z	Ocupação
Ba ²⁺	2 d	0,6667	0,3333	0,2500	1
Fe ³⁺	2 a	0,0000	0,0000	0,0000	1
Fe ³⁺	4 e	0,0000	0,0000	0,2561(10)	0,5
Fe ³⁺	4 f	0,3333	0,6667	0,02832(26)	1
Fe ³⁺	4 f	0,3333	0,6667	0,19045(23)	1
Fe ³⁺	12 k	0,1700(4)	0,3399(8)	-0,10848(12)	1
O ²⁻	4 e	0,0000	0,0000	0,1498(8)	1
O ²⁻	4 f	0,3333	0,6667	-0,0546(7)	1
O ²⁻	6 h	0,1882(15)	0,3765(29)	0,2500	1
O ²⁻	12 k	0,1620(11)	0,3240(22)	0,0514(4)	1
O ²⁻	12 k	0,5032(10)	0,0064(21)	0,1483(4)	1

4.2 Medidas XANES e XPS à Temperatura Ambiente

O estados de valências esperadas dos íons de cobalto e ferro das amostras sintetizadas são 2+ e 3+, respectivamente. Objetivando confirmar tais valências, medimos os espectros XANES (X-ray absorption near edge structure) das amostras na borda K do ferro e cobalto. A técnica XANES foi escolhida, devido ao fato de ser sabido da literatura [57] que a posição da banda de absorção é uma medida direta do estado de valência do átomo absorvedor. Nas subseções subsequentes discutiremos as medidas XANES das amostras nas bordas K do ferro e cobalto. Também foram medidos espectros XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [58] para as amostras que contém cobalto como medida complementar ao XANES, visto que a técnica XPS também nos permite identificar o estado de oxidação dos íons. Essa discussão é feita na subseção 4.2.2.

4.2.1 Medidas XANES na borda K do ferro

Uma comparação dos espectros XANES na borda K do ferro das amostras sintetizadas com o espectros XANES de amostras padrões FeO (Fe^{2+}) e Fe_2O_3 (Fe^{3+}) é mostrado nas Figura 4-6 a, 4-6 c, 4-6 e, 4-6 g e Figura 4-7a, 4-7 c, 4-7 e e 4-7 g. Como vemos os espectros de todas as amostras apresentam dois picos de ressonância. Uma inspeção dos espectros mostra que a forma e as posições das bandas de absorção associadas ao ferro presentes nas amostras são mais próximas do espectro XANES do Fe_2O_3 em relação ao FeO. Com o intuito de confirmarmos o estado de valência do íon ferro nas amostras sintetizadas, ajustes por combinação linear com os espectros de referências FeO e Fe_2O_3 foram feitos com o auxílio do software athenas. Tais ajustes são mostrados nas Figura 4-6 b, 4-6 d, 4-6 f, 4-6 h e Figura 4-7b, 4-7 d, 4-7 f e 4-7 h. Estes resultados confirmam, como esperado, que o ferro presente em todas as amostras sintetizadas possui estado de valência predominantemente 3+.

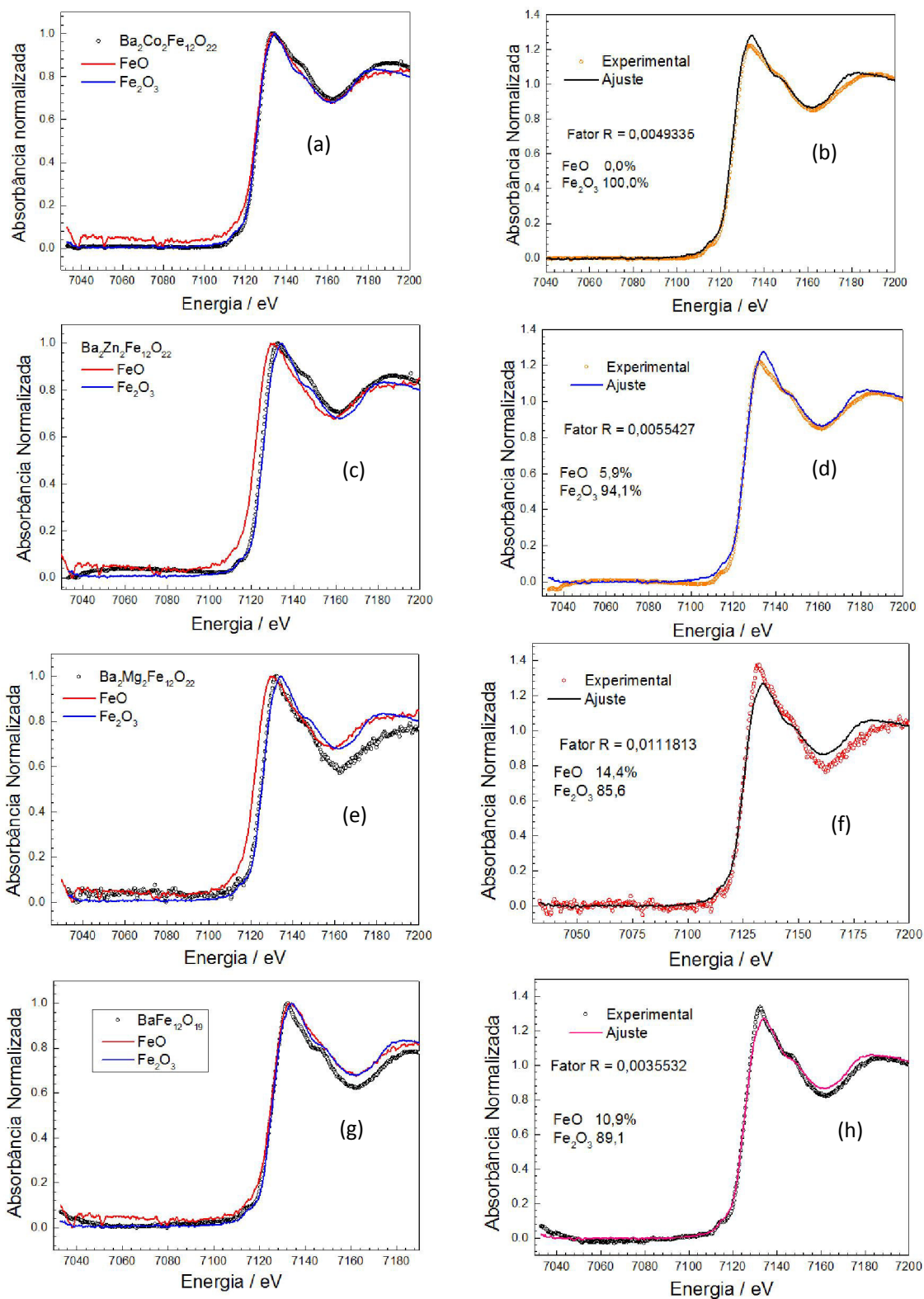


Figura 4-6. Espectros XANES na banda K do ferro coletados à temperatura ambiente com FeO e Fe_2O_3 para o (a) $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (c) $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (e) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (g) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Espectros XANES ajustados por combinação linear com os espectros de referências FeO e Fe_2O_3 , do: (b) $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (d) $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (f) $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (h) $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

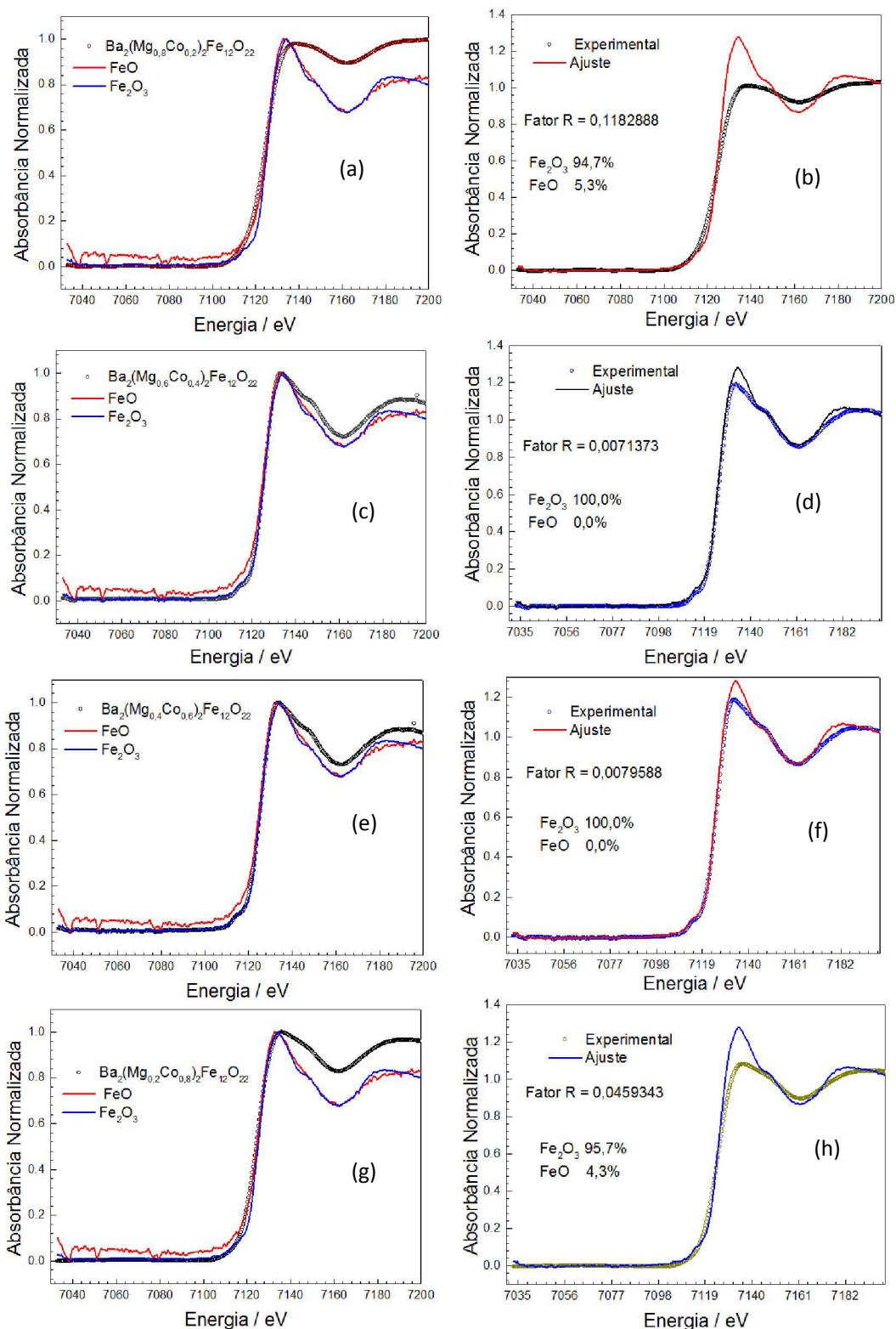


Figura 4-7. Espectros XANES na borda K do ferro coletados à temperatura ambiente com FeO e Fe_2O_3 para o (a) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (c) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (e) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (g) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Espectros XANES ajustados, por combinação linear com os espectros de referências FeO e Fe_2O_3 , do: (b) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (d) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (f) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (h) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

4.2.2 Medidas XANES na borda K do cobalto e XPS no sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1)

Na Figura 4-8, temos um comparativo entre os espectros XANES das amostras $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; x=0,4; x=0,6; x=0,8$ e $x=1$). Essa figura mostra que as posições dos picos e a forma dos espectros praticamente ficam inalteradas.

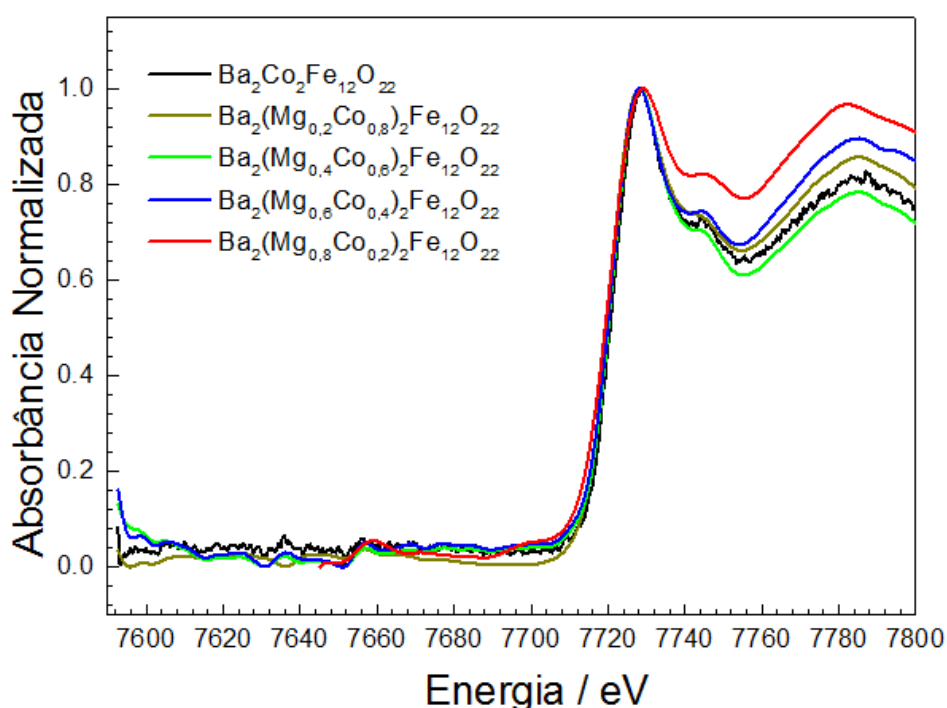


Figura 4-8. Espectros XANES na borda K do cobalto coletados à temperatura ambiente para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1).

Com a finalidade de se investigar o estado de oxidação dos íons de cobalto presentes nas amostras sintetizadas que contêm cobalto comparamos os espectro XANES das amostras na borda K do cobalto com os espectros das amostras padrões Co_2O_3 e $\text{Co}(\text{OH})_2$ de valências $3+$ e $2+$, respectivamente. Subsequentemente foram realizados ajustes por combinação linear com os espectros de referências (vide Figura 4-9). Dos ajustes vemos que em todas as

amostras, além do esperado íon Co^{2+} , há também a existência de íons Co^{3+} , sendo o percentual deste maior em todas as amostras com exceção da amostra $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. A presença de íons de Co com valência 3+ revelam que os íons Co^{2+} sofrem oxidação devendo haver nas amostras excesso de oxigênio para manter a eletroneutralidade.

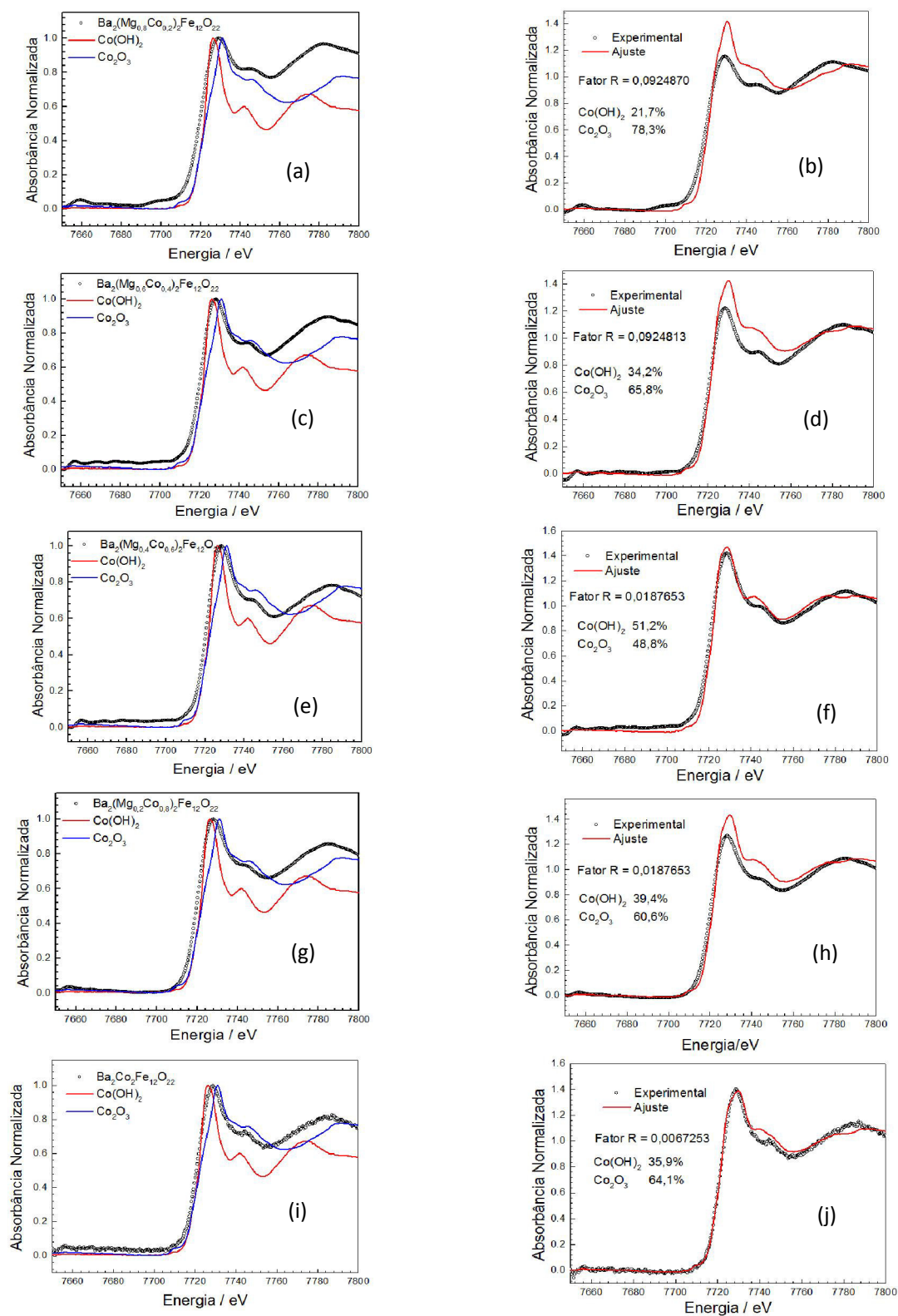


Figura 4-9. Espectros XANES na borda K do cobalto coletados à temperatura ambiente com Co(OH)_2 e Co_2O_3 para o: (a) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (c) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (e) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (g) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$. Espectros XANES ajustados por combinação linear com os espectros de referências Co(OH)_2 e Co_2O_3 do: (b) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (d) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (f) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, (h) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ e (j) $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$.

Na Figura 4-10, temos o espectro XPS do Fe_{2p} para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1). Da figura vemos que os principais picos das amostras praticamente não se deslocam estando localizados em $710,7$ eV e $724,3$ eV. Interessante notar que a forma dos espectros XPS mantém-se inalterados, mostrando que o estado de oxidação do ferro não é modificado com alteração de teor de cobalto nas amostras. Tendo em vista que a forma dos espectros e as posições dos picos estão de acordo com as do espectro padrão do Fe_{2p} para o Fe_2O_3 reportado por Moulder et al. [58], conclui-se que a valência dos íons Fe presentes nas amostras é, predominantemente, $3+$. Este resultado confirma os resultados que obtivemos com as medidas XANES na borda K do ferro para estas mesmas amostras.

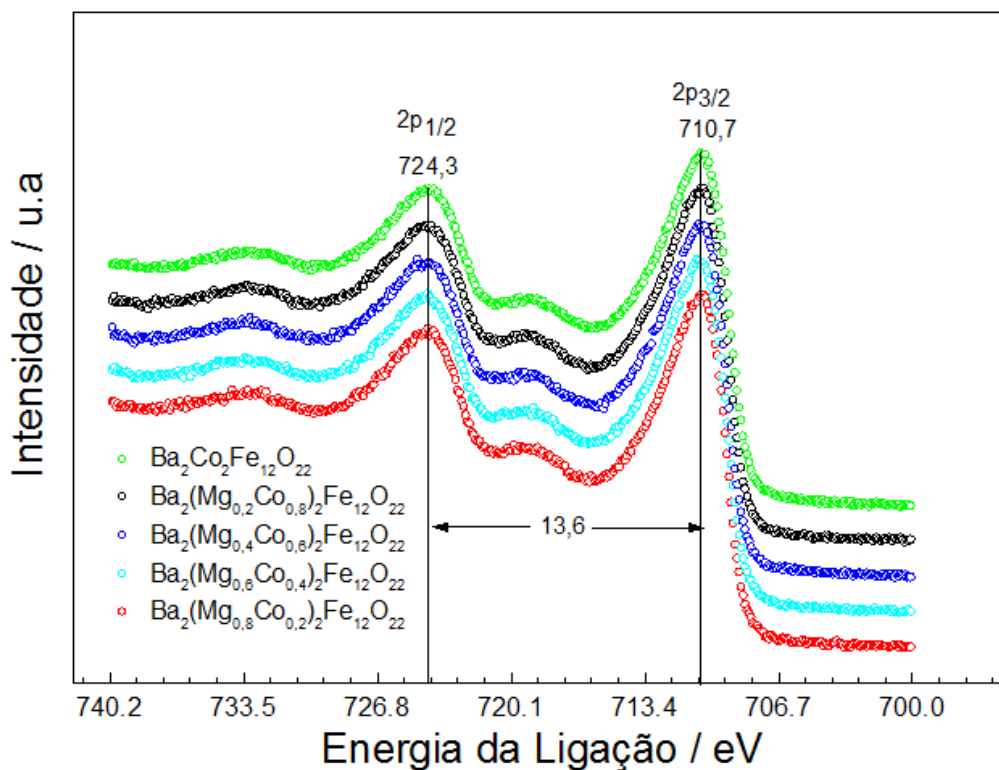


Figura 4-10. Espectro XPS Fe_{2p} para o Co_2Y e $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$).

Na Figura 4-11, temos os espectros XPS Co_{2p} para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0; x = 0,2; x = 0,4; x = 0,6; x = 0,8$ e $x=1$), assim como no caso do XPS Fe_{2p} , os espectros praticamente mantêm a sua forma inalterada e os picos principais (em 779,3 eV e em 794,6 eV) não variam. Isso significa que o estado de oxidação do cobalto nas amostras independe da concentração de cobalto presentes nestas. Comparando os espectros XPS medidos com os espectros padrões Co_{2p} do Co , CoO , $\text{Co}(\text{OH})_2$ e Co_3O_4 reportados por Biesinger et al. [59], vemos que os espectros XPS das amostras se assemelham mais ao espectro do Co_3O_4 . Isto indica que as amostras apresentam estados de oxidação 3+ e 2+ para o cobalto, o que corrobora o resultado obtido por medida XANES na borda K do cobalto para essas amostras.

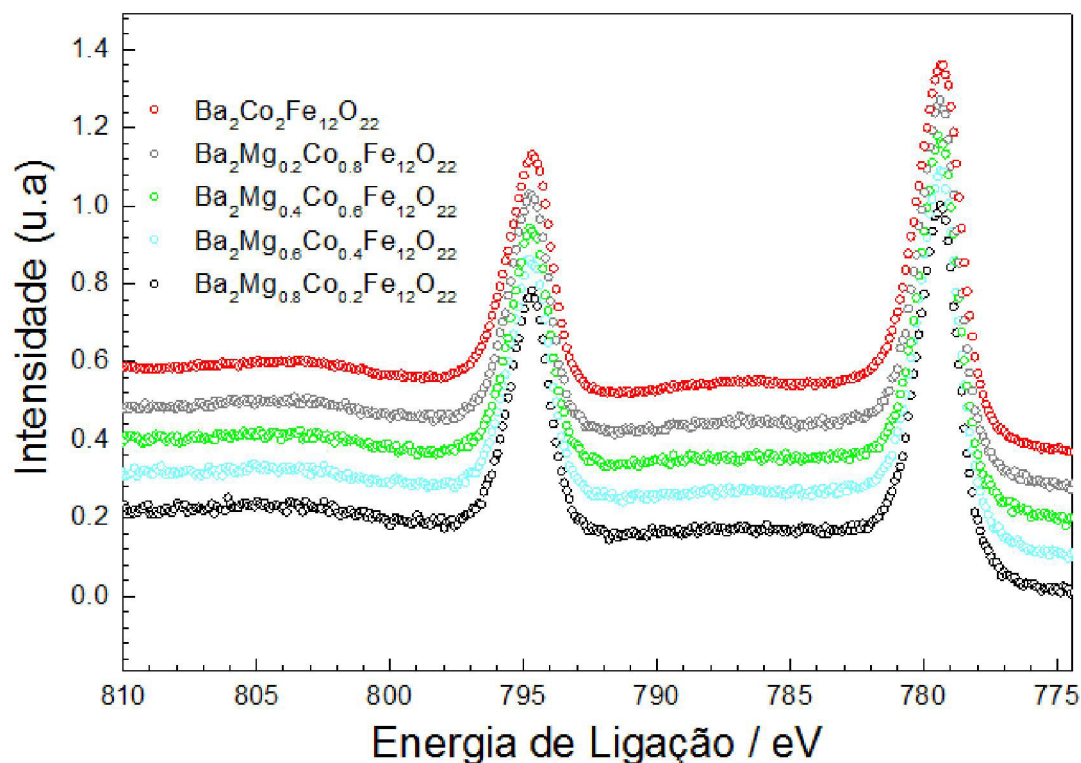


Figura 4-11. Espectro XPS Co_{2p} para o Co_2Y ($\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$) e $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0; 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$).

4.3 Teoria de grupos para as amostras $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}) e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$.

Como já dito anteriormente, as hexaferritas tipo Y possuem simetria pertencente ao grupo espacial $R\bar{3}m$. A distribuição dos modos normais em termos das representações irredutíveis deste grupo pode ser feita com base na ocupação dos sítios de acordo com o método do grupo fator, descrito por Porto *et al* [60]. A Tabela 4-17 mostra a contribuição de cada sítio do $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}) para as vibrações da rede. Do ponto de vista da teoria de grupos são previstos: 32 modos ativos no Raman ($14 A_{1g} \oplus 18 E_g$), 32 modos ativos no infravermelho ($14 A_{2u} \oplus 18 E_u$), 8 silenciosos ($4A_{1u} \oplus 4A_{2g}$) e 3 acústicos ($E_u \oplus A_{2u}$).

No que tange a BaM, pertencente ao grupo espacial $P6_3/mmc$, da teoria de grupos espera-se: 42 modos ativos no Raman ($11A_{1g} \oplus 14E_{1g} \oplus 17 E_{2g}$), 30 modos ativos no infravermelho ($13 A_{2u} \oplus 17 E_{1u}$), 54 silenciosos ($4A_{2g} \oplus 13B_{1g} \oplus 3B_{2g} \oplus 3A_{1u} + 4B_{1u} \oplus 12B_{2u} \oplus 15E_{2u}$) e 3 acústicos ($E_{1u} \oplus A_{2u}$). A contribuição de cada sítio do $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ para os modos vibracionais constam na Tabela 4-18.

Tabela 4-17. Contribuição dos sítios da Hexaferrita tipo Y para os modos vibracionais.

Íon	Sítio	Simetria	Contribuição
Ba	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Fe ⁽¹⁾ /Me	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Fe ⁽²⁾ /Me	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Fe ⁽³⁾ /Me	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
Fe ⁽⁴⁾ /Me	3b	D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$
Fe ⁽⁵⁾ /Me	18h	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
Fe ⁽⁶⁾ /Me	3 ^a	D_{3d}	$A_{2u} \oplus E_u$
O ⁽²⁾	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O ⁽²⁾	6c	C_{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus E_g \oplus E_u$
O ⁽³⁾	18h	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
O ⁽⁴⁾	18h	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$
O ⁽⁵⁾	18h	C_s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 3E_g \oplus 3E_u$

Tabela 4-18. Contribuição dos sítios cristalográficos da BaM para os modos vibracionais.

Íon	Sítio	Simetria	Contribuição
Ba	2d	D' _{3h}	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$
Fe ⁽¹⁾	2a	D _{3d}	$A_{2u} \oplus B_{2u} \oplus E_{1u} \oplus E_{2u}$
Fe ⁽²⁾	2b	D' _{3h}	$A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$
Fe ⁽³⁾	4f	C ^d _{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$ $\oplus E_{2u}$
Fe ⁽⁴⁾	4f	C ^d _{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus E_{2g}$ $\oplus E_{2u}$
Fe ⁽⁵⁾	12k	C ^d _s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus$ $B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_{1g} \oplus 3E_{1u} \oplus 3E_{2g}$ $\oplus 3E_{2u}$
O ⁽¹⁾	4e	C ^d _{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus$ $E_{2g} \oplus E_{2u}$
O ⁽²⁾	4f	C ^d _{3v}	$A_{1g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{2u} \oplus E_{1g} \oplus E_{1u} \oplus$ $E_{2g} \oplus E_{2u}$
O ⁽³⁾	6h	C' _{2v}	$A_{1g} \oplus A_{2g} \oplus A_{2u} \oplus B_{1g} \oplus B_{1u} \oplus B_{2u} \oplus$ $E_{1g} \oplus 2E_{1u} \oplus 2E_{2g} \oplus E_{2u}$
O ⁽⁴⁾	12k	C ^d _s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus$ $B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_{1g} \oplus 3E_{1u} \oplus 3E_{2g}$ $\oplus 3E_{2u}$
O ⁽⁵⁾	12k	C ^d _s	$2A_{1g} \oplus A_{1u} \oplus A_{2g} \oplus 2A_{2u} \oplus 2B_{1g} \oplus$ $B_{1u} \oplus B_{2g} \oplus 2B_{2u} \oplus 3E_{1g} \oplus 3E_{1u} \oplus 3E_{2g}$ $\oplus 3E_{2u}$

4.4 Espectroscopia no Infravermelho à Temperatura Ambiente

Todas as medidas dos espectros no infravermelho das amostras foram feitas usando a técnica de reflectância especular. Os ajustes dos espectros foram realizados usando o programa IRFit 2.0.

4.4.1 Sistema $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{Me}=\text{Mg}^{2+}$, Zn^{2+} e Co^{2+})

Na Figura 4-12 temos o espectro de reflectância especular com incidência normal, no intervalo de 100 cm^{-1} a 2001 cm^{-1} , para os compostos Co_2Y , Mg_2Y e Zn_2Y . As linhas sólidas representam os ajustes baseados no modelo semiquântico de quatro parâmetros [61], os quais foram feitos com o uso de um programa de mínimos quadrados não linear, denominado IRFIT . De acordo com este modelo, a constante dielétrica ($\varepsilon_r(\omega)$) é dada por:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^N \frac{\Omega_{j,LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,LO}}{\Omega_{j,TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{j,TO}}, \quad (4.1)$$

onde N é o número de fônons polares e ε_∞ é a constante dielétrica óptica devido a contribuição da polarização eletrônica; $\Omega_{j,LO}$ e $\Omega_{j,TO}$, são as frequências longitudinal e transversal do j -ésimo fônion, respectivamente. Enquanto $\gamma_{j,LO}$ e $\gamma_{j,TO}$ são os amortecimentos associados as vibrações longitudinal e transversal, respectivamente. É possível ajustar os espectros de reflectância com este modelo, levando em conta a equação de Fresnel [62] para um ângulo de incidência quase-normal, a qual relaciona reflectância (R) e a função dielétrica da forma:

$$R = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon} - 1}{\sqrt{\varepsilon} + 1} \right|^2 \quad (4.2)$$

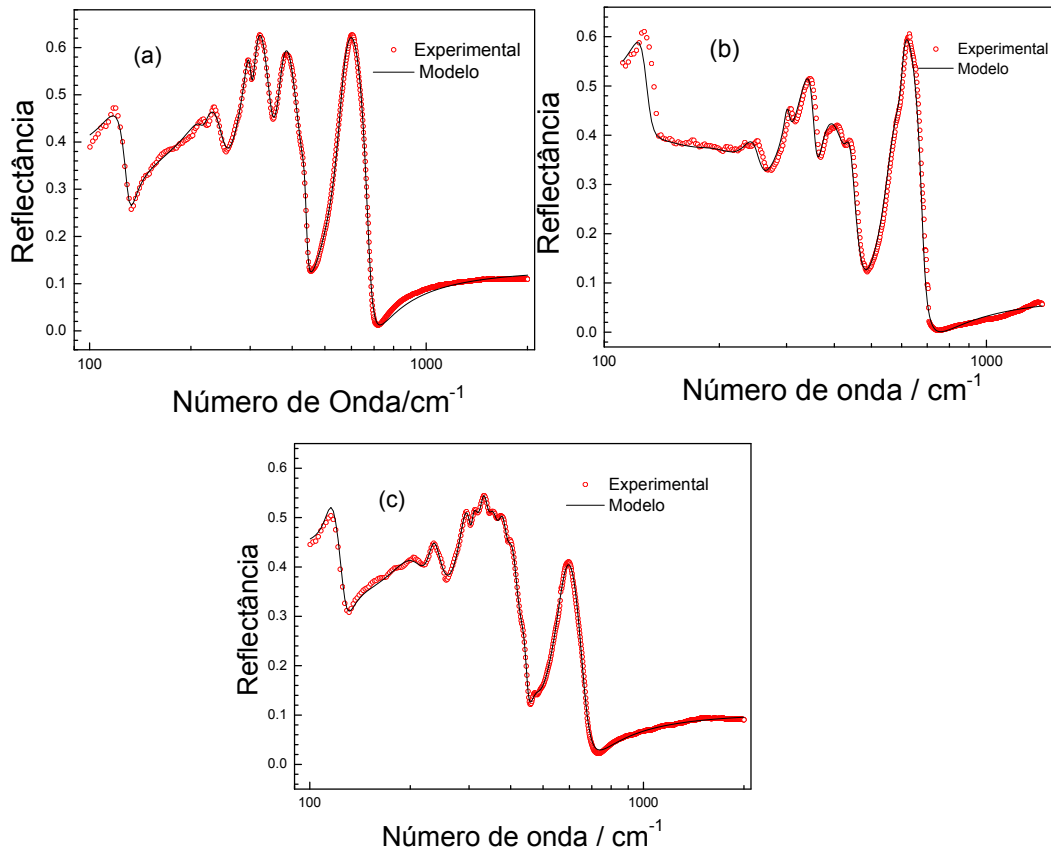


Figura 4-12. Espectros de Reflectância coletados à temperatura ambiente do (a) Co_2Y (b) Mg_2Y e (c) Zn_2Y .

Combinando-se as equações (4.1) e (4.2), ajusta-se o espectro de reflectância medido. Para tanto é necessário se fornecer ao programa, as posições e larguras dos modos óticos transversais (TO) e longitudinais (LO). As posições dos modos TO e LO que serviram como ponto de partida para o início dos ajustes dos espectros foram obtidos das posições dos picos da parte imaginária da constante dielétrica e da parte imaginária do inverso da constante dielétrica, respectivamente. Os parâmetros de dispersão obtidos do melhor ajuste para o Co_2Y , Zn_2Y e Mg_2Y são mostrados na Tabela 4-19, Tabela 4-20 e Tabela 4-21, respectivamente. A partir dos parâmetros de dispersão obtidos dos ajustes podemos obter a contribuição intrínseca dos fônons para a resposta dielétrica do Co_2Y e Zn_2Y na região de micro-ondas, a fim de

investigar se tais compostos são adequados em aplicações em dispositivos de micro-ondas (como ressonadores e filtros). Para tanto precisamos calcular a constante dielétrica estática (ϵ_s) no regime de micro-ondas ($\Omega_{j,TO} \gg \omega$) e o fator de qualidade descarregado (Q_u). A primeira é concedida por:

$$\epsilon_s = \epsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \Delta\epsilon_j, \quad (4.3)$$

onde $\Delta\epsilon_j$ é a força do oscilador, o qual é dado por:

$$\Delta\epsilon_j = \frac{\epsilon_\infty}{\Omega_{j,TO}^2} \times \frac{\prod_k (\Omega_{j,LO}^2 - \Omega_{j,TO}^2)}{\prod_{k \neq j} (\Omega_{j,LO}^2 - \Omega_{j,TO}^2)}. \quad (4.4)$$

No que diz respeito ao fator de qualidade descarregado, este é definido como o recíproco da tangente de perda $Q_u = \frac{1}{\tan\delta}$, onde

$$\tan\delta = \sum_j \tan\delta_j = \sum_j \omega \frac{\Delta\epsilon_j \gamma_{j,TO}}{\epsilon_s \Omega_{j,TO}^2}. \quad (4.5)$$

Com o auxílio das equações (4.3) a (4.5), foram calculados os parâmetros ϵ_{rs} e Q_u . Como vemos das Tabela 4-19, Tabela 4-20 e Tabela 4-21, tem-se: $\epsilon_s = 15,62$ e $Q_u \times f = 62,85$ THz para o Co_2Y , $\epsilon_s = 11,68$ e $Q_u \times f = 25,46$ THz para o Mg_2Y ao passo que para o Zn_2Y vale $\epsilon_s = 12,692$ e $Q_u \times f = 25,47$ THz. Os valores destes parâmetros, obtidos para a Co_2Y , Mg_2Y e Zn_2Y , são compatíveis aos reportados na literatura para que uma cerâmica possa ser usada como dispositivo de micro-ondas que são: $12 < \epsilon_s < 50$ e $Q_u \times f > 30$ THz [63]. Isso mostra que essas hexaferritas são candidatas em potencial para aplicações como ressoadores dielétricos. Como podemos ver da Tabela 4-20, os valores para as constantes dielétricas óptica ($\epsilon_\infty=2,97$) e estática($\epsilon_s=11,68$) obtidos para a Mg_2Y são menores que os valores reportados previamente na literatura para o monocristal, os quais são 4,8 e 19 para a constante dielétrica óptica e estática, medidos para um campo elétrico com polarização perpendicular ao eixo c,

respectivamente [46]. As diferenças entre as constantes dielétricas ópticas é devido ao fato de nossa medida no infravermelho médio (4000 - 400 cm^{-1}) ter ficado bastante ruidosa acima de 1400 cm^{-1} , o que nos levou a restringir o ajuste somente até esse número de onda mencionado. No que diz respeito à questão de termos obtido um valor menor para a constante estática, isso pode ser devido ao fato da medida da Mg_2Y ter ficado bastante ruidosa na região entre 210 cm^{-1} e 140 cm^{-1} , impossibilitando o aparecimento de eventuais modos que poderiam contribuir para a constante dielétrica.

Tabela 4-19. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Co_2Y à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j, \text{TO}}$	$\gamma_{j, \text{TO}}$	$\Omega_{j, \text{LO}}$	$\gamma_{j, \text{LO}}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j / \omega$
1	121,9	24,76	126,7	39,31	2,057	23341,736
2	127,2	24,81	130,31	10,91	0,075	783,194
3	215,7	21,23	216,49	17,86	0,246	764,435
4	233,03	40,14	250,76	40,25	2,857	14382,009
5	296,5	17,77	302,45	12,91	1,648	2268,563
6	311,2	22,38	347,62	40,31	2,017	3174,259
7	369,6	34,18	430,83	66,96	1,018	1734,649
8	436,5	24,12	441,13	17,63	0,013	11,207
9	560,1	47,59	679,1	47,00	1,232	1272,773
$\epsilon_\infty = 4,46$, $\epsilon_s = 15,62$ e $Q_0 \times f = 62,85$ THz.					$\Sigma \tan \delta_j = 47732,825 \times 10^{-8}$	

Tabela 4-20. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Mg₂Y à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	111,7	38,59	123,6	120,09	3,246	86444,054
2	124,0	14,36	129,7	13,95	0,033	265,365
3	207,1	76,31	215,2	73,35	0,821	12577,160
4	246,7	32,67	253,2	31,36	0,489	2260,153
5	301,4	12,78	303,3	13,84	0,209	253,168
6	340,0	65,78	355,6	22,38	2,389	11704,972
7	361,8	56,37	434,4	55,45	0,777	2881,045
8	434,4	33,48	454,9	54,62	0,000	0,000
9	558,0	71,73	600,6	39,50	0,734	1455,951
10	601,4	31,75	680,4	31,87	0,009	6,803

$\varepsilon_\infty = 2,97$, $\varepsilon_s = 11,68$ e $Q_u \times f = 25,46$ THz. $\Sigma \tan \delta_j/\omega = 117848,670 \times 10^{-8}$

Tabela 4-21. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Zn₂Y à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\varepsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	99,1	41,97	107,5	80,00	2,248	75636,613
2	115,6	11,71	116,2	23,92	0,072	499,751
3	126,0	26,61	127,0	13,81	0,139	1841,240
4	204,7	58,73	229,0	54,77	2,900	32029,948
5	234,1	22,25	237,8	50,00	0,072	231,097
6	292,5	28,96	304,6	14,07	1,458	3887,021
7	307,0	13,77	323,3	47,38	0,198	227,636
8	329,2	21,97	341,3	47,11	0,119	190,263
9	350,2	24,95	352,0	41,60	0,023	37,127
10	375,7	29,87	383,7	34,51	0,214	357,135
11	400,9	38,24	415,0	42,93	0,234	438,462
12	444,8	41,70	448,9	23,63	0,081	135,026
13	474,5	78,44	485,5	66,65	0,197	540,025
14	569,2	74,74	670,1	85,58	0,958	1740,807

$\varepsilon_\infty = 3,779$, $\varepsilon_s = 12,692$ e $Q_u \times f = 25,47$ THz. $\Sigma \tan \delta_j/\omega = 117792,2 \times 10^{-8}$

Como comentado na seção 4.3, de acordo com a teoria de grupos, para as hexaferritas tipo Y são previstos 32 modos ativos no infravermelho. Entretanto o número de bandas observadas (9 bandas observadas para o Co₂Y e 14 para o

Zn_2Y) é menor do que número teoricamente previsto. Tal diferença pode ser explicada, argumentando-se que a contribuição das forças dos osciladores ($\Delta\epsilon_j$) para as bandas que não são observadas deve ser muito pequena. Dessa forma a contribuição destas bandas para a resposta dielétrica desses compostos é negligenciável. Além disso, possivelmente, bandas com diferentes simetrias podem se localizar em posições bastante próximas umas das outras (quase degenerescência) de forma que as mesmas não podem ser separadas dentro da exatidão experimental. Como as bandas não podem ser resolvidas experimentalmente, estas são consideradas degeneradas no processo de ajuste.

Quanto à classificação das bandas no infravermelho do Co_2Y , Zn_2Y e Mg_2Y , esta pode ser feita de forma qualitativa, comparando-se os espectros de reflectância dessas hexaferritas com os espectros da magnetoplumbita e de ferritas [46]. Dessa forma a classificação de algumas bandas observadas, com simetria E_u , fica assim estabelecida: as bandas em 558 (Mg_2Y), 569 (Zn_2Y) e 561 cm^{-1} (Co_2Y) são oriundas do estiramento (ν_3) de tetraedros $(Mg/Zn/Co/Fe)O_4$, bandas no intervalo de 300 a 350 cm^{-1} são devido a modos de deformação (ν_2) dos mesmos tetraedros; modos em 240 - 300 cm^{-1} e 350 - 400 cm^{-1} são associados às vibrações (ν_4) dos octaedros¹ $(Mg/Co/Fe)O_6$ e as bandas em 444 (Zn_2Y) e 434 cm^{-1} (Co_2Y) são devido às vibrações de estiramento (ν_3) de octaedros FeO_6 e $(Co/Fe)O_6$, respectivamente; as bandas no intervalo de 130 a 235 cm^{-1} devem ser associadas as vibrações das ligações O-(Fe/Co/Mg)-O nas cadeias octaédricas e por fim modos de baixa frequência 112 cm^{-1} para a Mg_2Y , 99 cm^{-1} para o Zn_2Y e 122 cm^{-1} para o Co_2Y são atribuídos as vibrações de ligações Ba-O.

¹ Os íons Zn somente se localizam nos sítios tetraedrais [112].

4.4.2 Reflectância Especular à Temperatura Ambiente para o Sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$)

Na Figura 4-13, temos os comparativos entre os espectros para o sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1), no intervalo de 100 a 2001 cm^{-1} , a medida que cresce o teor de cobalto. Facilmente percebe-se que os espectros não são muito sensíveis com a substituição de magnésio por cobalto, visto que não há mudanças significativas nestes (exceto um aumento da intensidade da banda em torno de 500 cm^{-1} - 700 cm^{-1} em relação as das bandas em torno de 300 cm^{-1} - 400 cm^{-1} com o aumento do teor de cobalto, como indicam as setas na Figura 4-13). Dessa forma, pode-se descartar transições de fase estrutural na Mg_2Y quando se faz tal substituição. Este resultado para a reflectância especular concorda muito bem com os resultados de difração de raios X obtidos para estes compostos (vide subseção 4.1.2). Entretanto veremos na seção 4.5.2 que os espectros Raman são bastante modificados pela substituição de íons Mg por Co.

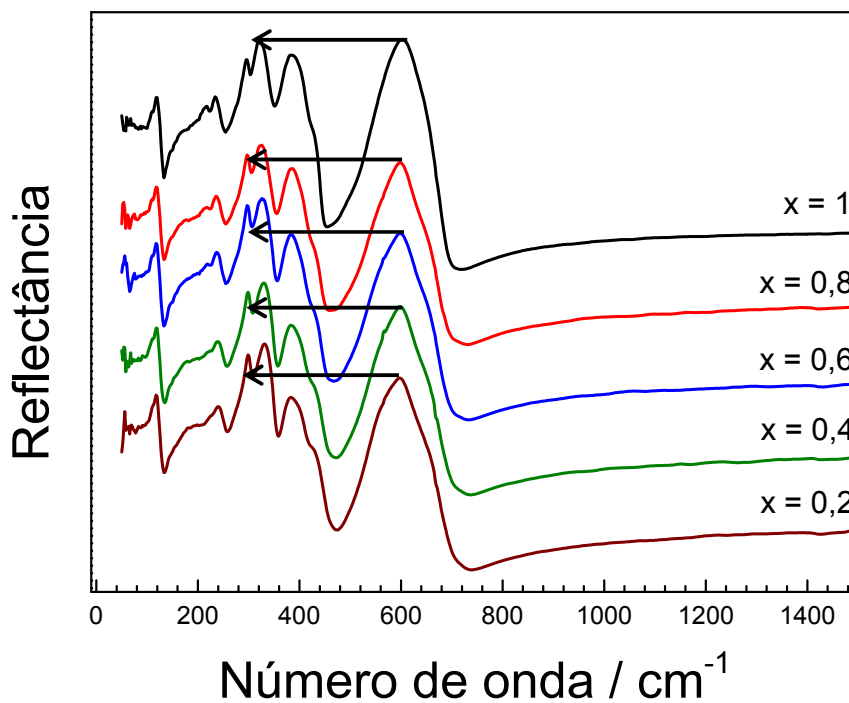


Figura 4-13. Comparação entre os espectros de reflectâncias das amostras $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1).

Na Figura 4-14, estão apresentados os espectros de reflectância ajustados à temperatura ambiente para o $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$), $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,4$), $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$) e $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$). Nesta, os círculos abertos são os dados experimentais, enquanto que as curvas contínuas são obtidas do modelo semi-quântico de quatro parâmetros. Na Tabela 4-22 à Tabela 4-25 são mostrados os parâmetros de dispersão obtidos do melhor ajuste para essas amostras. Pela análise dos valores, apresentados nessas Tabelas, da constante dielétrica estática na região de micro-ondas e do produto do fator de qualidade descarregado pela frequência, vemos que, assim como, a Mg_2Y , Co_2Y e Zn_2Y , as hexaferritas $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x = 0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$) também são viáveis para aplicações em dispositivos de micro-ondas.

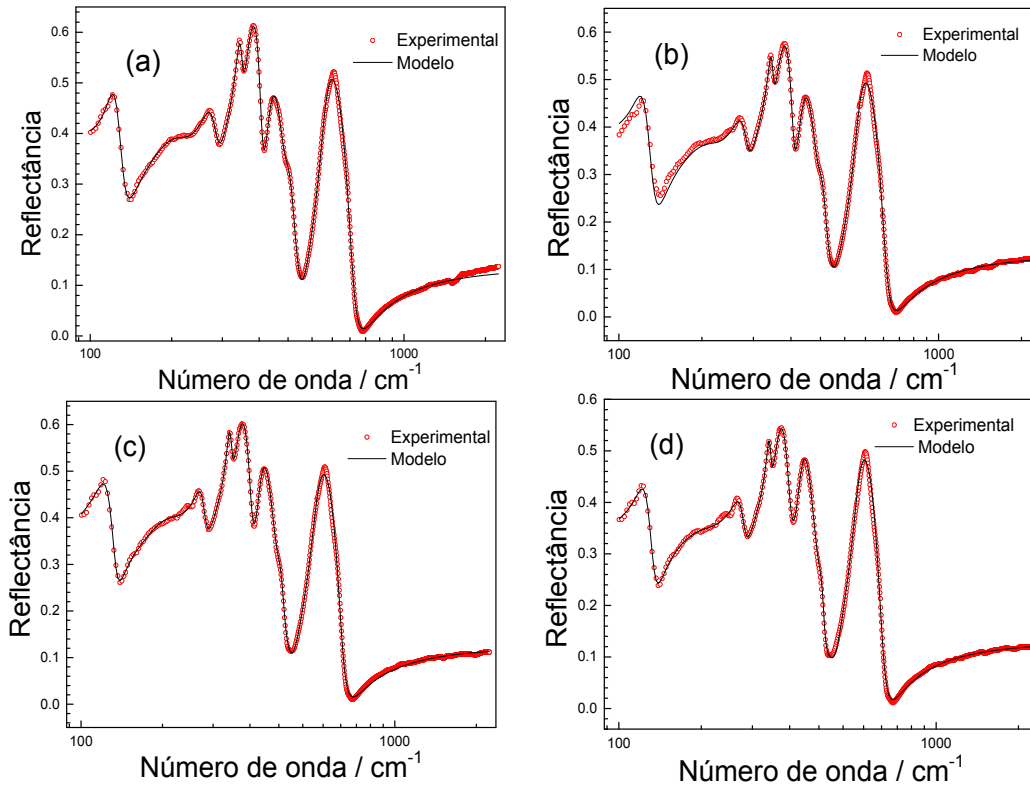


Figura 4-14. Espectros de Reflectância experimentais e ajustados à temperatura ambiente para amostras: (a) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,8}\text{Co}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$); (b) $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,6}\text{Co}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,4$); $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,4}\text{Co}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$) e $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{0,2}\text{Co}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$).

Tabela 4-22. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Ba₂(Mg_{0,8}Co_{0,2})₂Fe₁₂O₂₂(x=0,2) à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	118,8	12,83	120,9	55,81	1,659	8878,313
2	121,9	74,62	127,0	15,61	0,533	15751,485
3	190,0	63,72	199,4	67,90	1,838	19125,967
4	244,8	32,19	253,1	28,16	1,292	4090,248
5	299,6	16,77	305,1	14,60	1,478	1626,676
6	319,2	38,02	352,8	22,45	2,945	6473,721
7	369,3	41,34	414,0	50,86	1,027	1833,574
8	426,3	47,56	451,3	55,97	0,204	314,187
9	462,2	85,50	465,0	61,42	0,019	44,404
10	556,0	56,14	688,7	68,23	1,346	1440,587
$\epsilon_\infty = 4,63, \epsilon_s = 16,97$ e $Q_u \times f = 50,35$ THz.					$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 59579,164 \times 10^{-8}$	

Tabela 4-23. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Ba₂(Mg_{0,6}Co_{0,4})₂Fe₁₂O₂₂(x=0,4) à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	118,0	16,02	120,0	59,04	1,639	11580,169
2	121,5	74,83	127,9	15,10	0,785	24443,894
3	192,9	70,91	202,2	71,37	1,636	19169,192
4	245,7	30,06	252,6	24,89	0,983	3009,569
5	299,8	13,07	303,4	12,11	0,935	835,573
6	319,7	44,23	351,9	22,98	3,183	8466,289
7	368,7	42,63	417,4	47,40	1,097	2114,529
8	428,7	41,93	448,6	44,47	0,155	217,257
9	460,7	86,48	467,0	73,97	0,046	115,230
10	560,0	55,01	686,1	66,87	1,256	1354,624
$\epsilon_\infty = 4,551, \epsilon_s = 16,27$ e $Q_u \times f = 42,07$ THz.					$\Sigma \tan \delta_j/\omega = 71306,326 \times 10^{-8}$	

Tabela 4-24. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Ba₂(Mg_{0,4}Co_{0,6})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,6) à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	120,4	16,45	121,82	61,69	1,730	14469,762
2	122,0	50,20	128,76	12,78	0,169	4200,843
3	184,2	62,47	188,00	82,91	0,565	7658,118
4	242,6	21,94	248,36	20,55	0,810	2224,245
5	297,5	13,19	301,81	13,16	1,036	1136,871
6	316,6	38,21	350,52	27,59	2,656	7455,972
7	369,7	37,27	420,45	62,23	0,908	1825,183
8	432,9	33,25	440,79	35,81	0,052	67,899
9	466,4	92,24	467,00	63,75	0,009	28,994
10	558,8	62,51	681,93	65,31	1,320	1946,320

$\epsilon_\infty = 4,32$ $\epsilon_s = 13,57$ e $Q_u \times f = 73,14$ THz. $\Sigma \tan \delta_j/\omega = 41014,207 \times 10^{-8}$

Tabela 4-25. Parâmetros de dispersão obtidos do espectro de reflectância do Ba₂(Mg_{0,2}Co_{0,8})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0,8) à temperatura ambiente.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	121,1	14,98	125,0	54,93	1,209	9541,624
2	126,6	56,58	128,5	13,42	0,126	3436,584
3	180,3	80,35	187,2	93,13	0,997	19039,437
4	243,0	25,02	248,7	22,54	0,692	2266,568
5	298,2	10,96	301,1	11,33	0,572	544,606
6	318,7	36,78	348,3	32,25	2,370	6633,003
7	372,8	39,50	420,7	65,09	1,028	2257,040
8	438,5	27,07	442,8	22,37	0,041	44,939
9	474,4	96,69	475,2	61,32	0,020	65,507
10	564,2	57,04	681,1	65,03	1,373	1901,486

$\epsilon_\infty = 4,50$, $\epsilon_s = 12,93$ e $Q_u \times f = 65,56$ THz. $\Sigma \tan \delta_j/\omega = 45730,793 \times 10^{-8}$

4.4.3 O BaFe₁₂O₁₉ (BaM)

Na Figura 4-15, temos o espectro ajustado de reflectância especular da BaM à temperatura ambiente. A Tabela 4-26 mostra os parâmetros de dispersão extraídos do ajuste. O valor obtido do ajuste para a constante dielétrica estática ($\epsilon_s = 14,49$) é menor do que o reportado, anteriormente, por Nikolic et al [64] no monocristal ($\epsilon_s = 17,2$) enquanto que o valor que obtivemos da constante

óptica ($\epsilon_\infty = 5,33$) é maior do que o obtido para este parâmetro obtido pelos mesmos autores ($\epsilon_\infty = 4$). Os valores de $\epsilon_s = 14,49$ e de $Q_u \times f = 222$ THz confirmam a Hexaferrita de Bário como adequada para aplicação em dispositivos de micro-ondas [39,63].

Como vemos da Tabela 4-26 dos 30 modos ativos (vide seção 4.3) no infravermelho previsto pela teoria de grupos apenas 15 modos são observados. Baseando-nos em estudos anteriores de propriedades vibracionais no infravermelho na BaM [65–67], podemos classificar nossas bandas com segue: as bandas em 120 cm^{-1} e 126 cm^{-1} são devido a vibrações de Ba-O com simetria E_{1u} e A_{2u} , respectivamente. As bandas 533 e 561 cm^{-1} são associadas a vibração de ligações Fe-O de tetraedros FeO_4 no sítio $4f_1$, tendo simetria E_{1u} . Quanto a banda em 394 cm^{-1} , esta é atribuída à vibração A_{2u} de ligações Fe-O do octaedro FeO_6 no sítio $4f_2$. As bandas em 359 , 327 e 297 cm^{-1} são vibrações E_{1u} e A_{2u} das ligações Fe-O do octaedro FeO_6 no sítio $2a$. Os modos 284 e 240 cm^{-1} são devido a vibrações da ligação Fe-O do octaedro FeO_6 no sítio $12k$ com simetrias A_{2u} e E_{1u} , respectivamente. As bandas em 212 , 195 e 173 cm^{-1} são devido à vibrações de ligações Fe-O na bipirâmide FeO_5 no sítio $2b$, sendo a primeira banda com simetria A_{2u} e as outras duas com simetria E_{1u} .

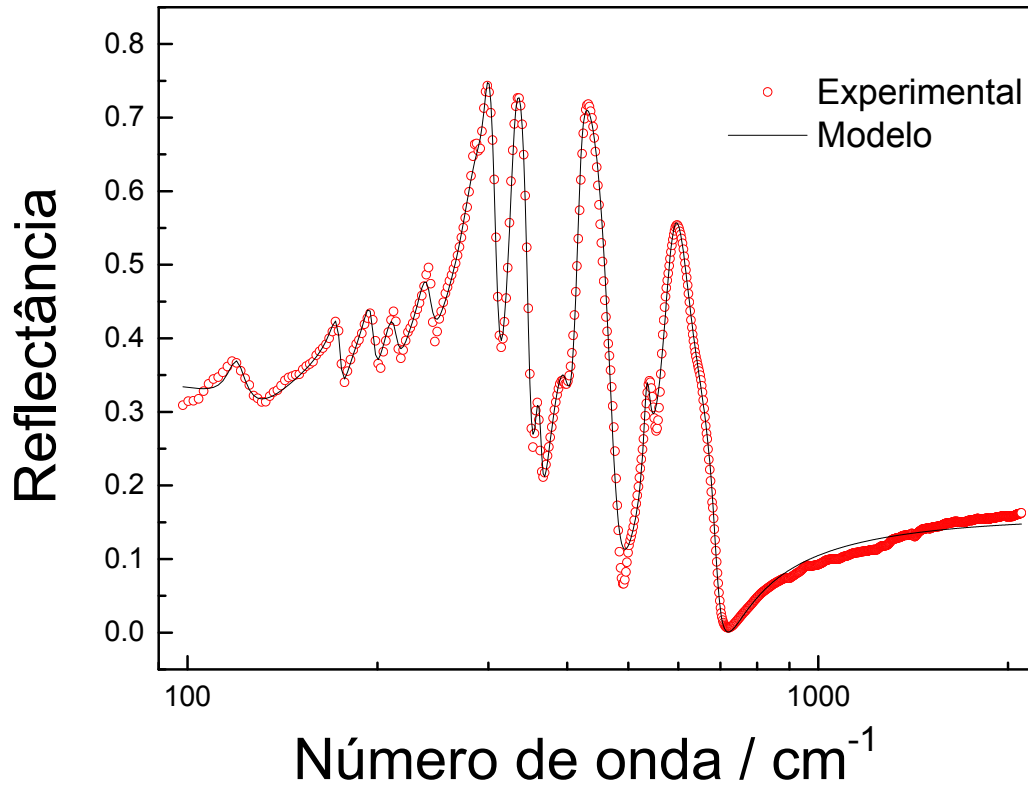


Figura 4-15. Espectro de Reflectância à temperatura ambiente da BaM

Tabela 4-26. Parâmetros de dispersão extraídos do melhor ajuste do espectro de Reflectância da BaM.

Modo	$\Omega_{j,TO}$	$\gamma_{j,TO}$	$\Omega_{j,LO}$	$\gamma_{j,LO}$	$\Delta\epsilon_j$	$10^8 \tan \delta_j/\omega$
1	119,81	8,33	120,27	11,32	0,1265	506,7
2	126,75	71,98	126,78	52,61	0,0058	178,4
3	173,42	6,28	174,95	6,21	0,3539	510,1
4	195,42	7,55	197,34	8,01	0,4003	546,3
5	212,35	10,26	214,22	11,17	0,3390	532,4
6	239,58	12,60	242,76	14,93	0,5989	907,4
7	283,94	22,42	296,28	24,98	3,3953	6517,1
8	297,06	11,57	309,89	13,53	0,1267	114,6
9	327,43	11,87	348,93	13,01	1,0015	765,3
10	359,70	11,35	363,78	10,71	0,1169	70,8
11	394,56	37,10	404,08	20,57	0,7412	1219,1
12	418,31	11,30	475,95	36,37	0,9663	430,7
13	533,70	12,18	536,60	21,33	0,0712	21,0
14	576,29	37,91	615,50	89,89	0,6958	548,2
15	640,90	175,23	688,54	27,04	0,2195	646,2

$\epsilon_\infty = 5,33$, $\epsilon_s = 14,49$ e $Q_u \times f = 222$ THz. $\Sigma \tan \delta_j/\omega = 13514,3 \times 10^{-8}$

4.5 Espectroscopia Raman à Temperatura Ambiente

Todos os espectros Raman à temperatura ambiente das amostras foram ajustadas por meio do programa peakfit, utilizando-se lorentzianas.

4.5.1 Compostos $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+})

A Figura 4-16 mostra os espectros do $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Me= Mg^{2+} , Zn^{2+} e Co^{2+}) à temperatura ambiente. Foram observados 16 modos para a Mg_2Y nas posições: 726, 701, 666, 581, 499, 467, 409, 372, 323, 216, 296, 267, 185, 133, 95 e 84 cm^{-1} e 19 para a Zn_2Y nas posições: 723, 697, 659, 600, 494, 460, 425, 385, 360, 330, 289, 280, 254, 221, 188, 174, 130, 94 e 85 cm^{-1} . Enquanto que para o Co_2Y foram observados 17 modos nas seguintes posições: 714, 698, 666, 622, 563, 493, 457, 408, 317, 285, 248, 205, 175, 131, 107, 93 e 85 cm^{-1} . Como vemos o número de modos Raman observados para as amostras é bem menor do que o previsto pela teoria de grupos para este sistema, que é de 42 modos (vide seção 4.2). Essa diferença se deve provavelmente ao fato das demais bandas não serem intensas o suficiente para serem observadas e também pela proximidade das posições das bandas que não podem ser distinguidas devido à limitação na resolução experimental.

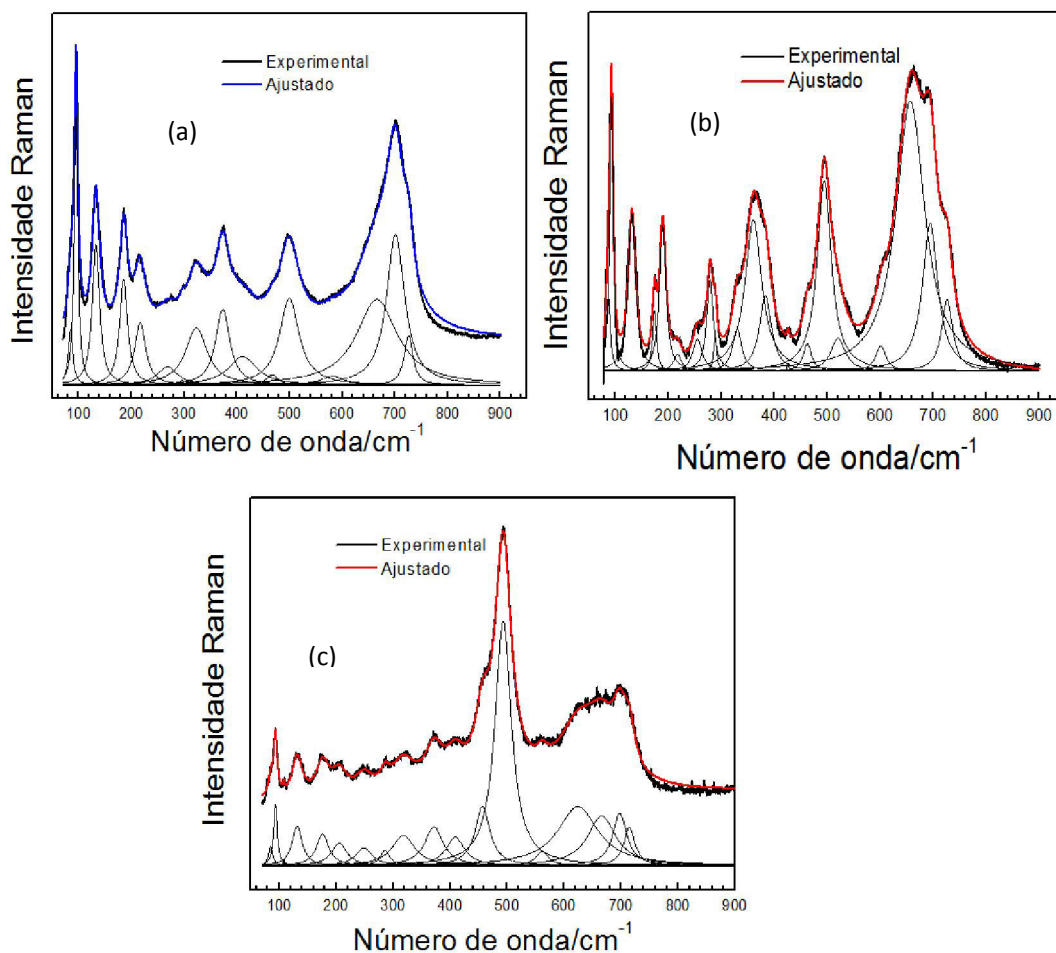


Figura 4-16. Espectros Raman Coletados à Temperatura Ambiente do (a) Mg_2Y (b) Zn_2Y e (c) Co_2Y .

As simetrias das principais bandas podem ser classificadas comparando os espectros com o espectro Raman do isoestrutural $Ba_{0,5}Sr_{1,5}Zn_2Fe_{12}O_{22}$ [68], o que nos permite concluir que: para o composto Mg_2Y as bandas 726, 701, 499, 372 e 216 cm^{-1} possuem simetria A_{1g} , enquanto que 323, 185, 133, 95 e 84 E_g ; para o Zn_2Y as bandas em 697, 657, 494, 360 e 188 cm^{-1} são A_{1g} ao passo que as bandas 289, 174, 130, 94 e 85 cm^{-1} são E_g e por fim para o Co_2Y as bandas centradas em 698, 493, 371 e 205 cm^{-1} possuem simetria A_{1g} e no que diz respeito as bandas em 317, 175, 131, 93 e 85 cm^{-1} E_g . Na análise de um espectro Raman, é útil identificar as vibrações (dobramentos, estiramentos, librações) que aparecem no espectro. Entretanto, para as amostras em discussão, tal tarefa não

é trivial tendo em vista a complexidade de sua estrutura cristalina a qual é formada por cadeias de octaedros FeO_6 que não são isolados, compartilhando arestas e faces, sendo localizados em quatro sítios diferentes. Mas, ainda assim, podemos classificar de forma qualitativa algumas bandas dos compostos, considerando-se que a estrutura cristalina dessas hexaferritas são formadas por grupos de octaedros e tetraedros. Neste contexto, a classificação pode ser feita comparando o espectros Raman da $\text{Mg}_2\text{Y}, \text{Co}_2\text{Y}$ e Zn_2Y com os espectros da magnetoplumbita e de ferritas espinel [40], que são materiais que possuem grupos octaédricos e tetraédricos nas suas estruturas.

É sabido da literatura que ferritas (AFe_2O_4 , onde A é um cátion divalente) são caracterizados por bandas A_{1g} na região de 660 a 720 cm^{-1} que independe da natureza do íon divalente [40], as quais são associadas ao estiramento de tetraedros Fe^{3+}O_4 . Além disso, estudos revelam que modos A_{1g} na região de 460 a 640 cm^{-1} [40], em ferritas com estrutura espinel normal, são dominados por octaedros Fe^{3+}O_6 . Levando em conta que os compostos $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($\text{Me}=\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ e Co^{2+}) possuem o bloco espinel S, com composição $\text{Me}_2^{2+}\text{Fe}_4\text{O}_8$, sugerimos que as bandas entre 650 a 730 cm^{-1} presentes nestes compostos são associadas a vibrações dos tetraedros MeO_4 nos blocos S e T (com $\text{Me}=\text{p}(\text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+})+(1-\text{p})\text{Fe}^{3+}$), onde p é população de íons magnésio, zinco ou cobalto). Enquanto que as bandas na região de 320 cm^{-1} a 640 cm^{-1} são devido a vibrações de octaedros MeO_6 . As bandas em baixa frequência geralmente são associadas a cátions pesados. Por esse motivo assinamos o modos na região de 95 a 140 cm^{-1} como sendo devido a vibrações de Ba-O. Por fim as banda em 185, 174 e 175 cm^{-1} para o Mg_2Y , o Zn_2Y e o Co_2Y pode ser assinada como sendo associada a vibrações de todo o bloco espinel S, pois é nessa região que se encontra os modos relativos ao bloco espinel em ferritas [69]. A classificação do fônons está resumida na Tabela 4-27.

Tabela 4-27. Classificação dos principais modos raman observados para a Mg_2Y , Co_2Y e Zn_2Y (Me = Mg, Co ou Zn).

Número de onda para o Mg_2Y	Número de onda para o Co_2Y	Número de onda para o Zn_2Y	Simetria	Descrição
726	714	697	A_{1g}	Estiramento MeO_4
701	698	657	A_{1g}	Estiramento MeO_4
499	493	494	A_{1g}	Estiramento MeO_6
372	371	360	A_{1g}	Vibrações MeO_6
323	317	289	E_g	Vibrações de todo o octaedro MeO_6
216	205	188	A_{1g}	Vibração das ligações O-Me-O
185	175	174	E_g	Vibração de todo o bloco S
133	131	130	E_g	Vibração Ba-O
95	93	94	E_g	Vibração Ba-O

4.5.2 Compostos $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6$ e $0,8$)

Agora estudaremos os fônons Raman ao substituímos íons Mg^{2+} por Co^{2+} de acordo com a estequiometria $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ com $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1. Tal análise pode ser feita através de uma inspeção das Figura 4-17 e Figura 4-18. Como podemos ver, com exceção da banda em 702 cm^{-1} , as bandas Raman são deslocados para regiões de baixa frequência à medida que o íon Co é inserido. Isso se explica pelo fato dos íons Co serem mais pesados que os íons Mg. As bandas em 665 (lorentziana azul claro), 702 (lorentziana cinza) e 727 cm^{-1} (lorentziana preta) ficam menos intensas com o aumento de concentração de Co^{2+} .

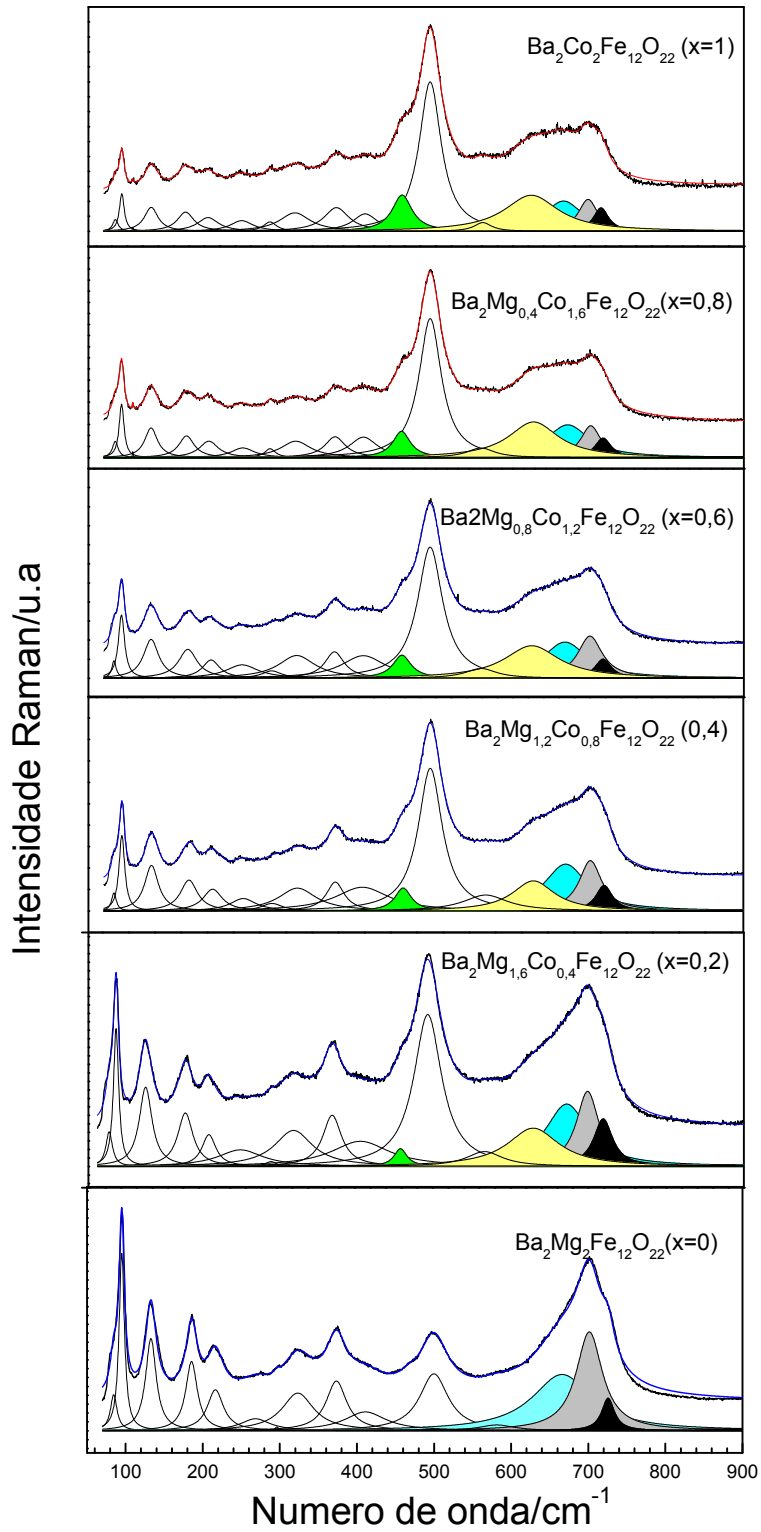


Figura 4-17. Espectros Raman da hexaferrita tipo Y para $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ para $x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1.

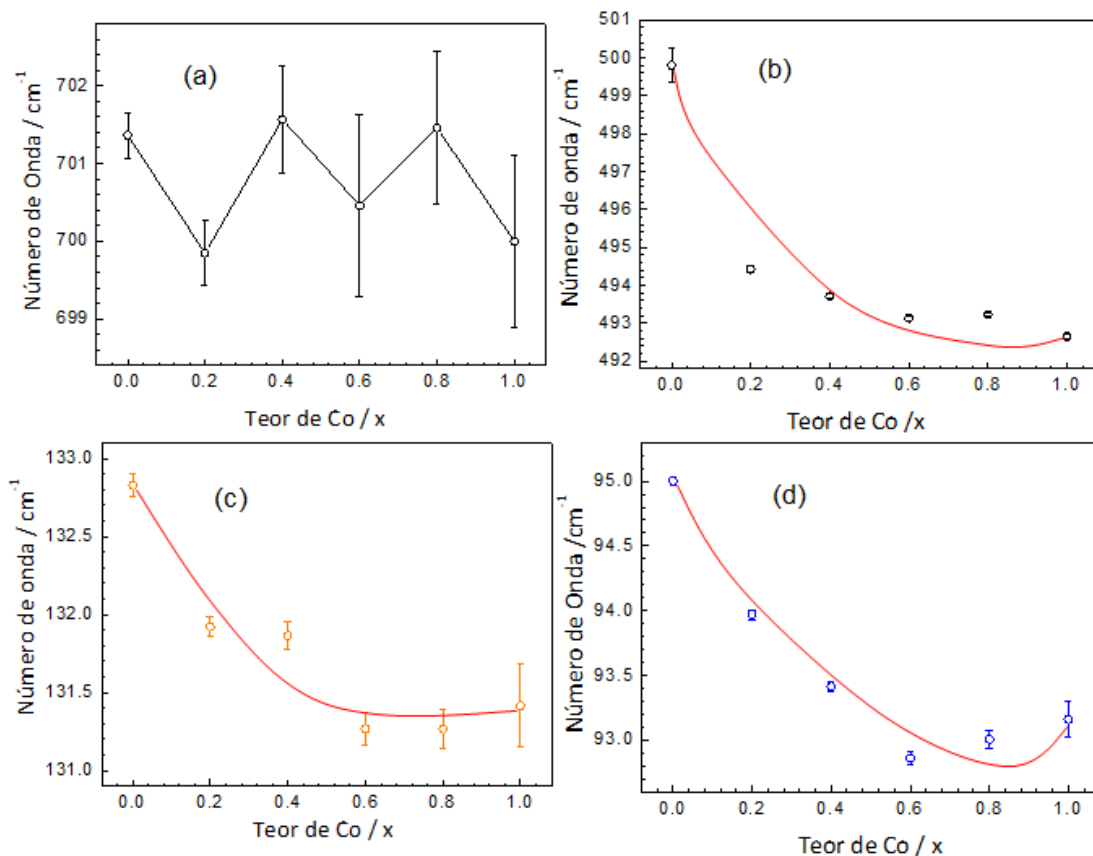


Figura 4-18. Variação do número de onda do Mg₂Y com o aumento de concentração do cobalto para (a) 702 cm⁻¹ (b) 498 cm⁻¹ (c) 133 cm⁻¹ e (d) 95 cm⁻¹.

Na Figura 4-19, temos a intensidade integrada dos modos em 702 cm⁻¹ e 498 cm⁻¹ em função do teor de cobalto. Desta, vemos que a intensidade integrada do modo 702 cm⁻¹ decresce quando se aumenta a concentração de cobalto. Isto mostra que este modo tem grande contribuição dos movimentos de íons de magnésio. Quanto ao modo em 498 cm⁻¹, percebe-se que a intensidade integrada cresce com o aumento de teor de cobalto. É reportado na literatura que a intensidade integrada de um modo específico é proporcional ao número de osciladores correspondentes [70], desta informação conclui-se que a intensidade integrada da banda em 702 cm⁻¹ decresce devido à diminuição de concentração de íons magnésio na célula cristalina. Enquanto que a intensidade integrada da banda em 498 cm⁻¹ cresce devido ao aumento de teor de cobalto na rede,

revelando que esta banda é fortemente influenciada por osciladores Co-O. Além disso, para $x \geq 0,2$ uma banda larga aparece em 623 cm^{-1} (lorentziana amarela) e também uma fraca banda em 459 cm^{-1} (lorentziana verde). Isto sugere que as bandas em 623 e 459 cm^{-1} são devido a vibrações das ligações Co-O.

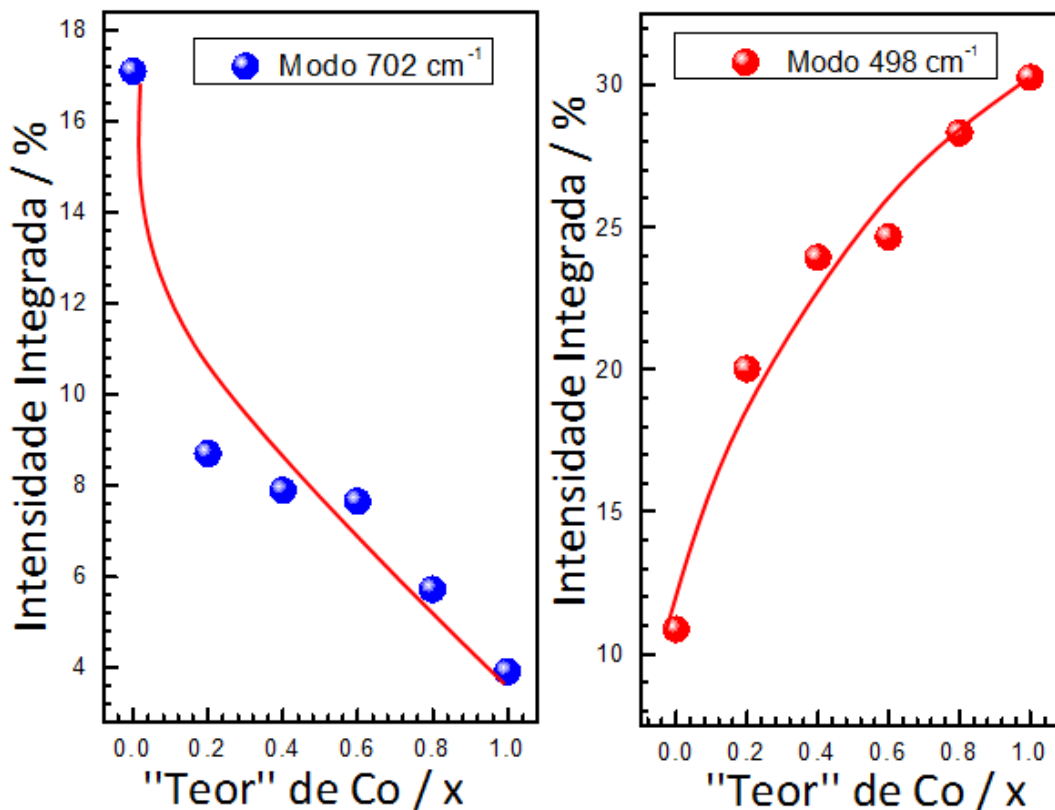


Figura 4-19. Dependência da intensidade integrada do (a) modo em 702 cm^{-1} e do (b) modo em 498 cm^{-1} com o teor de cobalto na rede. As linhas vermelhas são guias para os olhos.

4.5.3 Composto $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

A Figura 4-20 mostra o espectro Raman a temperatura ambiente da BaM, no qual 15 modos podem ser claramente observados. Este espectro é similar àquele observado por Kreisel et al [40], que classificaram de forma consistente os modos vibracionais na BaM. Neste contexto podemos classificar os modos com base na classificação deles. Assim a banda em 721 cm^{-1} corresponde a um estiramento de tetraedros $\text{Fe}^{(3)}\text{O}_4$, enquanto que o modo

intenso em 686 cm^{-1} está associado a vibrações da bipirâmide $\text{Fe}^{(2)}\text{O}_5$, ambas com simetria A_{1g} . A banda em 618 cm^{-1} é devido a uma vibração de octaedros $\text{Fe}^{(4)}\text{O}_6$ de simetria A_{1g} . O modo em 470 cm^{-1} é atribuído aos octaedros $\text{Fe}^{(4)}\text{O}_6$ e $\text{Fe}^{(5)}\text{O}_6$ com simetria A_{1g} , enquanto que a banda em 412 cm^{-1} , a qual é A_{1g} , corresponde a vibração de octaedros $\text{Fe}^{(5)}\text{O}_6$. No que diz respeito ao modo A_{1g} em 339 cm^{-1} , este é devido a uma vibração coletiva de todos os octaedros $\text{Fe}^{(1)}\text{O}_6$, $\text{Fe}^{(4)}\text{O}_6$ e $\text{Fe}^{(5)}\text{O}_6$. As bandas em 186 e 174 cm^{-1} são modos associados a todo o bloco espinel com simetria E_{1g} . A classificação destes fônons está resumida na Tabela 4-28.

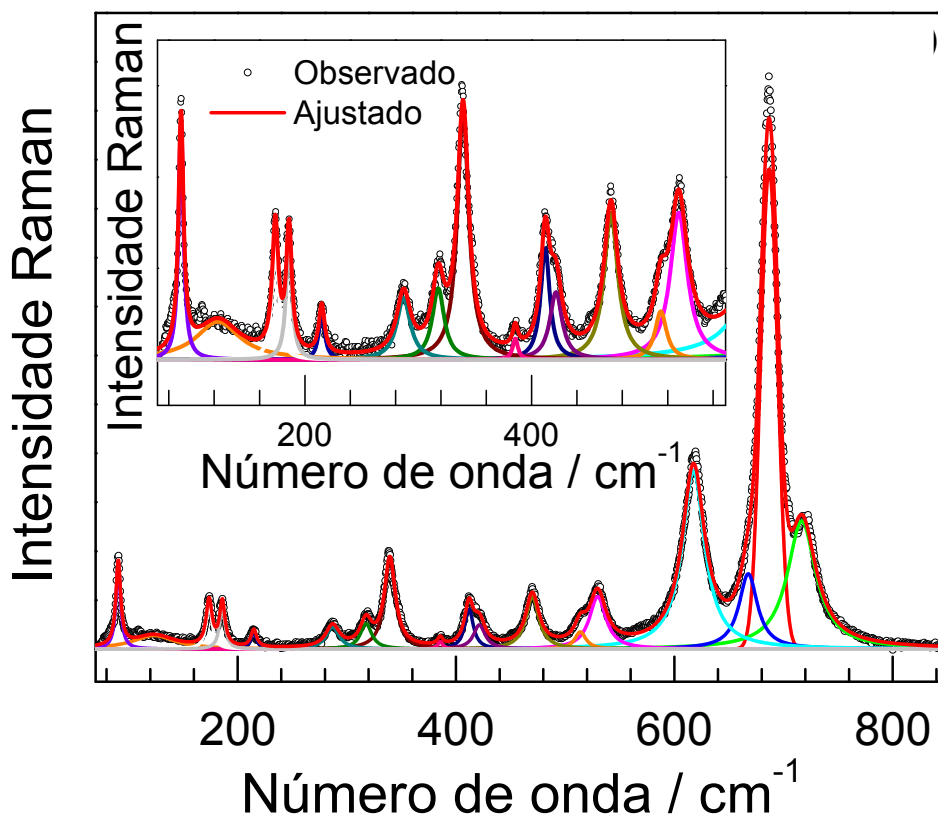


Figura 4-20. Espectro Raman da BaM coletado à temperatura ambiente. A inserção é um zoom da região de baixa frequência.

Tabela 4-28. Classificação dos principais modos da BaM.

Número de Onda		Simetria	Descrição
Neste trabalho	Kreisel et al [40]		
174	173	E _{1g}	Vibração de todo o bloco espinel
186	184	E _{1g}	Vibração de todo o bloco espinel
339	335	A _{1g}	Vibração coletiva de ligações Fe-O nos octaedros Fe ⁽¹⁾ O ₆ , Fe ⁽⁴⁾ O ₆ e Fe ⁽⁵⁾ O ₆
412	409	A _{1g}	Vibração de octaedro Fe ⁽⁵⁾ O ₆
470	467	A _{1g}	Vibração de Octaedros Fe ⁽¹⁾ O ₆ e Fe ⁽⁵⁾ O ₆
618	614	A _{1g}	Vibração de octaedro Fe ⁽⁴⁾ O ₆
686	684	A _{1g}	Estiramento de bipirâmides Fe ⁽²⁾ O ₅
721	719	A _{1g}	Estiramento de tetraedros Fe ⁽³⁾ O ₄

4.6 Curvas de histerese para o sistema Ba₂(Co_xMg_{1-x})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1) e Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ (Zn₂Y)

A Figura 4-21a e a Figura 4-21b mostram as curvas de histerese para o sistema Ba₂(Co_xMg_{1-x})₂Fe₁₂O₂₂ (x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8 e 1) e Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ (Zn₂Y) observadas à temperatura ambiente, respectivamente. Aqui as amostras para x=1 e x=0 representam a Co₂Y e Mg₂Y, respectivamente. Como podemos ver, as curvas de histereses confirmam o estado ferrimagnético das amostras com baixa coercividade compatível com o fato de ser as hexaferritas tipo Y materiais magnéticos “moles” [39]. Dessas curvas foi possível se determinar, a

remanescência (M_r), a coercividade (H_c) e a magnetização de saturação (M_s). Os valores destas estão expressos na Tabela 4-29.

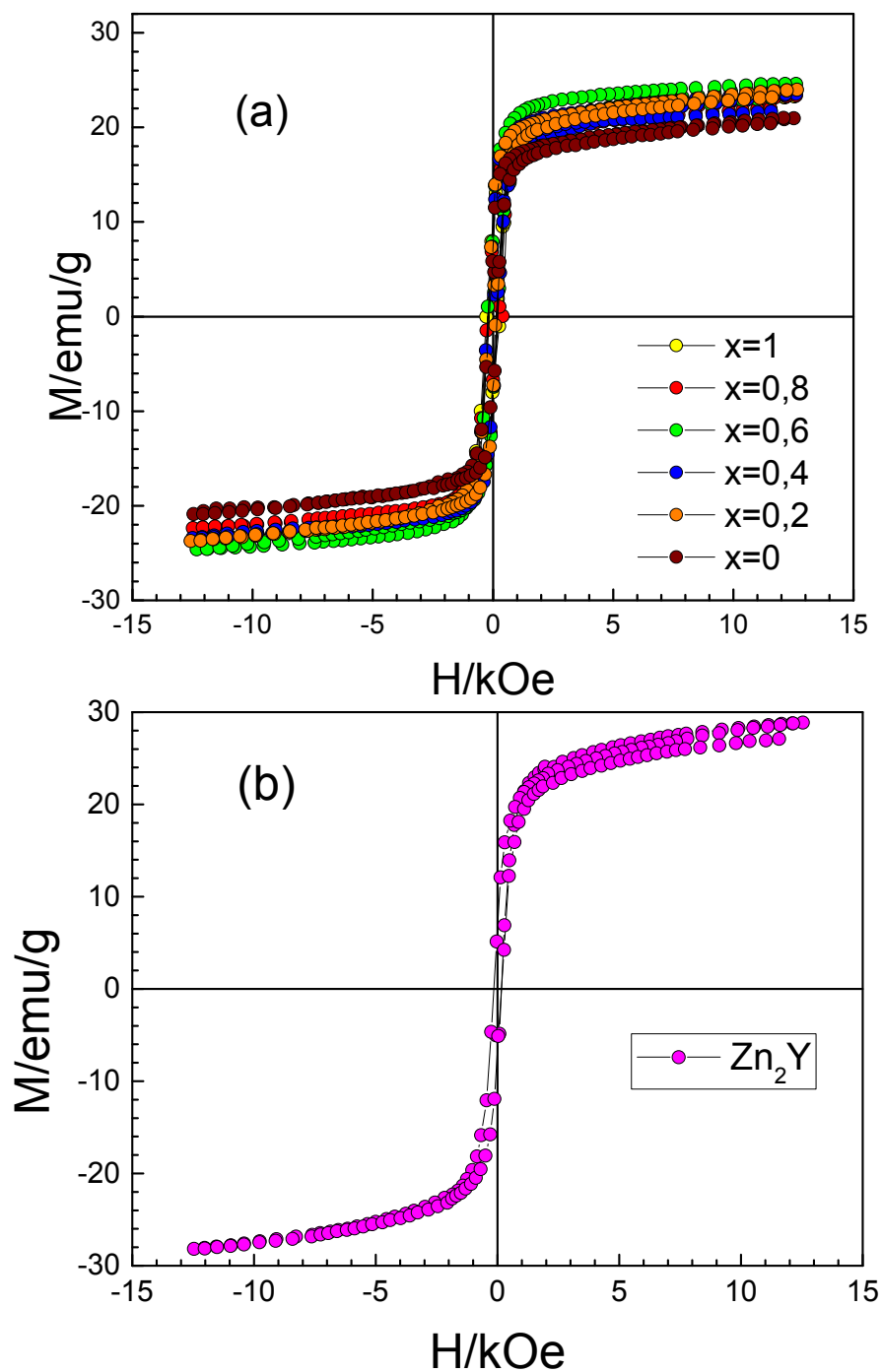


Figura 4-21. Curvas de histeres (a) do sistema ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) e (b) e do $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ (Zn_2Y) coletadas à temperatura ambiente.

Tabela 4-29. Propriedades magnéticas do sistema $\text{Ba}_2(\text{Co}_x\text{Mg}_{1-x})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0; 0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) e $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) à temperatura ambiente.

Amostra	$M_r(\text{emu/g})$	$H_c(\text{Oe})$	$M_s(\text{emu/g})$
$\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0, \text{Mg}_2\text{Y}$)	6,75	168	20,96
$\text{Ba}_2(\text{Co}_{0,2}\text{Mg}_{0,8})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2$)	10,21	131	23,98
$\text{Ba}_2(\text{Co}_{0,4}\text{Mg}_{0,6})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,4$)	8,52	198	23,52
$\text{Ba}_2(\text{Co}_{0,6}\text{Mg}_{0,4})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,6$)	8,55	199	24,59
$\text{Ba}_2(\text{Co}_{0,8}\text{Mg}_{0,2})_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,8$)	8,45	235	23,35
$\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=1, \text{Co}_2\text{Y}$)	9,61	282	23,26
$\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y)	6,51	161	28,87

Da Tabela 4-29 vemos que os valores da magnetização de saturação para a Co_2Y e Zn_2Y são 23,26 emu/g e 28,87 emu/g, respectivamente. Estes valores são inferiores aos reportados anteriormente, 34 emu/g para a Co_2Y e 42 emu/g para a Zn_2Y [71]. Essa diferença pode ser explicada levando em conta as fases secundárias existentes nas amostras apontadas pelos nossos resultados de difração de Raios X (vide subseção 4.2.1). No caso da Co_2Y , há a magnetita Fe_3O_4 como subfase a qual possui um momento magnético de $4,1 \mu_B$ a 0 K [72]. A presença dessa impureza magnética pode estar contribuindo para o aparecimento de interações competitivas entre íons Co e Fe reduzindo a magnetização da amostra. Quanto à baixa magnetização de saturação da Zn_2Y , isto, provavelmente decorre da presença de subfases não magnéticas (BaFe_2O_4 e ZnFe_2O_4) na sua formação.

Fato interessante é que a magnetização de saturação na Zn_2Y é mais alta do que as da Co_2Y e Mg_2Y . Isso é explicado, porque os íons não magnéticos de zinco ocupam preferencialmente os sítios com spin down reduzindo o momento magnético destes [73]. Além disso, a coercividade da Zn_2Y também é mais baixa em relação a Mg_2Y e Co_2Y que pode ser devido a um decréscimo da anisotropia planar magnética por conta do zinco [74]. No que se refere à magnetização de saturação (20,96 emu/g) obtida para a Mg_2Y , esta é similar a

valores reportados anteriormente [71,75], o que confirma que a síntese dessa hexaferrita foi bem sucedida. Da Tabela 4-29 observa-se, ainda, que as amostras com maior concentração de cobalto ($x=0,8$ e $x=1$) apresentaram uma maior coercividade, sugerindo que as interações de supertroca nessas amostras são mais intensas.

Capítulo 5

Espectroscopia Raman na BaM no Regime de Altas e Baixas Temperaturas

Neste capítulo discutimos os resultados obtidos das medidas de espectroscopia Raman no regime de altas e baixas temperaturas para a BaM.

5.1 Espectro de Fônons no Regime de Altas Temperaturas

As medidas foram feitas no intervalo de temperatura de 295 K a 780 K. Na Figura 5-1, temos a evolução de espectros de fônons com o aumento da temperatura. Como podemos ver, exceto o alargamento esperado das bandas devido a efeitos anarmônicos, nenhuma mudança apreciável se observa nos espectros com o aumento da temperatura. Considerando que medidas de difração de raios X, realizadas na BaM, da temperatura ambiente até 1273 K [76] não apresentaram qualquer mudança nos padrões de difração, podemos descartar transição de fase estrutural na BaM no intervalo de temperatura investigado.

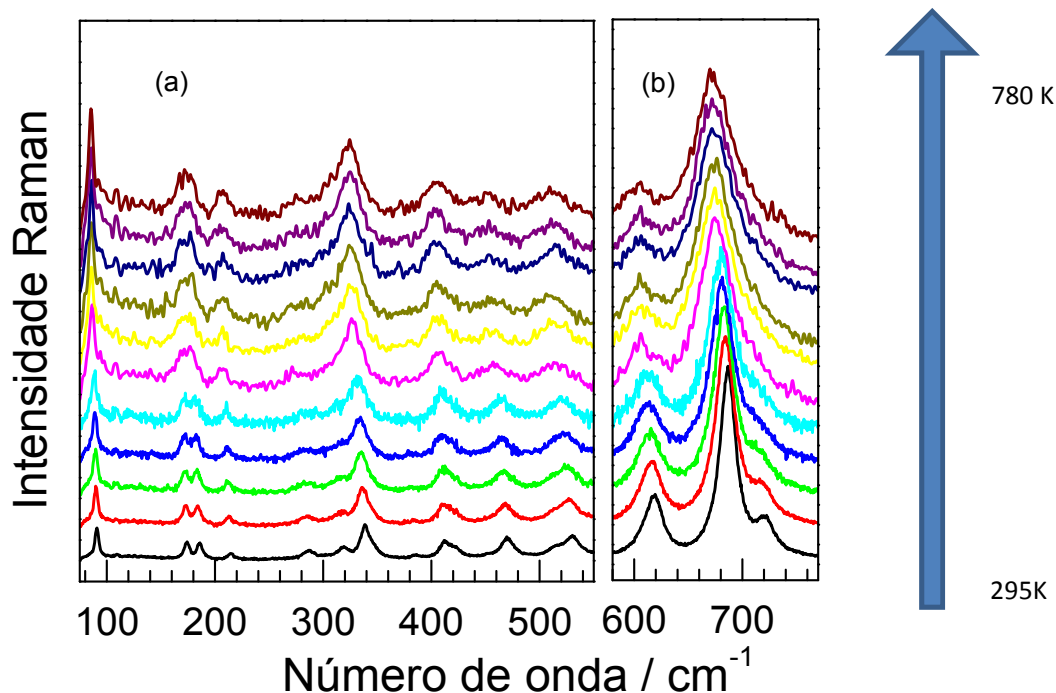


Figura 5-1. Espectros Raman da BaM para várias temperaturas, (a) no regime de baixos números de onda (b) no regime de altos números de onda.

A dependência do número de onda de alguns modos com a temperatura é mostrada na Figura 5-2. Nesta, observa-se que as frequências dos modos diminuem com a temperatura, isto é os fônons “amolecem”. Tal comportamento é esperado e pode ser explicado se considerarmos o material sendo formado por vários sistemas massas molas acoplados. Com o aumento da temperatura, devido à dilatação térmica, as distâncias entre os átomos aumentam implicando numa diminuição nas constantes de forças, visto que a mola torna-se menos “rígida”. Como consequência final, as frequências diminuem. Entretanto para os modos em 618 cm^{-1} e 470 cm^{-1} percebe-se claros desvios, nas vizinhanças da temperatura de Curie (723 K), no comportamento das frequências. Neste ponto é interessante se discutir a que se devem tais anomalias.

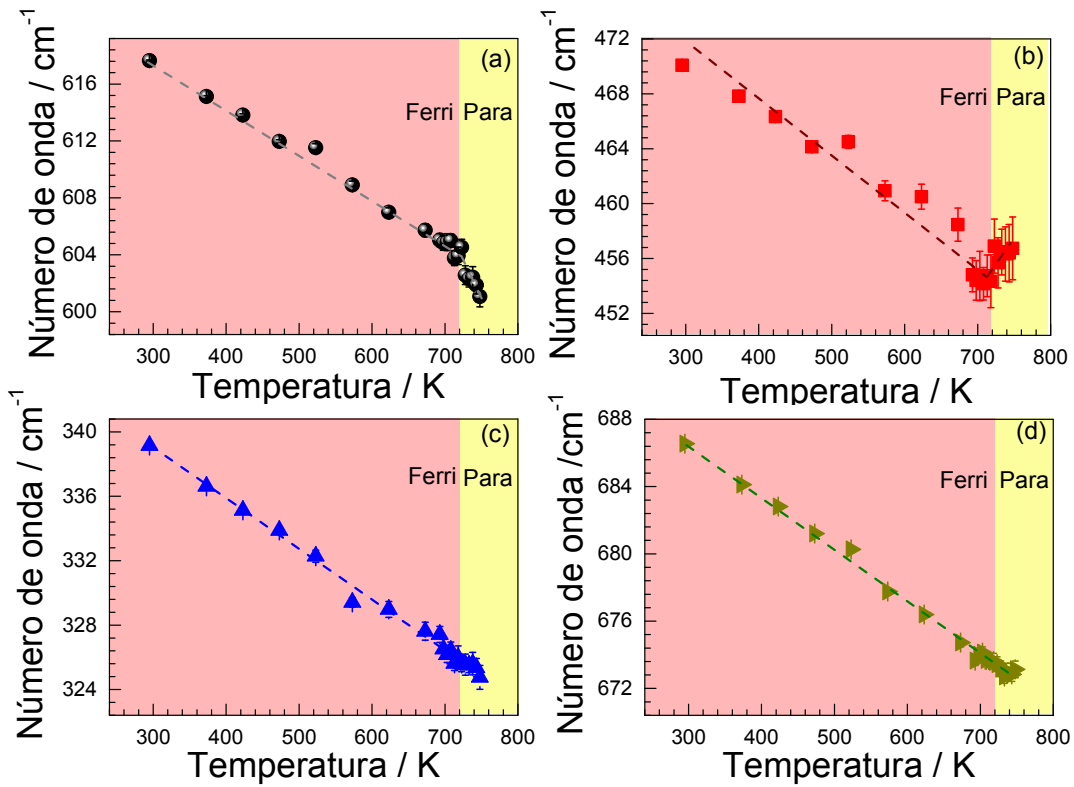


Figura 5-2. Dependência dos números de onda com a temperatura de alguns modos Raman selecionados.

A priori, podemos descartar o fato das anomalias estarem associadas às transições estruturais, pois como dito não há transição de fase estrutural no material no intervalo de temperatura investigado. É bem conhecido o fato de que o ordenamento magnético de um material contribui para suas frequências de vibração através de um mecanismo denominado acoplamento spin-fônon [20]. O acoplamento spin-fônon consiste da modulação da integral de troca pelas vibrações da rede, gerando uma renormalização dos fônons [11]. O acoplamento spin-fônon, geralmente, é identificado na espectroscopia Raman quando se observa um endurecimento ou amolecimento anômalo dos fônons abaixo da temperatura de Curie (ou Neél) de um material magnético. Neste contexto a dependência da frequência de um fônon pode ser descrita como [77]:

$$\Delta\omega(T) = \Delta\omega^0 + \Delta\omega_{s-ph} \quad (5.1)$$

onde $\Delta\omega^0$ representa a variação de frequência dos fônons na ausência do acoplamento spin-fônon, a qual é principalmente devido a anarmonicidade. Para interações puramente anarmônicas, este termo pode ser muito bem descrito pelo modelo de Balkanski [78], o qual descreve a contribuição de efeitos anarmônicos (interação fônon-fônon) nas frequências de fônons ativos no Raman. Este modelo estabelece que para o processo de três fônons (decaimento de um fônon em dois), a contribuição anarmônica para a frequência do fônon (ω) é dada por:

$$\omega^0(T) = \omega_0^0 + C \left[1 + \frac{2}{(e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1)} \right], \quad (5.2)$$

onde C e ω_0^0 são parâmetros ajustáveis, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Quanto a $\Delta\omega_{s-ph}$, este expressa a contribuição para a frequência dos spins devido ao acoplamento spin-fônon, sendo mediado teoricamente por :

$$\Delta\omega_{s-ph} = \lambda \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle, \quad (5.3)$$

onde λ é a constante de acoplamento spin-fônon, a qual é diferente para cada fônon, enquanto $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle$ é a função de correlação de spins,

À temperatura ambiente a BaM é ferrimagnética, o que leva a uma contribuição das interações de supertroca entre as ligações $\text{Fe}^{3+}\text{-O-Fe}^{3+}$ na dependência das frequências dos modos com a temperatura, além da anarmonicidade. No entanto com o aumento da temperatura cresce as flutuações de spin ao passo que as interações de supertroca vão sendo suprimidas. Na fase paramagnética tais interações deixam de existir e tem-se como consequência $\langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle = 0$. Com isso, pela equação (5.3), vê-se que a contribuição devido ao acoplamento spin-fônon se anula na fase paramagnética deixando de contribuir para a frequência do fônon. Isso acaba por implicar numa renormalização das

frequências dos fônons acima da temperatura de Curie. Com base nesses argumentos atribuímos as anomalias ao acoplamento spin-fônon.

É sabido da literatura que o acoplamento spin-fônon pode ser direto ou induzido por efeitos de magnetostricção [79]. A possibilidade deste ser induzido por magnetostricção na BaM pode ser, prontamente, descartada, visto que nenhuma anomalia nos parâmetros de rede foi observado nas vizinhanças da temperatura de Curie para BaM em medidas de difração de raios X com temperatura [76]. Portanto o acoplamento spin-fônon na BaM é direto. Um fato relevante é que embora as flutuações de spin na BaM sejam bastante intensas em altas temperaturas [44], o acoplamento é forte o suficiente para ser observado na alta temperatura de Curie (723 K) que essa hexaferrita possui.

Quanto ao comportamento dos números de ondas dos modos em 334 cm^{-1} e 684 cm^{-1} , como vemos da Figura 5-2c e da Figura 5-2d, nenhuma anomalia é observada, mostrando que estes não apresentam acoplamento spin-fônon. Este resultado corrobora a hipótese de Chen et al [44] de que o acoplamento spin-fônon é diferente para fônons diferentes. Uma inspeção da equação (5.3) nos permite confirmar essa hipótese, mesmo que fônons diferentes sejam acoplados com a mesma interação de spins, estes apresentaram acoplamentos spin-fônons diferentes se suas constantes de acoplamento forem diferentes.

Na Figura 5-3a temos o comportamento da largura a meia altura do modo em 684 cm^{-1} com o crescimento da temperatura. De acordo com Balkanski et al. [78], a largura a meia altura em função da temperatura para o processo de decaimento de um fônon em dois, é dada por:

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 \left(1 + \frac{2}{(e^{\hbar\omega_0/2k_B T} - 1)} \right) \quad (5.4)$$

onde Γ_0 é a largura a meia altura de um fônon no zero absoluto, ω_0 é a frequência do fônon, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Tal modelo no regime de altas temperaturas prevê um comportamento linear para a largura a meia altura. Isto é exatamente o que vemos na Figura 5-3a, o que confirma nossa hipótese anterior de que no regime de altas temperaturas efeitos anarmônicos são preponderantes na BaM. Além disso, na Figura 5-3 a, observa-se uma clara anomalia próxima da temperatura de Curie.

Do ponto de vista físico, a largura de um fônon está associada ao tempo de vida do fônon. À medida em que aumenta a largura devido ao aquecimento do material, implica numa diminuição do tempo de vida dos fônons. Isso é compreensível porque com o aumento da temperatura o decaimento de fônons em outros fônons se intensifica. É sabido da literatura que o acoplamento spin-fônon influencia no tempo de vida dos fônons [80,81], logo a anomalia observada na largura à meia altura do modo em 684 cm^{-1} é mais um indício da existência do acoplamento spin-fônon na BaM. Da Figura 5-1, é claro o crescimento da intensidade do modo em 340 cm^{-1} em relação à intensidade do modo mais intenso em 684 cm^{-1} . Levando em conta este comportamento, na Figura 5-3b, plotamos a razão entre as intensidades do modo em 340 cm^{-1} e do modo em 684 cm^{-1} em função da temperatura. Um claro desvio no comportamento das razões destes modos é observado em torno da temperatura de Curie, sendo mais um resultado a favor da nossa hipótese da existência de acoplamento spin-fônon.

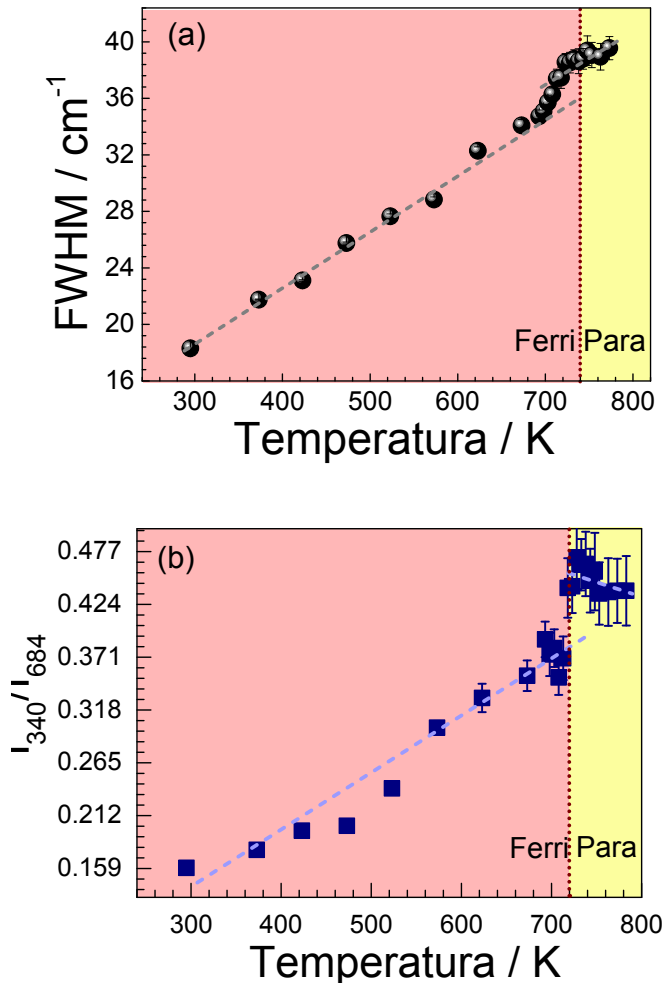


Figura 5-3. Dependência com a temperatura da (a) largura a meia altura do modo em 684 cm^{-1} (b) razão entre as intensidades dos modos em 340 cm^{-1} e 684 cm^{-1} . As linhas tracejadas são guias para os olhos enquanto que as pontilhadas indicam a transição ferrimagnética.

5.2 Medidas de Espectroscopia Raman no Regime de Baixas Temperaturas na BaM

Na Figura 5-4, temos a evolução dos espectros Raman da BaM com a temperatura de 295 K até 9 K. Como podemos ver, não há nenhuma mudança significativa nos espectros, além do esperado estreitamento e melhora na definição das bandas com o resfriamento. Isso é um forte indício de que, assim como no regime de altas temperaturas (vide seção 5.1), a BaM nesse intervalo

de temperatura investigado não sofre transição de fase estrutural mantendo sua simetria hexagonal.

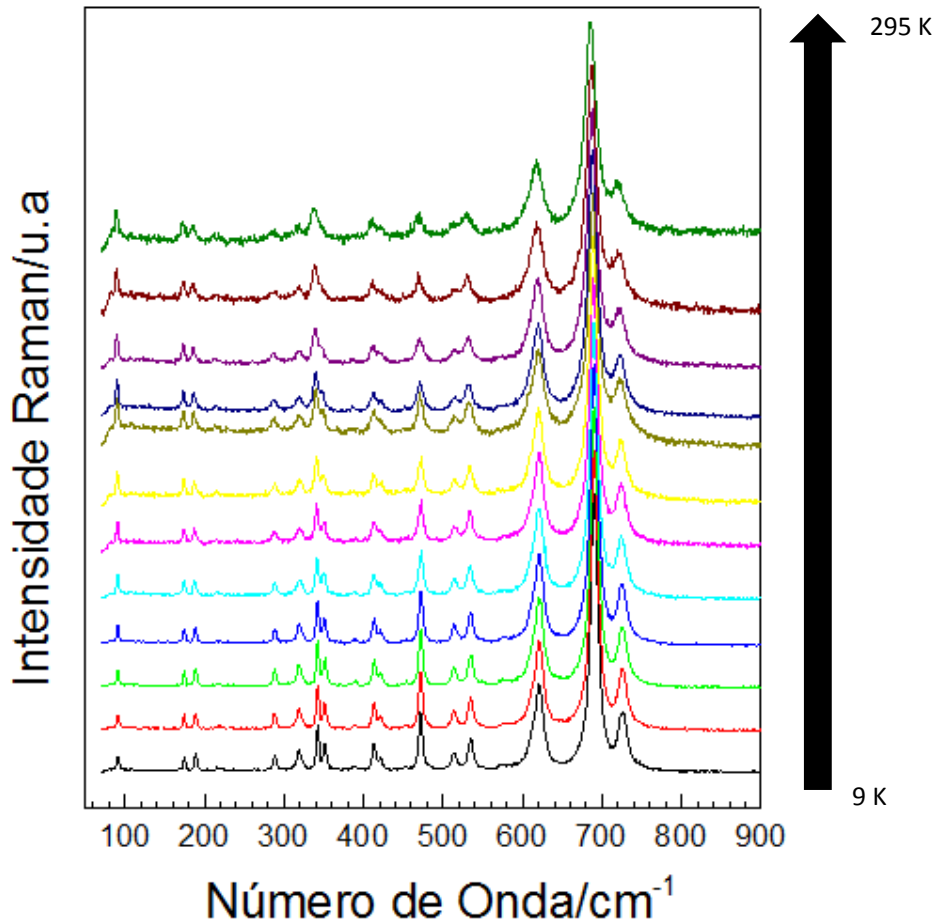


Figura 5-4. Evolução dos espectros da BaM com a temperatura.

Na Figura 5-5, temos o comportamento das posições dos modos em 684, 720, 337 e 346 cm⁻¹. Como vemos para estes modos, não há qualquer anomalia, sendo a dependência com a temperatura, predominantemente, anarmônica. Prova disso é que o comportamento das posições destes é bem descrito pelo modelo de Balkanski [78], considerando-se o processo de três ou quatro fônons. Como comentado na seção anterior para o processo de três fônons vale a

equação 5.2, enquanto que para o de quatro fônons, a contribuição anarmônica $\omega(T)$ é expressa por:

$$\omega(T) = \omega_o + C \left[1 + \frac{2}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{2k_B T}} - 1 \right)} \right] + D \left[1 + \frac{3}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1 \right)} + \frac{3}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_o}{3k_B T}} - 1 \right)^2} \right], \quad (5.5)$$

onde D e ω_o são parâmetros ajustáveis, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. Na Figura 5-5, a dependência dos números de onda com a temperatura dos fônons em 684, 337 e 346 cm^{-1} foram ajustados com a equação (5.2), enquanto que utilizou-se a equação (5.5) para ajuste do comportamento com a temperatura da posição do modo em 720 cm^{-1} .

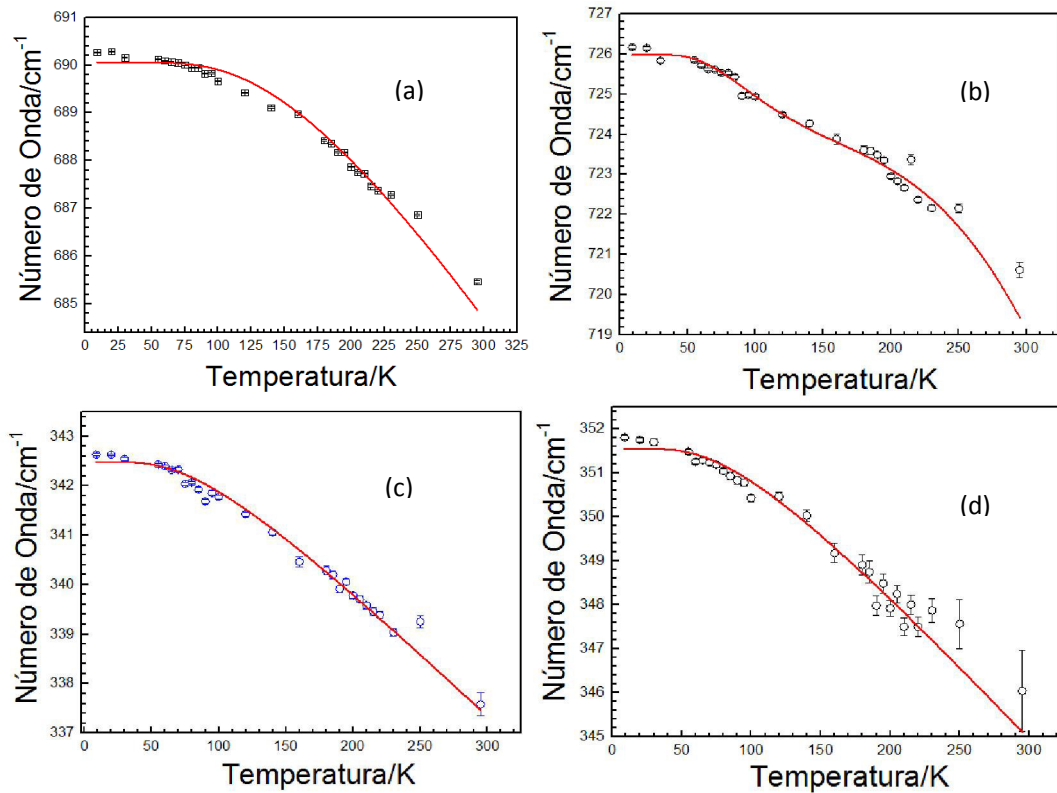


Figura 5-5. Comportamento com a temperatura da posição dos modos em (a) 684 cm^{-1} (b) 720 cm^{-1} (c) 337 cm^{-1} e (d) 346 cm^{-1} . As linhas vermelhas são ajustes baseados no modelo de Balkanski.

A Figura 5-6 mostra a dependência com a temperatura das posições dos modos em 619, 469, 317 e 286 cm^{-1} . Para os quatro modos vemos claros desvios do comportamento anarmônico por volta de 200 K, além de anomalias em torno de 80 K para os modos em 469 e 317 cm^{-1} e por volta de 160 K para os modos em 619 e 317 cm^{-1} . Nguyen et al [43], através de estudos de ondas de spins por espalhamento Raman, sugeriu a existência de transições de ordenamento de spins na BaM por volta de 200 K e 80 K. Seus resultados foram corroborados por Chen et al [44], que observaram anomalias na dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética recíproca, em 80 K (ao longo do eixo c) e em 55 K (perpendicular ao eixo c). Somado a estes resultados, os autores também observaram amolecimentos anômalos em alguns modos Raman da BaM abaixo de 80 K. Desta forma, podemos dizer que a origem das anomalias, observadas em 200 K e 80 K na Figura 5-6, é magnética.

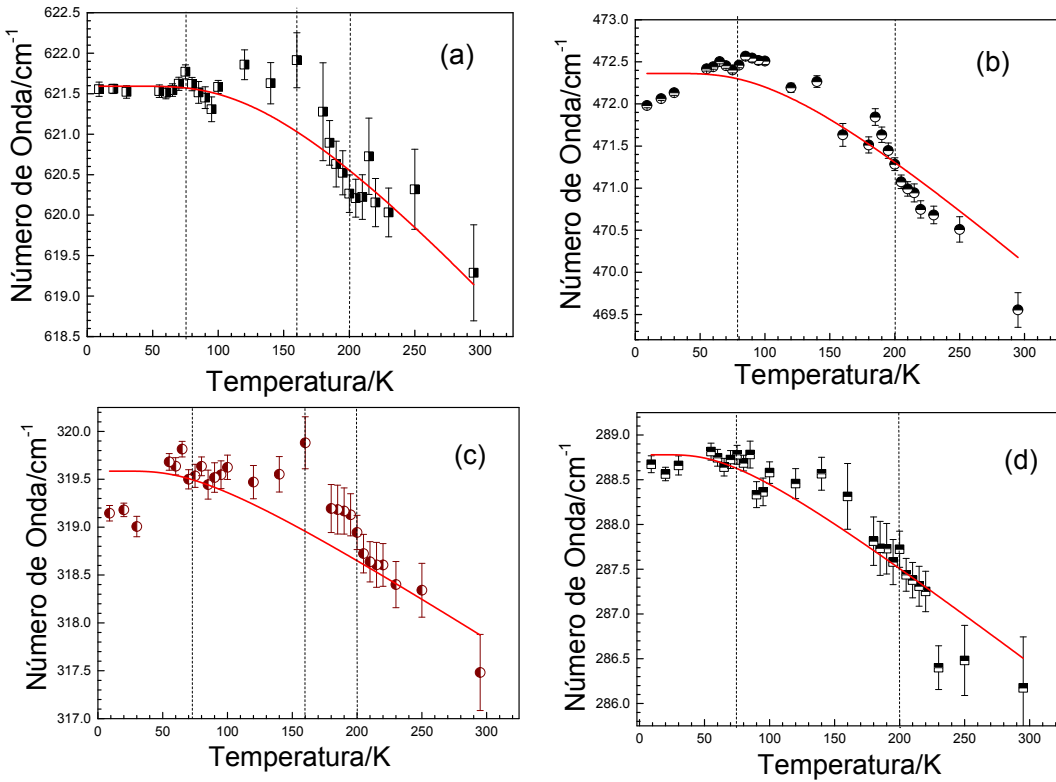


Figura 5-6. Comportamento com a temperatura da posição dos modos em (a) 619 cm^{-1} (b) 469 cm^{-1} (c) 317 cm^{-1} e (d) 286 cm^{-1} . As curvas vermelhas representam o ajuste obtido pelo modelo de Balkanski para o processo de três fônons.

Com base no que foi dito acima, concluímos que as anomalias são devido ao acoplamento spin-fônon. Estudos de acoplamento spin-fônon, à baixa temperatura, foram feitos recentemente na BaM [44], sendo a amostra um monocristal, enquanto que à nossa investigação é feita em um cerâmico. Neste cenário, é útil fazermos um comparativo entre os dois estudos. Fato interessante, é que Chen et al. [44] não observaram acoplamento spin-fônon por volta de 200 K, ao passo que nós observamos. Os autores argumentaram que em 200 K fortes flutuações de spins inibem a contribuição do acoplamento spin-fônon para as frequências dos fônons. Levando em conta essa argumentação, sugerimos que no regime de altas temperaturas o acoplamento dos spins com a rede é mais intenso no policristal do que no monocristal. No trabalho de Chen et

al. fracos acoplamentos spin-fônon, abaixo de 80 K, foram observados no intenso modo A_{1g} devido a estiramentos de bipirâmides $Fe^{(2)}O_5$ (684 cm^{-1} em nosso trabalho e 691 cm^{-1} no trabalho de Chen) e no modo A_{1g} em 344 cm^{-1} (337 cm^{-1} em nosso trabalho). Enquanto que no presente trabalho nenhuma anomalia para tais modos foram observadas. Estes resultados mostram que os processos de acoplamento spin-fônon são diferentes para o policristal e o monocristal, exigindo estudos teóricos a fim de explicar estas diferenças.

Na Figura 5-7, temos o comportamento da largura à meia altura com a temperatura dos modos em: 286 cm^{-1} , 317 cm^{-1} , 337 cm^{-1} , 410 cm^{-1} , 422 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 514 cm^{-1} e 530 cm^{-1} . A largura de todos os modos, exceto a do modo em 337 cm^{-1} , exibem fortes anomalias por volta de 200 K. Também vemos suaves desvios por volta de 85 K, nas larguras dos modos em 286, 317, 410, 422, 470, 514 e 530 cm^{-1} . Adicionalmente, anomalias sutis, por volta de 65 K, também são observadas nas larguras dos modos em 286, 410, 470 e 514 cm^{-1} . Tendo em vista que para a BaM, anomalias por volta de 55 K, foram observadas na magnetização ZFC [82] e no recíproco da susceptibilidade magnética [44], podemos associar as anomalias adicionais em 65 K a um caráter magnético. Isto somado ao fato de que o acoplamento spin-fônon em transições magnéticas também influencia no tempo de vida dos fônons [80,81] (como já dito na seção 5.1), nos permite atribuir essas anomalias nas larguras dos fônons ao acoplamento spin-fônon. Da Figura 5-7, observa-se também anomalias em torno de 180 K nas larguras de todos os modos exceto para as larguras dos modos em 337 e 470 cm^{-1} ; sendo que para este último a anomalia é em torno de 160 K.

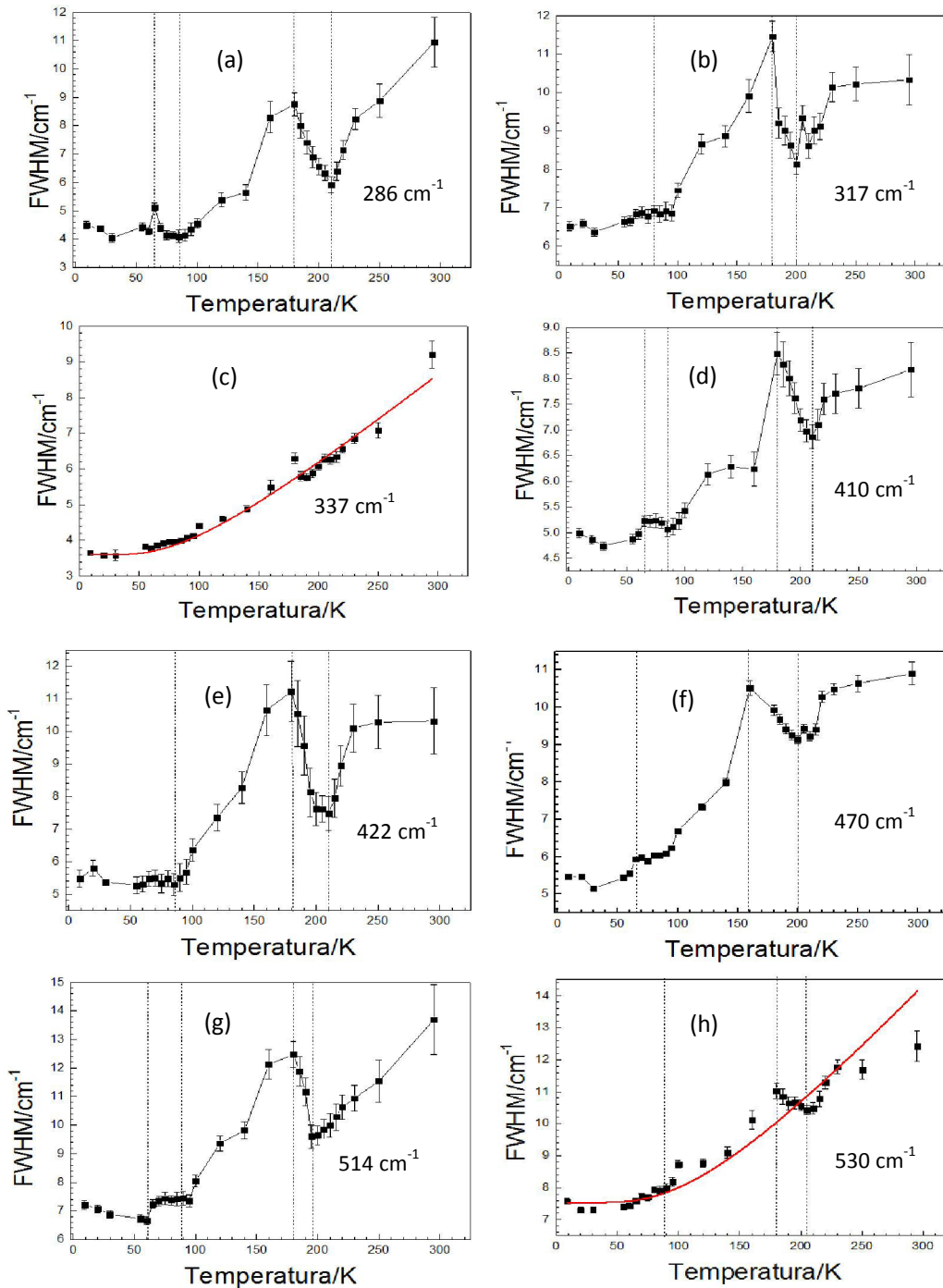


Figura 5-7. Comportamento da largura a meia altura com a temperatura dos modos indicados na figura. As linhas verticais pontilhadas indicam as temperaturas nas quais ocorrem anomalias. A curva vermelha corresponde ao melhor ajuste de acordo com o modelo de Balkanski para a largura do fônon (vide equação 5.2).

A Figura 5-8 mostra o comportamento das intensidades normalizadas com a temperatura dos modos em: 91 cm^{-1} , 173 cm^{-1} , 470 cm^{-1} , 619 cm^{-1} , 685 cm^{-1}

e 720 cm^{-1} . Como vemos o comportamento das intensidades normalizadas dos modos são similares aos da largura à meia altura, apresentando anomalias, praticamente, nas mesmas temperaturas. Todas as intensidades normalizadas dos modos exibem anomalias em torno de 190 K e em 160 K , enquanto que outras anomalias são observadas em 65 K para as intensidades dos modos em 91 cm^{-1} e 173 cm^{-1} e em 40 K para as intensidades dos demais modos. Levando em conta que as anomalias são próximas das temperaturas de transição magnética, 200 K e 55 K , assim como no caso da largura à meia altura, sugerimos que estas são devido ao acoplamento spin-fônon. Quanto às anomalias que ocorrem entre 160 e 180 K , a elucidação de suas origens necessitam de mais investigações. Possivelmente, medidas magnéticas e de difração de raios X no regime de baixas temperaturas podem auxiliar em tal investigação.

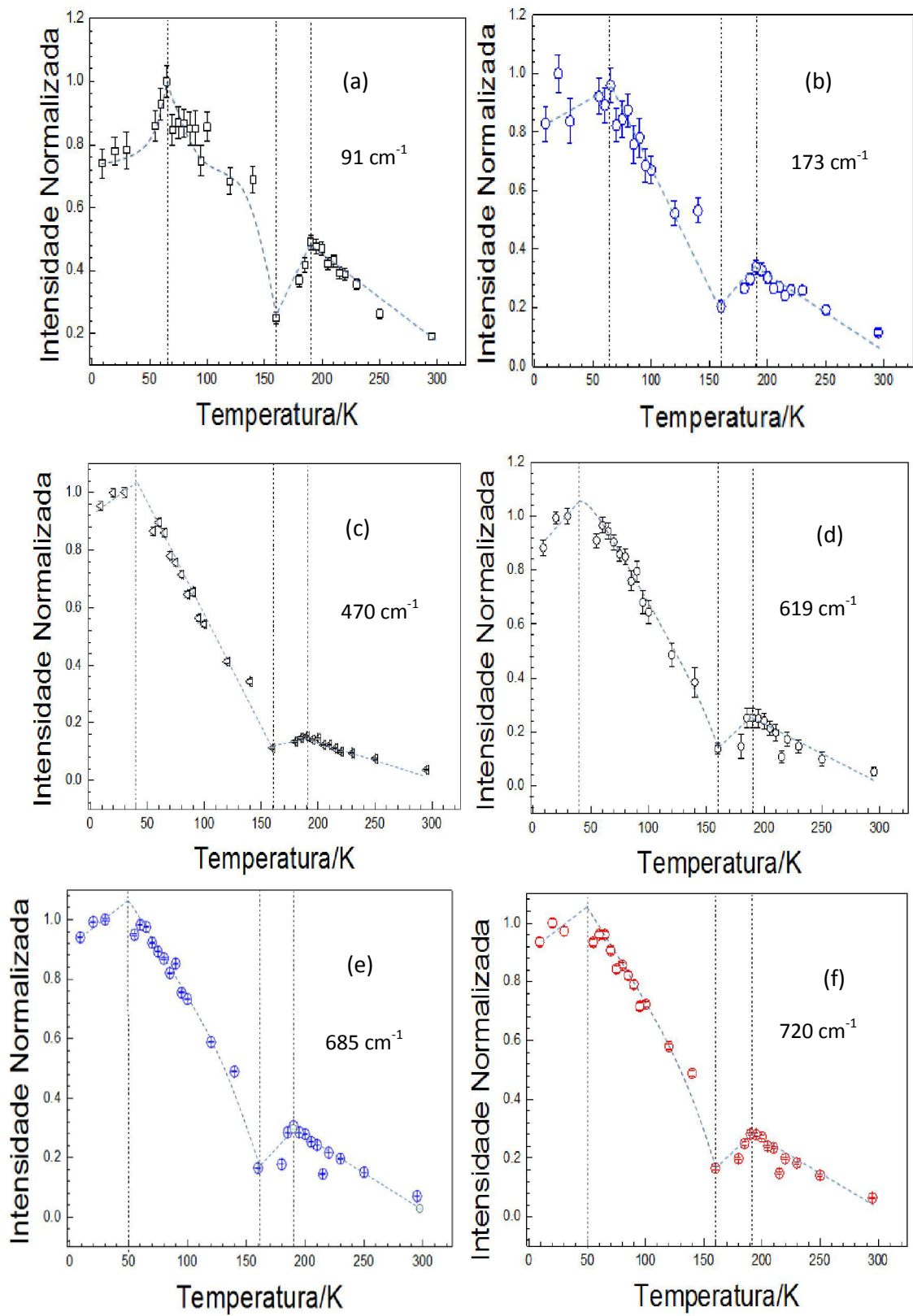


Figura 5-8. Comportamento das intensidades normalizadas dos modos indicados nas figuras. As linhas azuis tracejadas são guias para os olhos, enquanto as linhas pontilhadas verticais indicam a temperaturas nas quais ocorrem as anomalias.

Capítulo 6

Espalhamento Raman em Hexaferritas tipo Y $Ba_2Me_2(Me=Mg, Zn)_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Baixa e Alta Temperaturas

Neste capítulo iremos discutir a origem física das anomalias observadas nas vizinhanças das transições magnéticas nos parâmetros de alguns modos da $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{22}(Mg_2Y)$ e $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}(Zn_2Y)$ no regime altas temperaturas via espectroscopia Raman. Anomalias nos fônons observadas no regime de baixas temperaturas para essas duas hexaferritas também são discutidas.

6.1 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Mg_2Fe_{12}O_{19}$ no Regime de Baixas Temperaturas.

As Figura 6-1a e Figura 6-1b mostram os espectros de Raman em função da temperatura para o Mg_2Y no intervalo de 295 K até 9 K. Os espectros Raman não apresentam qualquer mudança significativa, sugerindo que a Mg_2Y não sofre uma transição de fase estrutural neste intervalo de temperaturas. Na Figura 6-2a e na Figura 6-2b e na Figura 6-2c, temos os comportamentos dos modos em 726 cm^{-1} , 701 cm^{-1} e 95 cm^{-1} com o resfriamento, respectivamente. Nesta figura, vê-se claramente para esses modos um amolecimento desses modos em torno de 50 K bem como uma anomalia em 195 K. No entanto, espera-se que, devido a efeitos anarmônicos, as frequências dos modos aumentem monotonicamente com o resfriamento e exibam um platô em temperatura muito baixas [78]. Portanto podemos concluir que a anarmonicidade das vibrações não podem explicar o amolecimento dos modos abaixo de 50 K e a anomalia nas vizinhanças de 195 k para os três modos.

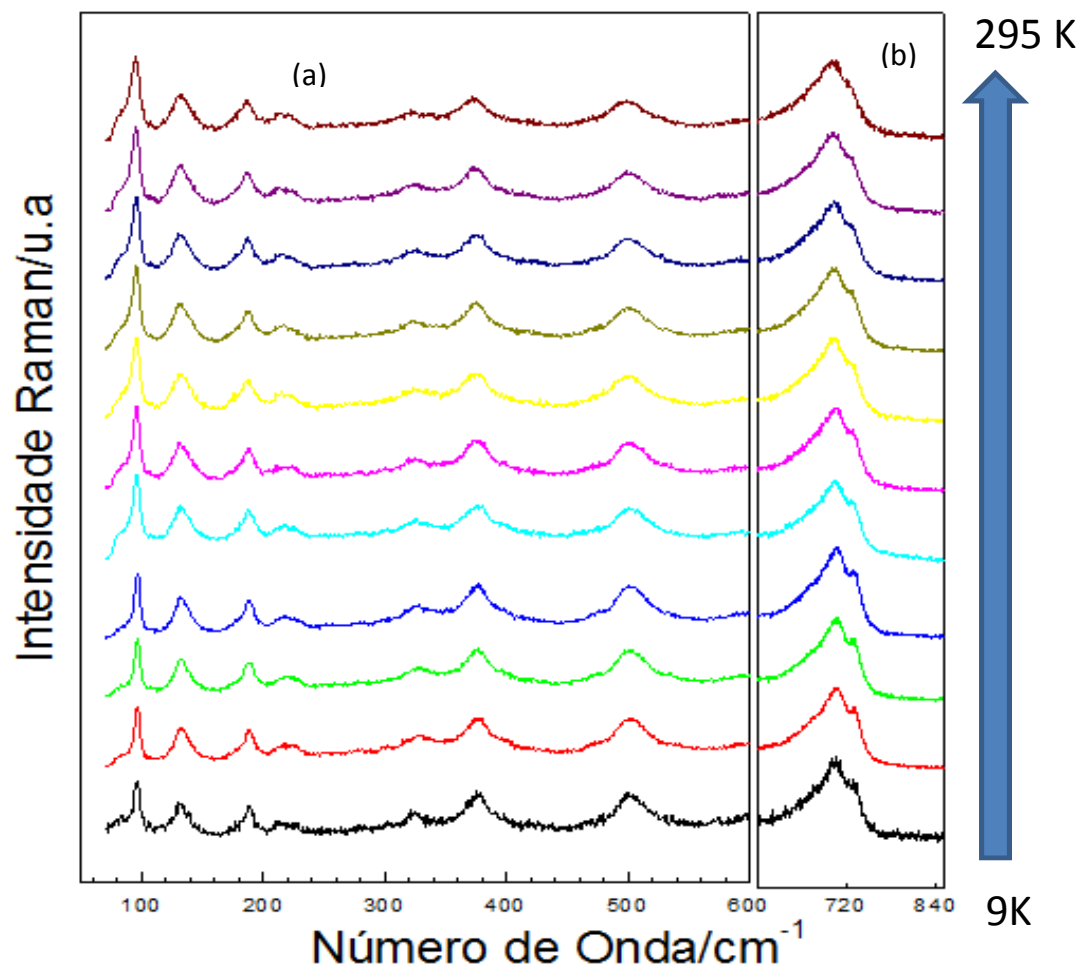


Figura 6-1. Evolução com temperatura dos fônons do Mg₂Y: (a) baixa frequência e (b) e alta frequência.

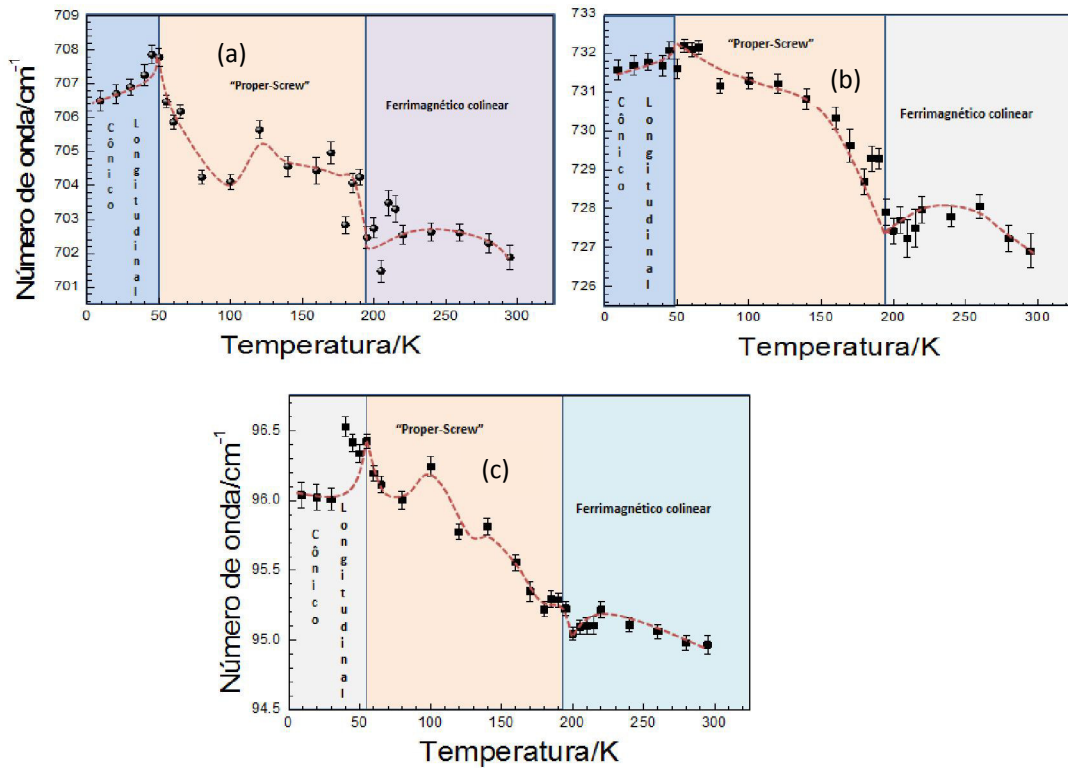


Figura 6-2. Dependência com a temperatura dos modos de frequência: (a) 701 cm⁻¹ (b) 726 cm⁻¹ e (c) 94 cm⁻¹ para o Mg₂Y.

Na ausência de transição estrutural e considerando o fato de que em 50 K e 195 K, a Mg₂Y sofre transições magnéticas (ferrimagnética colinear para uma “proper - screw” em 195 K e “proper-screw” para uma cônico longitudinal em 50 K) é natural pensarmos essas transições como responsáveis pelas anomalias observadas nos modos Raman via acoplamento spin-fônon. Para cada uma das transições magnéticas as quais a Mg₂Y é submetida com o resfriamento há uma mudança no ordenamento magnético dos spins, a qual implica nas variações da função de correlação de spins e da integral de troca. Uma inspeção da equação (5.2), nos mostra que tais variações alteram a contribuição do acoplamento spin-fônon. Desta forma espera-se que as frequências dos fônons que participam do acoplamento spin-fônon apresentem mudanças nessas transições magnéticas. Com base nesses argumentos associamos as anomalias observadas nas posições

dos modos em 721, 701 e 95 cm^{-1} por volta de 50 K e em torno de 195 K ao acoplamento spin-fônon. Nossos resultados são análogos aos resultados obtidos por Y.P Santos et al [83], ao investigarem o comportamento da dependência com a temperatura da posição do modo em 700 cm^{-1} para a hexaferrita tipo Z $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$. Os autores também observaram anomalias na posição deste modo, acima das temperaturas para as quais ocorrem transições magnéticas nesse composto. As anomalias também foram associadas ao acoplamento spin-fônon.

Para confirmação das transições magnéticas na Mg_2Y , medidas magnéticas foram realizadas as quais são mostradas nas Figuras 6-3 e 6-4. A Figura 6-3 mostra o comportamento da magnetização ZFC e FC da Mg_2Y obtida no intervalo de 300 K a 10 K. As curvas de magnetização são similares as já reportadas anteriormente na literatura [3,49]. Observa-se da Figura uma anomalia em torno de 195 K para ambas as magnetizações corroborando nossa hipótese do acoplamento spin-fônon. Vemos também que em baixas temperaturas a magnetização FC tem valor mais alto que a ZFC, enquanto que acima de 175 K são praticamente iguais. Isso ocorre, porque à baixa temperatura os momentos magnéticos se alinham mais facilmente ao campo magnético, gerando uma magnetização maior, ao passo que em alta temperatura a agitação térmica suprime esse efeito do campo magnético. Convém destacar que nas curvas de magnetização observadas não há indícios da transição em 50 K. Esse resultado não é de se estranhar, uma vez que Taniguchi et al. também não a observaram, no monocristal, com medidas de magnetização FC com o campo magnético paralelo ao eixo b [3]. Esta transição somente foi observada em medidas de magnetização FC com o campo aplicado na direção [001] [4,49]. Isso mostra que essa transição é bastante sutil. Quanto ao fato da transição ter sido observada com o uso da técnica Raman, isso se deve ao fato desta ser

extremamente sensível às mudanças estruturais locais, neste caso, provocadas por efeitos de ordenamento magnético no material.

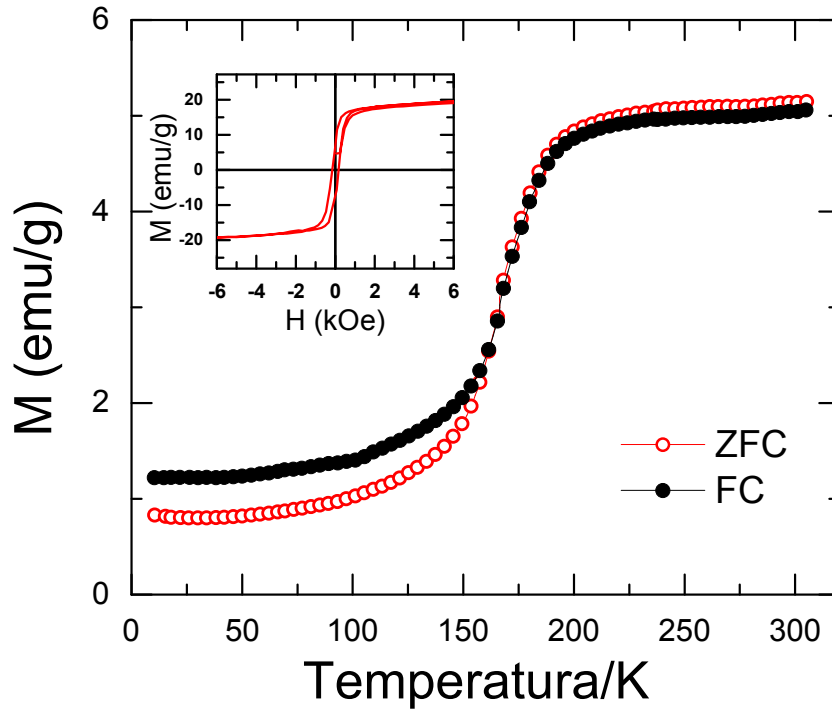


Figura 6-3. Dependência com a temperatura das curvas de magnetização ZFC e FC observada para a Mg_2Y . A inserção é a curva de histerese da amostra coletada à temperatura ambiente .

Na Figura 6-4 temos as curvas de histerese para Mg_2Y nas temperaturas de 250 K, 75 K e 25 K no intervalo de -12,8 a 12,8 kOe. Da figura percebe-se uma clara diferença entre as curvas de histerese. Em 250 K a curva de histerese magnética apresenta um típico comportamento ferrimagnético confirmando a estrutura ferrimagnética colinear da amostra. Em 75 K e 25 K, as curvas de histereses apresentam uma espécie de “estrangulamento” em baixo campo magnético indicando mudanças de ordenamento magnético na Mg_2Y . Isso corrobora nossa hipótese de que as anomalias observadas nos fônons Raman são de origem magnética.

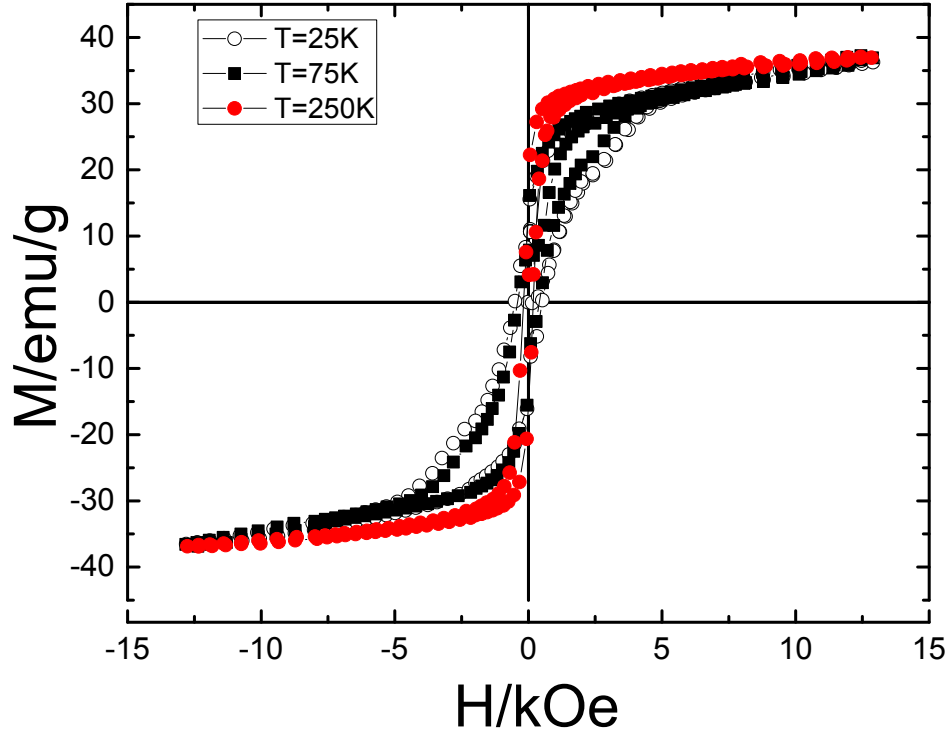


Figura 6-4. Curvas de histerese da Mg_2Y medidas em 250 K, 75 K e 25 K.

Interessante notar que o acoplamento spin-fônon observado na Mg_2Y abaixo de 50 K, ocorre justamente no regime de temperaturas na qual a referida hexaferrita exibe magnetoeletricidade. Diante dessa coincidência, é interessante discutirmos a origem microscópica da magnetoeletricidade na Mg_2Y e investigar sua relação com o acoplamento spin-fônon no que diz respeito ao surgimento desta propriedade nessa hexaferrita. Tal discussão segue abaixo.

Ishiwata et al [49], através da análise de medidas de difração de nêutrons polarizado e não polarizado sob campo magnético perpendicular ao eixo c e com valor de até 4,5 T, elaborou um minucioso diagrama de fase magnético no qual identificou três fases ferroelétricas induzidas por diferentes estruturas cônicas, evidenciando um caráter magnoelétrico na Mg_2Y . Os autores explicaram a origem da magnetoeletricidade com base no modelo corrente de spin [30]. Este,

como foi dito no capítulo 2, estabelece que ordenamentos de spins não colineares induzem uma polarização elétrica dada por:

$$\mathbf{P} = \sum_{i,j} A \mathbf{e} \times (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) \quad (6.1)$$

onde A é um escalar associado às interações de troca e spin-órbita, \mathbf{S}_i e \mathbf{S}_j representam os momentos magnéticos de spin nos sítios \mathbf{i} e \mathbf{j} , respectivamente e \mathbf{e} é um vetor unitário que conecta os dois sítios \mathbf{i} e \mathbf{j} . A Mg_2Y abaixo de 50 K é cônica longitudinal, estrutura essa que pelo mecanismo de corrente de spin não induz polarização elétrica, já que neste caso $\mathbf{e} // (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$. Entretanto um fraco campo magnético (da ordem de dezenas militeslas) na direção [100] desvia o eixo de rotação do cone possibilitando a indução da polarização elétrica.

Este modelo mostrou-se bastante adequado para prever a direção da polarização elétrica induzida, entretanto houve uma discrepância entre o módulo da polarização induzida magneticamente calculada fazendo uso do modelo da corrente de spin e o módulo observado. Os autores tomaram duas hipóteses para explicar o porquê dessa discrepância. A primeira seria considerar que os spins no interior de cada bloco S e L não são colineares o que implicaria numa mudança de ângulo entre os mesmos com o aumento do campo magnético. Como efeito final, o modelo do corrente de spin preveria modificações no módulo da polarização calculada. Quanto à segunda hipótese, esta consistiria em se considerar um mecanismo adicional de efeito magnetoelétrico, o qual seria o da magnetostrição. Este prediz que a polarização pode ser induzida por deformações na rede oriundas de um ordenamento magnético, neste contexto o referido mecanismo contribuiria, significativamente, para o módulo da polarização induzida.

A segunda hipótese, foi confirmada, mais recentemente por Taro Nakajima et al [51] ao observarem uma polarização elétrica oscilante paralela

ao eixo c . Tendo em vista que o modelo corrente de spin somente prevê uma polarização perpendicular ao eixo c , os autores atribuíram a origem dessa polarização, paralela ao eixo c , a electromagnons oriundos de efeitos magnetostritivos. Os resultados de Taro Nakajima et al. são confirmados pela literatura, uma vez que é reportado que a origem de eletromagnons, em multiferróicos com configurações de spins não colineares é associado à magnetostricção [8,87,88]. Além disso, é útil ser colocado, que electromagnons já haviam sido observados na Mg_2Y abaixo de 50 K através de estudos de espectroscopia de terahertz no domínio do tempo por Kida et al [50].

Considerando que deformações na rede, inevitavelmente, alteram os fônons, nossa observação do acoplamento spin-fônon corrobora a hipótese da magnetostricção como mecanismo de magnetoeletricidade na Mg_2Y . Nesse contexto, a polarização magnetoelétrica da Mg_2Y é resultante da soma da polarização da distribuição de densidade eletrônica (prevista pelo modelo corrente de spin) com a polarização devido às distorções na rede provocadas por ordenamento magnético (magnetostricção). Levando em conta o acoplamento spin-rede (sendo o acoplamento spin-fônon um caso especial), pode-se entender, o fato de que baixos campos magnéticos (em torno de dezenas de militeslas) [3,4] podem induzir e controlar a polarização elétrica na Mg_2Y .

Devido ao acoplamento entre os spins e a rede e a fraca interação entre os spins de uma estrutura cônica [1], baixos campos magnéticos conseguem alterar a direção dos spins, que por sua vez, através do acoplamento spin-rede, deformam a rede, possibilitando assim o surgimento de uma polarização elétrica. Com base em nossos argumentos, fica claro que o acoplamento spin-rede, desempenha papel importante nas propriedades magnetoelétricas da Mg_2Y . Nossa hipótese é corroborada pelo fato de que este acoplamento também é

relevante para a origem de magnetoeletricidade de perovskitas ortorrômbicas [7] e para a hexaferrita tipo Z $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [84].

Convém ressaltar que a existência do acoplamento spin-fônon não é uma condição suficiente para a propriedade magnetoelétrica, uma vez que muitos materiais que apresentam acoplamento spin-fônon não são magnetoelétricos [11,77,85,86]. Pode ocorrer, por exemplo, que interações magnéticas competitivas entre os spins de um material causem uma desordem nos spins, dificultando assim o acoplamento com a rede e conseqüentemente inibindo o aparecimento da polarização elétrica [7].

Como vemos da Figura 6-5, a largura a meia altura do modo em 95 cm^{-1} (o qual é devido a vibrações das ligações Ba-O), apresenta uma forte anomalia abaixo de 50 K, o que indica que o acoplamento spin-fônon afeta o tempo de vida deste modo. A observação do acoplamento spin-fônon nos parâmetros (posição e largura) do modo em 95 cm^{-1} , sugere que as vibrações das ligações Ba-O, são fortemente influenciadas pelas interações de supertroca presentes em $\text{Fe}^{(4)}\text{-O}^{(2)}\text{-Fe}^{(5)}$. Isso é de se esperar, dado a proximidade entre os íons de Ba e essas ligações [1].

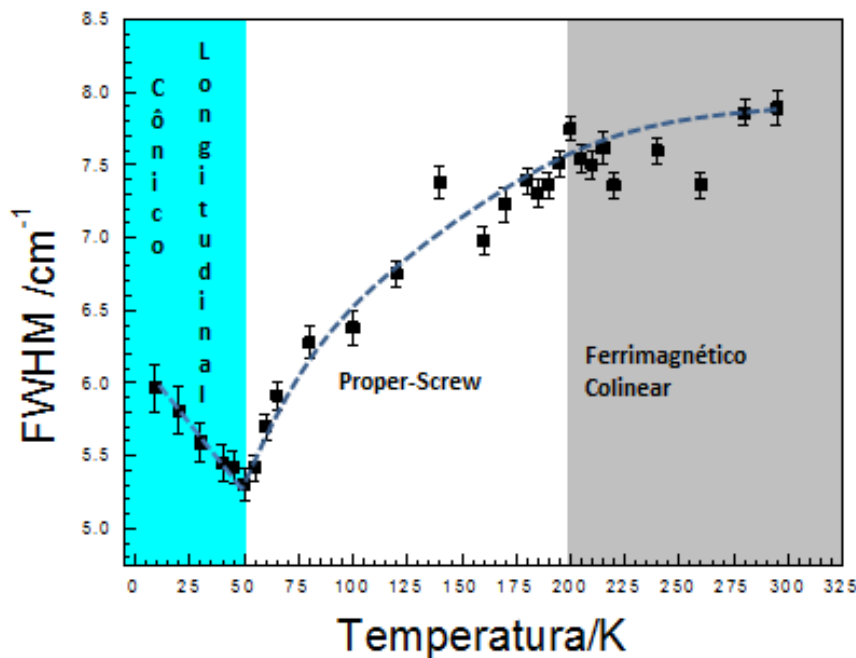


Figura 6-5. Dependência com a temperatura da largura a meia altura do modo em 94 cm⁻¹. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

6.2 Espectroscopia Raman na Hexaferrita tipo Y Ba₂ Mg₂Fe₁₂O₂₂ no Regime de Altas Temperaturas.

As medidas de espectroscopia Raman para o Mg₂Y no Regime de altas temperaturas foram feitas no intervalo de 295 K a 593 K. Na Figura 6-6, temos a evolução de alguns espectros selecionados com a temperatura. Como vemos as bandas ficam mais largas e menos intensas com o aumento de temperatura, o que é de se esperar devido a efeitos anarmônicos. Na Figura 6-7, temos os difratogramas da Mg₂Y para vários valores de temperatura no intervalo de 303 K a 623 K. Uma inspeção dessa figura, mostra que os difratogramas não sofrem mudanças apreciáveis, o que nos permite concluir que a Mg₂Y não sofre transição de fase estrutural no regime de altas temperaturas, mantendo assim sua estrutura trigonal.

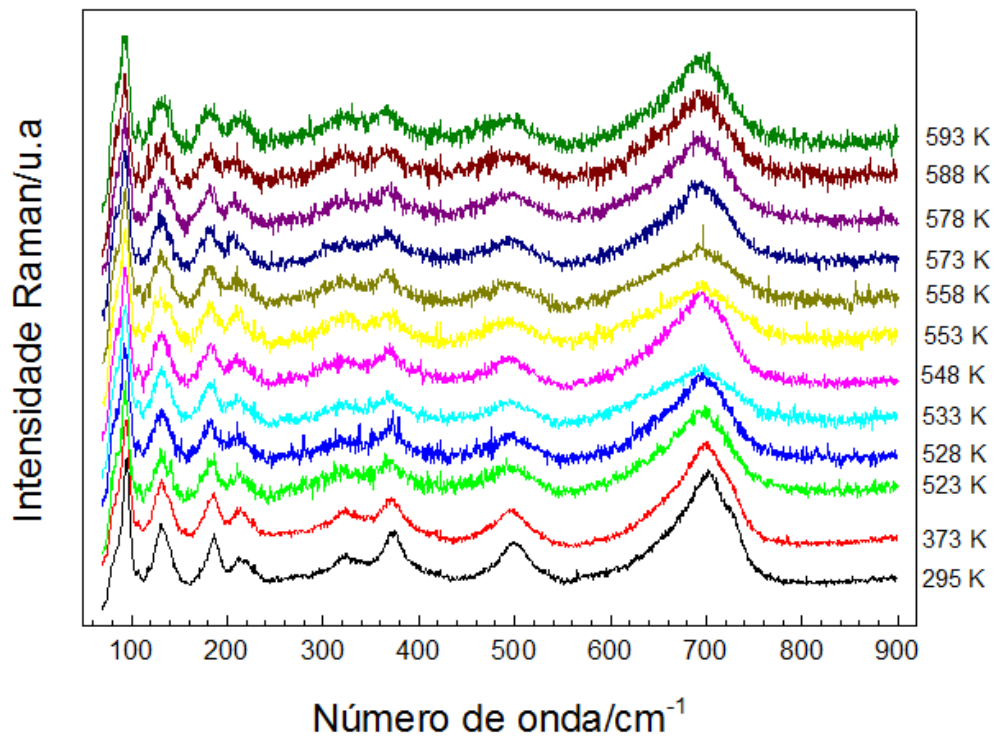


Figura 6-6. Evolução com a temperatura de alguns espectros Raman selecionados para o Mg₂Y.

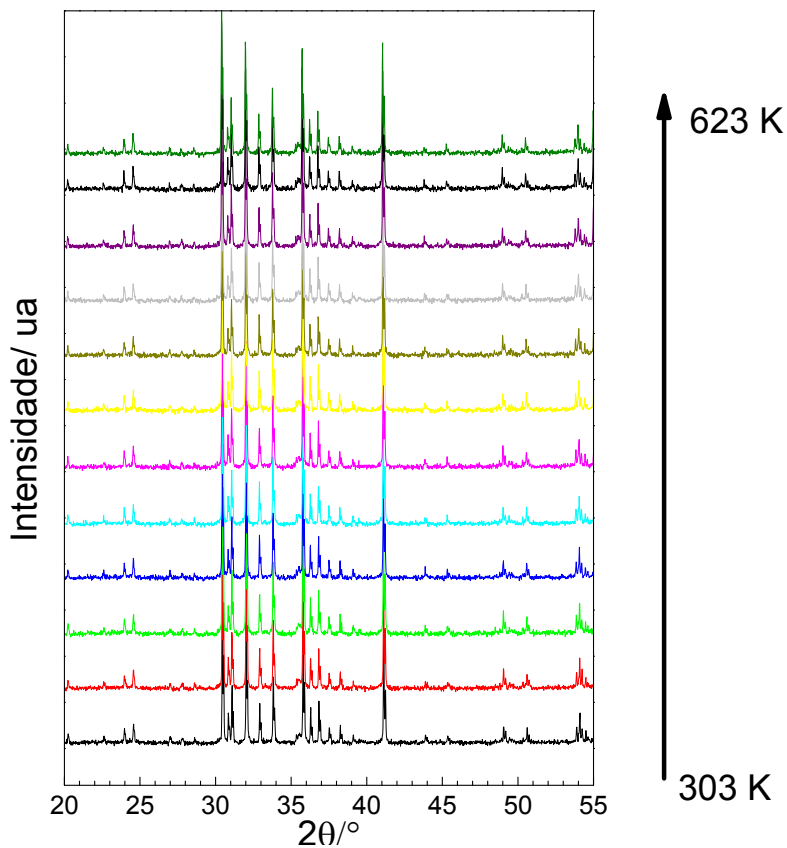


Figura 6-7. Difratogramas da Mg₂Y para vários valores de temperatura.

Nas Figura 6-8a, 6-8b e 6-8c, temos o comportamento com a temperatura da posição do modo em 94 cm^{-1} e das larguras a meia altura dos modos em 94 cm^{-1} e 702 cm^{-1} , respectivamente. Nas três Figuras, vemos que há anomalias junto à temperatura de transição ferrimagnética da Mg_2Y (553 K). Estas são devido ao acoplamento spin-fônon. Isso porque, como já discutido no capítulo 5, mudanças no ordenamento magnético implicam numa renormalização das frequências dos fônons e influenciam no seu tempo de vida via acoplamento spin-fônon. Além disso, nossa hipótese é corroborada pelo fato da Mg_2Y não apresentar mudança de fase estrutural na temperatura de Curie (553 K).

Conforme comentado na seção 5.1, o acoplamento spin-fônon pode ser direto ou induzido por efeitos de magnetostricção [79]. Na Figura 6-7, a posição dos principais picos de reflexão praticamente não se alteram (apresentando apenas uma sutil diminuição de sua posição angular com o aumento da temperatura devido à esperada expansão dos parâmetros de rede) . Isso sugere que os parâmetros de rede da Mg_2Y não apresentam comportamento anômalo nesse intervalo de temperatura investigado. Nesse contexto, o acoplamento spin-fônon na Mg_2Y em altas temperaturas é direto, uma vez que efeitos magnetostritivos são caracterizados por anomalias nos parâmetros de rede na transição magnética. Um fato curioso é que o modo em 94 cm^{-1} (associado à vibração da ligação Ba-O), mostrou-se sensível ao acoplamento spin-fônon tanto nas transições magnéticas de baixa temperatura (vide seção 6.1) como na transição da estrutura ferrimagnética para a paramagnética em 553 K .

Nas Figura 6-8a e 6-8b, observa-se, ainda, anomalias adicionais em torno de 580 K . Como essas anomalias aparecem no número de onda e na largura do modo em 94 cm^{-1} , a anomalia em 580 K na dependência da frequência desse fônon com a temperatura está associada ao comportamento anômalo da contribuição anarmônica intrínseca à variação da frequência desse fônon com a

temperatura (vide apêndice C). Quanto à origem dessas anomalias, uma possível origem magnética pode ser, a priori, rechaçada. Justificamos tal hipótese levando em conta os resultados das medidas de susceptibilidade magnética no regime de altas temperaturas para a Mg_2Y (10 K - 850 K), obtidos por Khanduri et al. [87]. No comportamento da susceptibilidade com a temperatura, exceto uma queda acentuada desta na temperatura de Curie, os autores não observaram nenhuma outra anomalia no intervalo de temperatura de 300 K – 850 K. Isto nos permite sugerir que as anomalias observadas, na dependência com a temperatura do número de onda e da largura a meia altura do modo em 94 cm^{-1} , acima da temperatura de Curie não são associadas ao acoplamento spin-fônon.

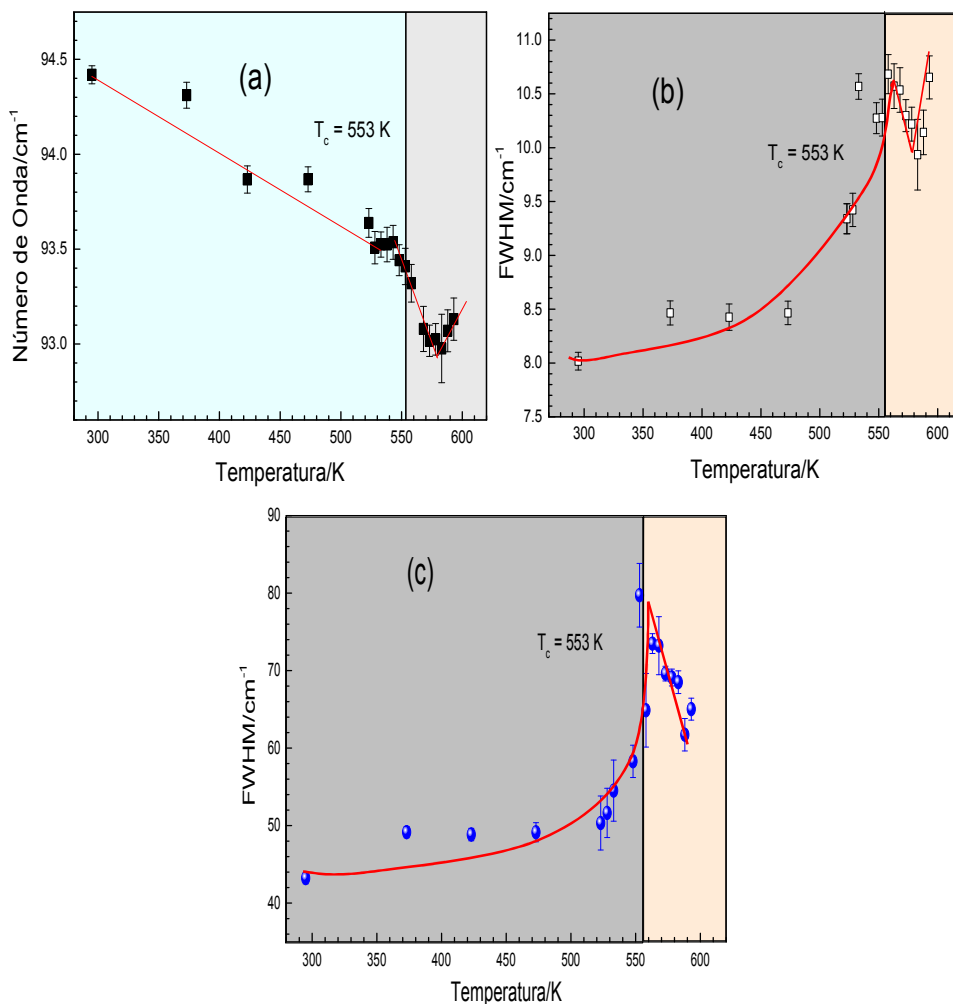


Figura 6-8. (a) Comportamento com a temperatura da posição do modo em 94 cm^{-1} . Dependência com a temperatura das larguras a meia altura dos modos em (b) 94 cm^{-1} e (c) 702 cm^{-1} . As curvas vermelhas são apenas guias para os olhos.

Considerando que a amostra, conforme discutido no capítulo 4, apresenta traços da subfase magnética MgFe_2O_4 ; pode-se ainda questionar se estas anomalias não estão atreladas às possíveis transições magnéticas desta subfase em temperaturas acima de 550 K . Esta hipótese pode ser, prontamente, rechaçada. Isso porque a temperatura de Curie do MgFe_2O_4 é em torno de 738 K [88] (nossas medidas foram feitas somente até 593 K) e não se tem reportado anomalias na magnetização dessa ferrita abaixo de 600 K . A correlação das anomalias com possíveis anomalias na expansão da rede com a temperatura

também pode ser descartada; uma vez que, como já dito, os parâmetros de rede da Mg_2Y não apresentam comportamento anômalo nesse intervalo de temperatura investigado. Nesse contexto, a origem dessas anomalias no presente momento é desconhecida. Como última hipótese, talvez a Mg_2Y em 580 K possa sofrer uma transição magnética a qual não pode ser observada por medidas magnéticas. Como vimos, situação semelhante ocorreu na seção 6.1, uma vez que no gráfico da magnetização da Mg_2Y em função da temperatura no regime de baixa temperatura, não foi detectada a transição em 50 K que consiste na mudança de uma estrutura magnética “proper-screw” para uma cônica-longitudinal que ocorre na Mg_2Y . Nesse caso, caberia uma medida de difração de nêutrons na Mg_2Y para altas temperaturas a fim de investigar uma eventual transição de fase magnética por volta de 580 K. Havendo essa suposta transição, esta influencia o fônon com número de onda de 94 cm^{-1} através do mecanismo de acoplamento spin-fônon.

A Figura 6-9 mostra a dependência com a temperatura das intensidades normalizadas dos modos em 94 cm^{-1} e 702 cm^{-1} . Como vemos, as intensidade dos dois modos diminuem monotonicamente com a temperatura até por volta de 527 K quando estas tem o comportamento invertido até a temperatura de transição ferrimagnética. A partir dessa temperatura, as intensidades tornam a diminuir com o aumento da temperatura. As anomalias observadas para as intensidades de ambos os modos na transição ferrimagnética-paramagnética, corroboram a nossa hipótese de acoplamento spin-fônon na Mg_2Y em alta temperatura.

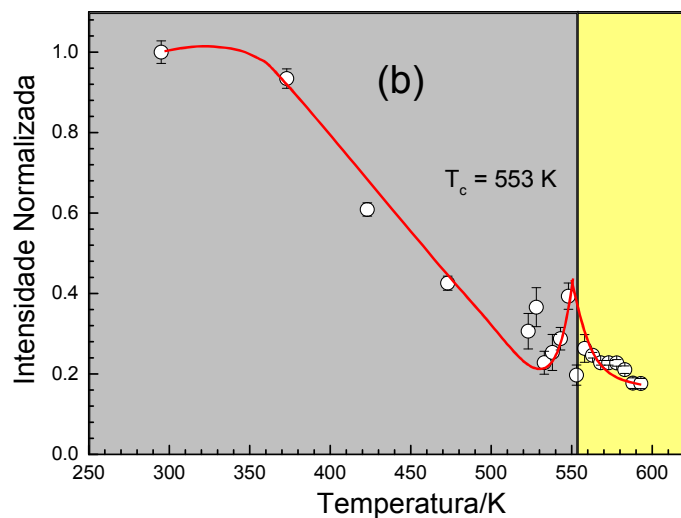
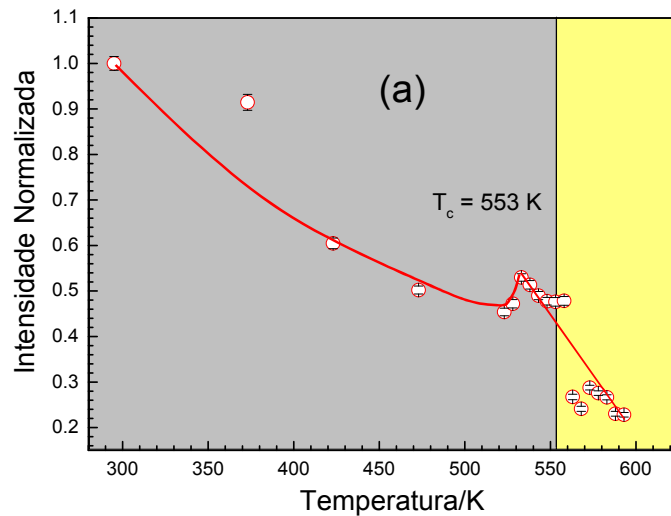


Figura 6-9. Dependência com a temperatura das intensidades normalizadas dos modos em (a) 94 cm⁻¹ e (b) 702 cm⁻¹. As linhas tracejadas são guias para os olhos.

6.3 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y Ba₂Zn₂Fe₁₂O₂₂ no Regime de Baixas Temperaturas.

Na Figura 6-10, temos a evolução de alguns espectros Raman da Zn₂Y com o resfriamento no intervalo de temperatura de 295K a 9K. Como vemos, exceto a melhora na resolução das bandas, nenhuma mudança significativa é observada. Entretanto na Figura 6-11, fortes anomalias são observadas por volta de 60K, 95 K e 120 K nas dependências com a temperatura da largura a meia

altura dos modo em 190 cm^{-1} e do número de onda do modo em 659 cm^{-1} (estiramento de tetraedros Fe/ZnO_4). Além disso, observa-se a presença de anomalias, em torno de 85 K e 130 K e por volta de 70 K , 95 K e 120 K na dependência com a temperatura das larguras à meia altura dos modos em 490 cm^{-1} e 722 cm^{-1} , respectivamente. Com o intuito de investigarmos a origem de tais anomalias, realizamos medidas de magnetização FC (Field-cooled) e ZFC (Zero-Field-Cooled) na Zn_2Y .

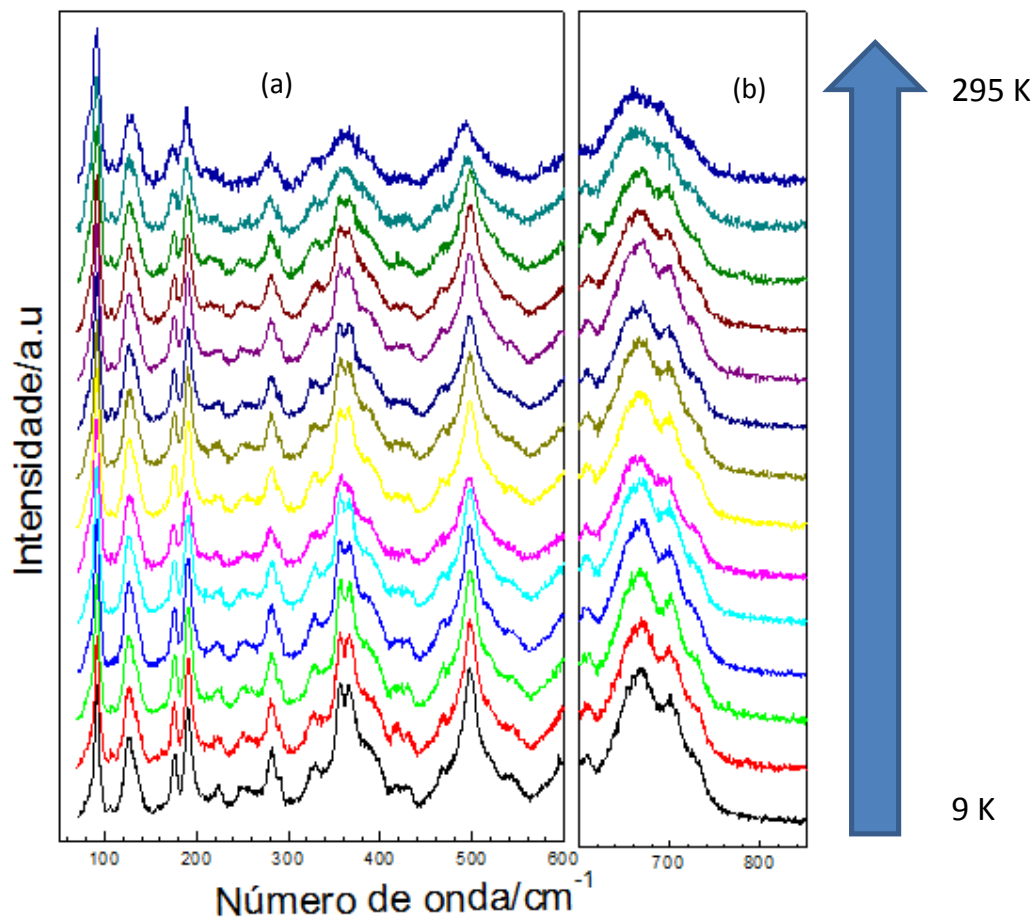


Figura 6-10. Evolução com temperatura dos fônons da Zn_2Y : (a) baixa frequência (b) e alta frequência.

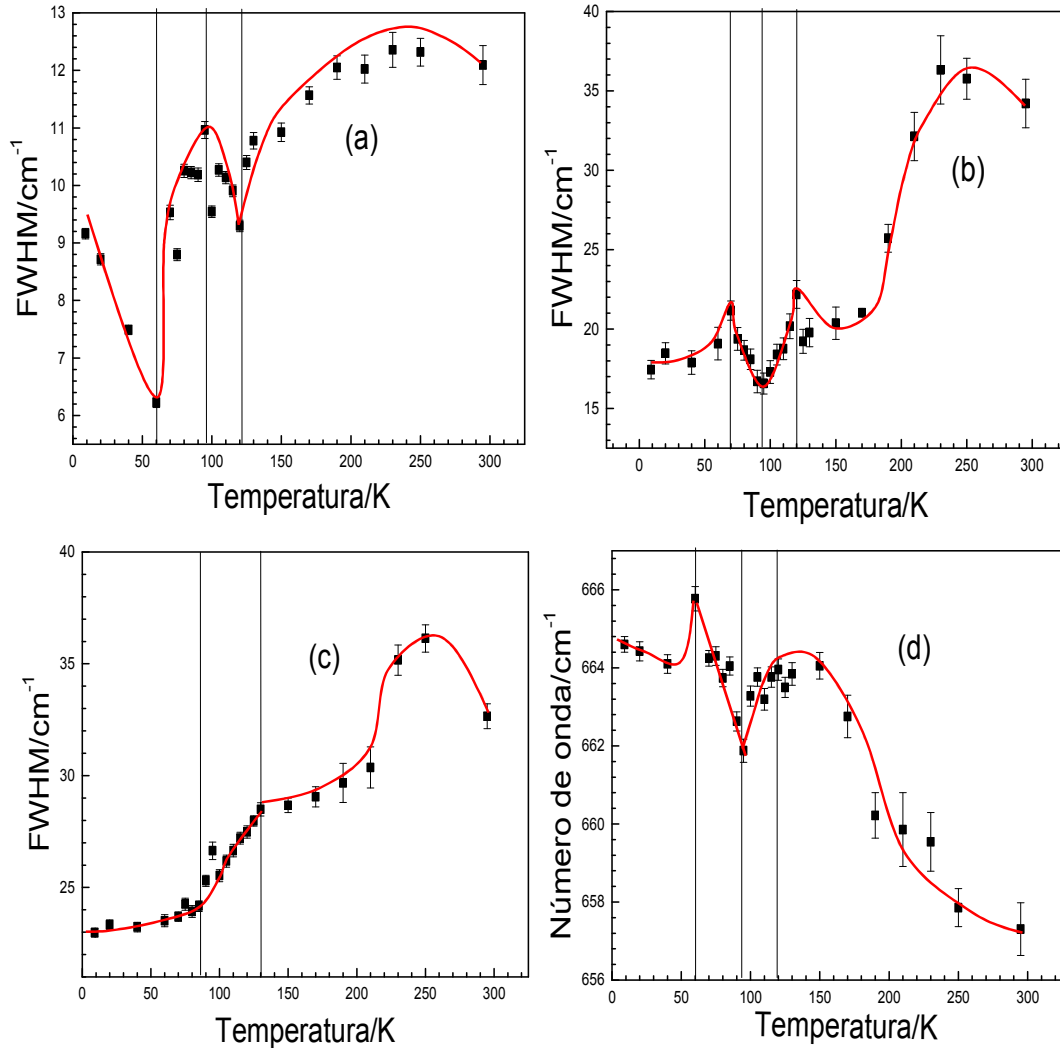


Figura 6-11. Dependência com a temperatura (a) da largura do modo em 190 cm^{-1} , (b) da largura do modo em 722 cm^{-1} e (c) da largura do modo em 490 cm^{-1} e (d) da posição do modo em 659 cm^{-1} do Zn_2Y . As linhas verticais contínuas indicam a temperatura na qual ocorre a anomalia, enquanto as curvas vermelhas são guias para os olhos.

A Figura 6-12 mostra o comportamento dessas magnetizações com a temperatura. Como se pode ver, ambas crescem quase que linearmente com a temperatura e apresentam anomalias em torno de 65 K e 25 K. Anomalias por volta de 120 K e 95 K não são observadas. A ocorrência da anomalia na magnetização em 65 K, nos permite sugerir que as anomalias observadas nos fônons são de origem magnética via acoplamento spin-fônon. Em torno dessa

temperatura, possivelmente, deve haver uma transição que consiste em reorientação de spins. Vale à pena destacar que, diferentemente da Mg_2Y , a Zn_2Y não é magnetoelétrica em baixa temperatura. Isso mostra que a existência de acoplamento spin-fônon não é uma condição suficiente para o surgimento de magnetoelétricidade para hexaferritas tipo Y devendo se levar em conta outros mecanismos. A mesma constatação também é válida para manganitas ortorrômbicas [7,11].

Na Figura 6-12, observa-se também um ombro suave na magnetização FC em torno de 227 K, o qual pode estar associado à subfase $BaFe_2O_4$ (ferrita de bário) presente na amostra. É sabido da literatura que esta na temperatura de 227 K sofre uma transição de uma estrutura paramagnética para uma antiferromagnética [89]. No que diz respeito à anomalia em 25 K, sugerimos que esta possa estar associada à subfase $ZnFe_2O_4$, uma vez que esta sofre uma transição de uma estrutura paramagnética para uma ferrimagnética em 10 K [90,91]. Por fim, com relação as anomalias em 120 K e 95 K, estas talvez possam estar associadas a mudanças estruturais locais no material. Acreditamos que medidas de difração de raios X podem auxiliar nessa investigação.

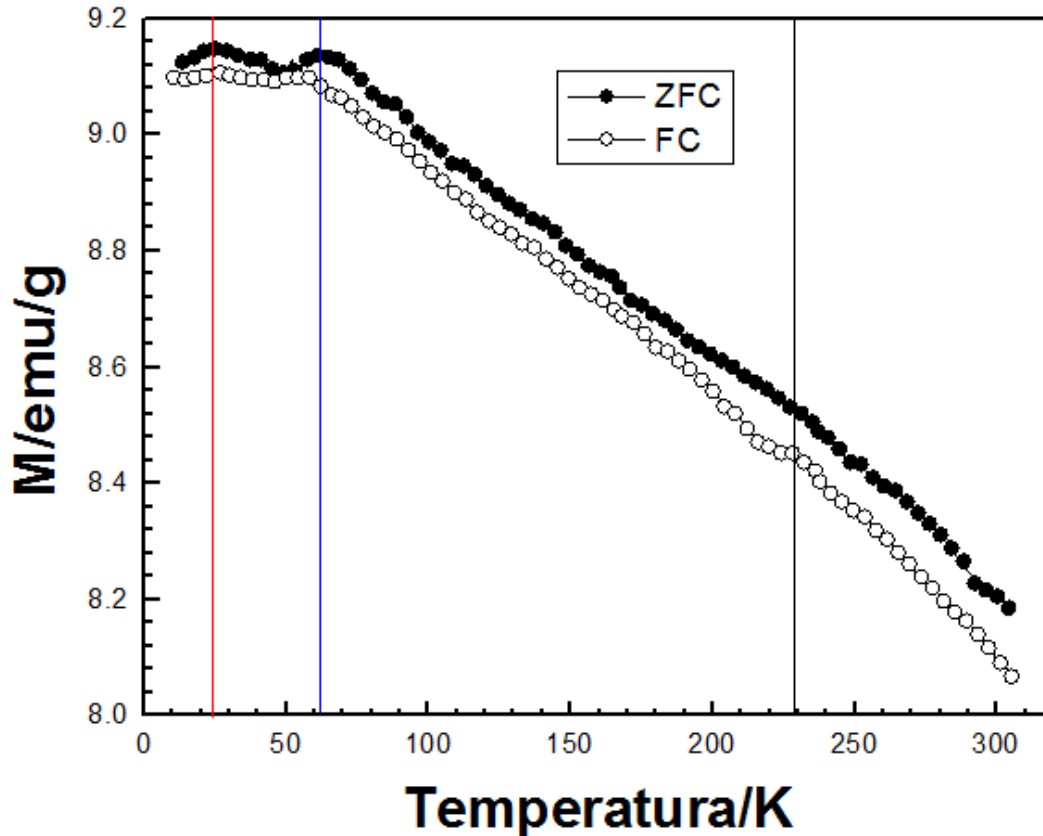


Figura 6-12. Dependência com a temperatura das curvas de magnetização ZFC e FC observada para a Zn_2Y . As linhas verticais marcam as temperaturas onde há anomalias.

6.4 Espalhamento Raman na Hexaferrita tipo Y $Ba_2Zn_2Fe_{12}O_{22}$ no Regime de Altas Temperaturas

A Figura 6-13 mostra a evolução dos espectros Raman com a temperatura para o Zn_2Y no intervalo de 295 K a 438 K. Como vemos não há mudanças significativas nos espectros (isto é, não surgem novas bandas ou “splitting”) exceto pelo alargamento convencional das bandas, isso nos permite sugerir que não há mudança de grupo espacial para o Zn_2Y no intervalo de temperatura investigado.

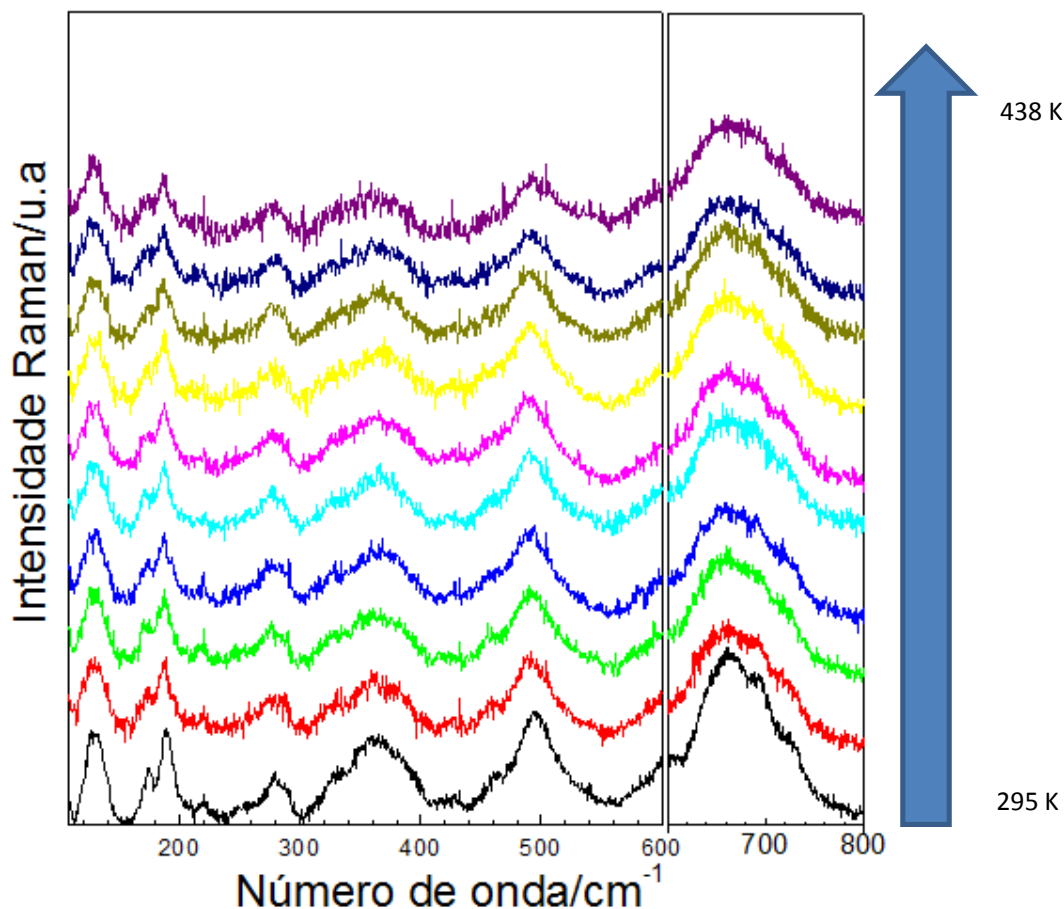


Figura 6-13. Evolução com temperatura dos fônons do Zn_2Y : (a) baixa frequência (b) e alta frequência.

A Figura 6-14 mostra a dependência da posição do modo mais intenso em 660 cm^{-1} , 697 cm^{-1} e 461 cm^{-1} do Zn_2Y com a temperatura. Vemos que até a temperatura de Curie (403 K) a frequência desses fônons apresentam o comportamento típico de amolecimento com o aumento da temperatura. Como se vê, as frequências desses modos, abaixo da temperatura de ordenamento, decaem linearmente com a temperatura. Isso é um indício de que a principal contribuição para a frequência desses modos deve-se a efeitos anarmônicos, visto que o modelo anarmônico de Balkanski para o processo de três fônons [78] prevê uma dependência linear com a temperatura das frequências. Entretanto acima da temperatura de Curie, existe uma anomalia na dependência dos

números de onda de tais modos, traduzidas no seu endurecimento. Estas anomalias se devem ao acoplamento spin-fônon e podem ser explicadas de forma semelhante à explicação feita para as origens das anomalias nos modos 470 e 618 cm^{-1} da BaM na temperatura de Curie (vide seção 5.1). Na Figura 6-14, vemos claramente que a supressão do acoplamento spin-fonon na Zn_2Y , introduz uma correção positiva para a constante de mola efetiva dos fônons em 660, 697 e 461 cm^{-1} , para temperaturas acima da temperatura de Curie

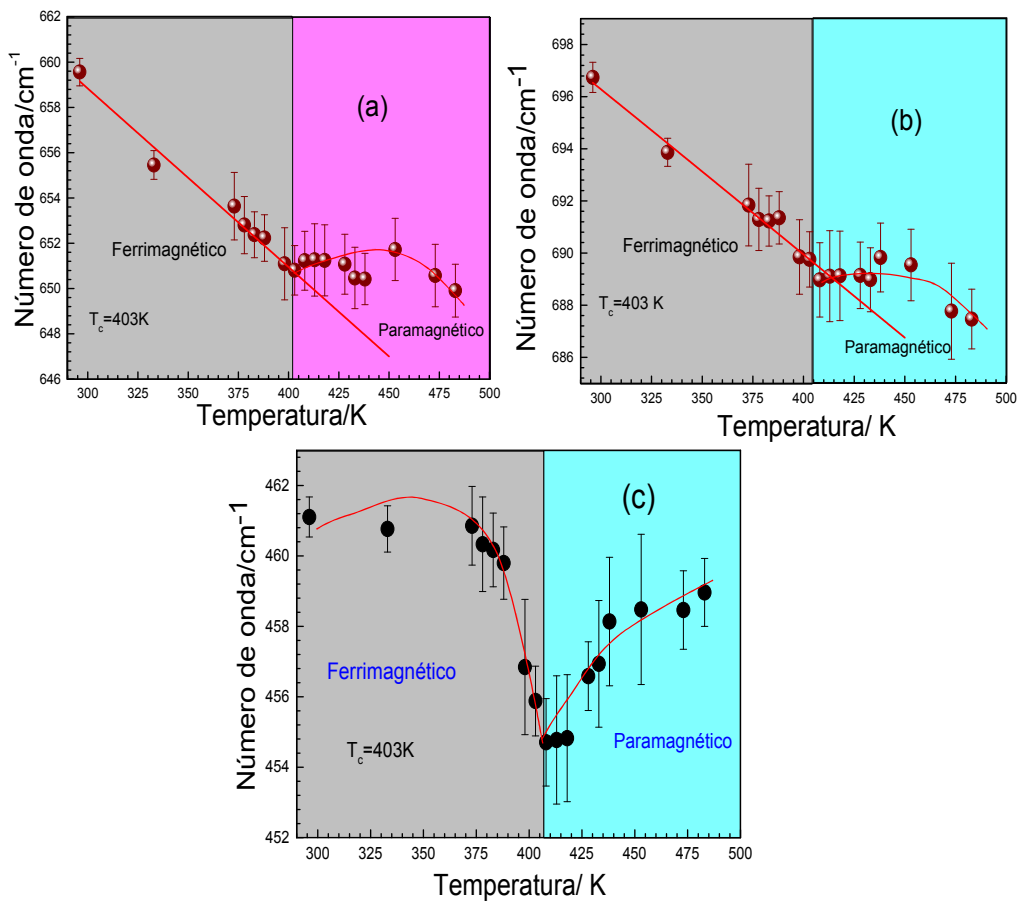


Figura 6-14. Dependência com a temperatura dos modos de frequência: (a) 659 cm^{-1} , (b) 697 cm^{-1} e (c) 461 cm^{-1} para a Zn_2Y . As linhas vermelhas são guias para os olhos.

Até aqui, vimos que as hexaferitas BaM, Mg_2Y e Zn_2Y apresentam acoplamento spin-fônon em alta temperatura, mas vale ressaltar que este

acoplamento também foi observado em outros materiais que apresentam alta temperatura de transição. Por exemplo, Rovillai et al [92], observaram no BiFeO_3 um amolecimento e um endurecimento para os modos de baixa frequência A_1 e E , respectivamente, acima da temperatura de Néel (370°C). Também anomalias foram observadas, neste mesmo material, nos modos em 315 , 380 e 540 cm^{-1} acima da temperatura de Néel [6]. Em ambos os trabalhos as anomalias foram atribuídas ao acoplamento spin-fônon. Assim como nas citadas hexaferritas, na ferrita de bismuto são os spins dos elétrons dos íons magnéticos Fe^{3+} que se acoplam com as vibrações da rede. Um forte acoplamento spin-fônon também foi observado em alta temperatura, usando espectroscopia Raman, na hexaferrita tipo Z multiferrítica $\text{Ba}_{1,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ por Y.P. Santos et al [83]. Estes autores associaram o referido acoplamento com três transições magnéticas: cônico-planar, planar-uniaxial, e ferrimagnético-paramagnético.

Na Figura 6-15a e Figura 6-15b, temos a dependência das intensidades normalizadas dos modos em 130 cm^{-1} e 360 cm^{-1} , respectivamente. Em ambas as figuras observam-se anomalias nas intensidades nas proximidades da temperatura de Curie, o que reforça ainda mais nossa hipótese de existência do acoplamento spin-fônon na Zn_2Y .

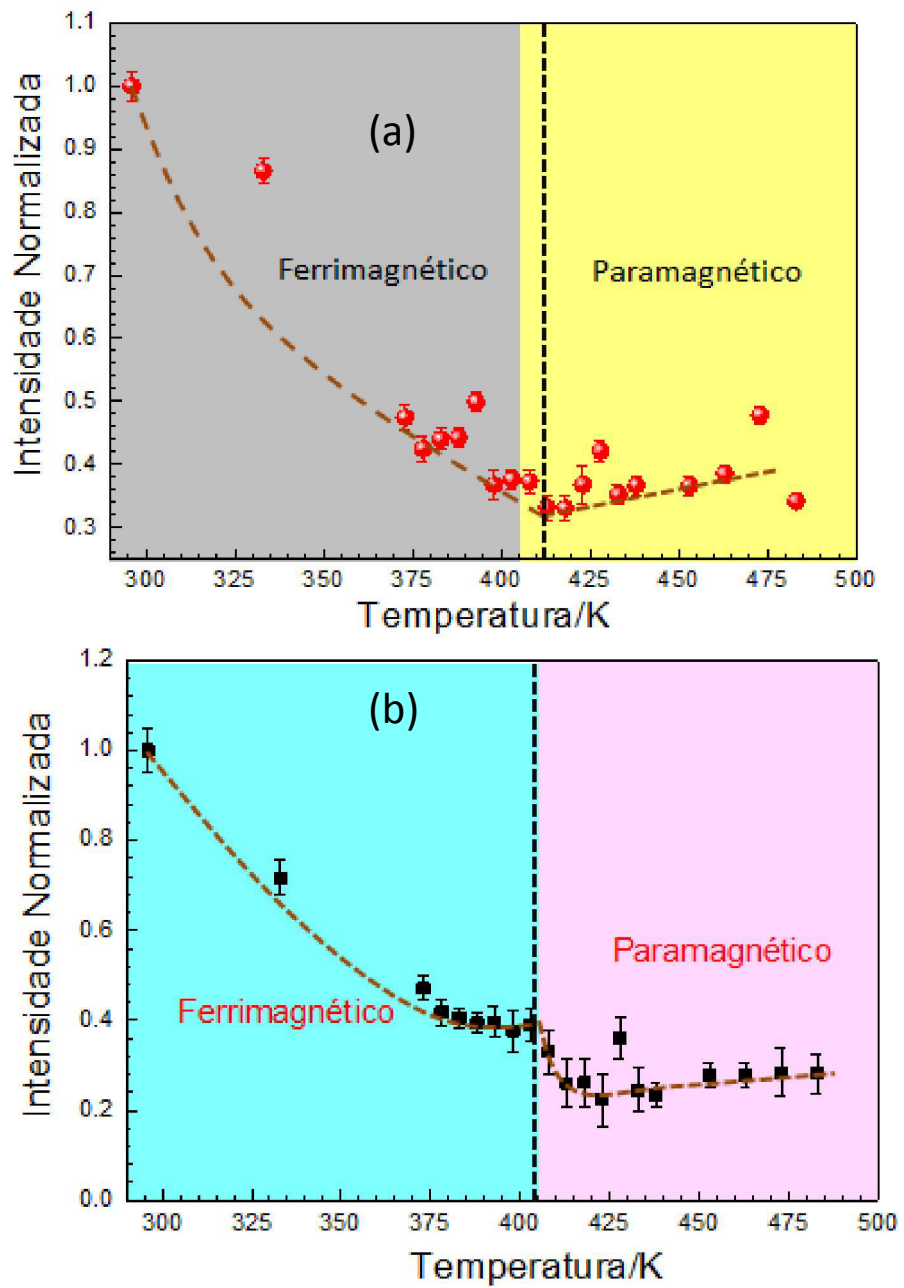


Figura 6-15. Dependência com a temperatura da intensidade normalizada dos modos de frequência: (a) 130cm⁻¹ e (b) 360 cm⁻¹ para o Zn₂Y. A linha tracejada indica a temperatura na qual a anomalia ocorre.

Capítulo 7

Propriedades Elétricas da Mg₂Y

Neste capítulo, discutimos as propriedades elétricas e o processo de relaxação na hexaferrita tipo Y Ba₂Mg₂Fe₁₂O₂₂. As medidas foram feitas num intervalo de 75 K até a temperatura ambiente e de frequência de 1Hz a 1MHz.

7.1 Análise em função da frequência para temperatura fixas

A Figura 7-1 mostra a dependência com a frequência das partes real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da constante dielétrica, da parte real da condutividade (σ') e da tangente de perda ($\tan\delta$) para vários valores de temperatura no intervalo de 1 Hz a 1MHz. Como podemos ver da Figura 7-1a, a parte real da constante dielétrica apresenta um alto valor em baixa frequência (da ordem de 10^3), o qual pode ser explicado pela polarização de cargas espaciais que se distribuem nas interfaces e defeitos do material dada a estrutura heterogênea da amostra [93]. Além disso, ϵ' segue um comportamento típico de um dielétrico convencional, tendo em vista que esta cai com o aumento da frequência do campo, deixando de responder ao campo a partir da frequência de 10 kHz. Isto decorre do fato dos dipolos do material (ou saltos de portadores de cargas entre sítios) se atrasarem em relação à oscilação do campo elétrico gerando perda dielétrica. Comportamento inverso se observa na Figura 7-1b para a condutividade, uma vez que esta, no regime de altas frequências, aumenta com o aumento da frequência. Isso está atrelado a um aumento de saltos dos portadores de cargas entre defeitos na amostra propiciada pelo crescimento da frequência do campo elétrico. Na mesma Figura vê-se, ainda, que a condutividade apresenta baixos valores (da ordem de 10^{-7} S.m⁻¹ em alta temperatura) e cresce com o aumento da

temperatura confirmando o caráter semicondutor da amostra. Esse resultado é corroborado pelo fato de outras hexaferritas também serem semicondutoras [94,95].

No regime de baixas frequências, a condutividade praticamente não depende da frequência revelando que nesse regime a parte real da condutividade é predominantemente DC. Neste cenário, a dependência da parte real da condutividade com a frequência pode ser modelada pela seguinte expressão:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^s \quad (7.1)$$

proposta por Jonscher [96]. Na equação (7.1), A e s ($0 < s < 1$) são parâmetros dependentes da temperatura, σ_{dc} é a condutividade DC que independe da frequência; enquanto o termo dispersivo $A\omega^s$ expressa a condutividade AC. As curvas azuis, na Figura 7-1b, expressam o melhores ajustes obtidos com o uso da equação (7.1). Das Figura 7-1c e 7-1d, vemos que tanto a parte imaginária da constante dielétrica como a tangente de perda caem com a frequência, sendo tal comportamento reflexo da predominância de processos condutivos com o aumento da frequência, o quais não provocam perda de energia sob forma de calor.

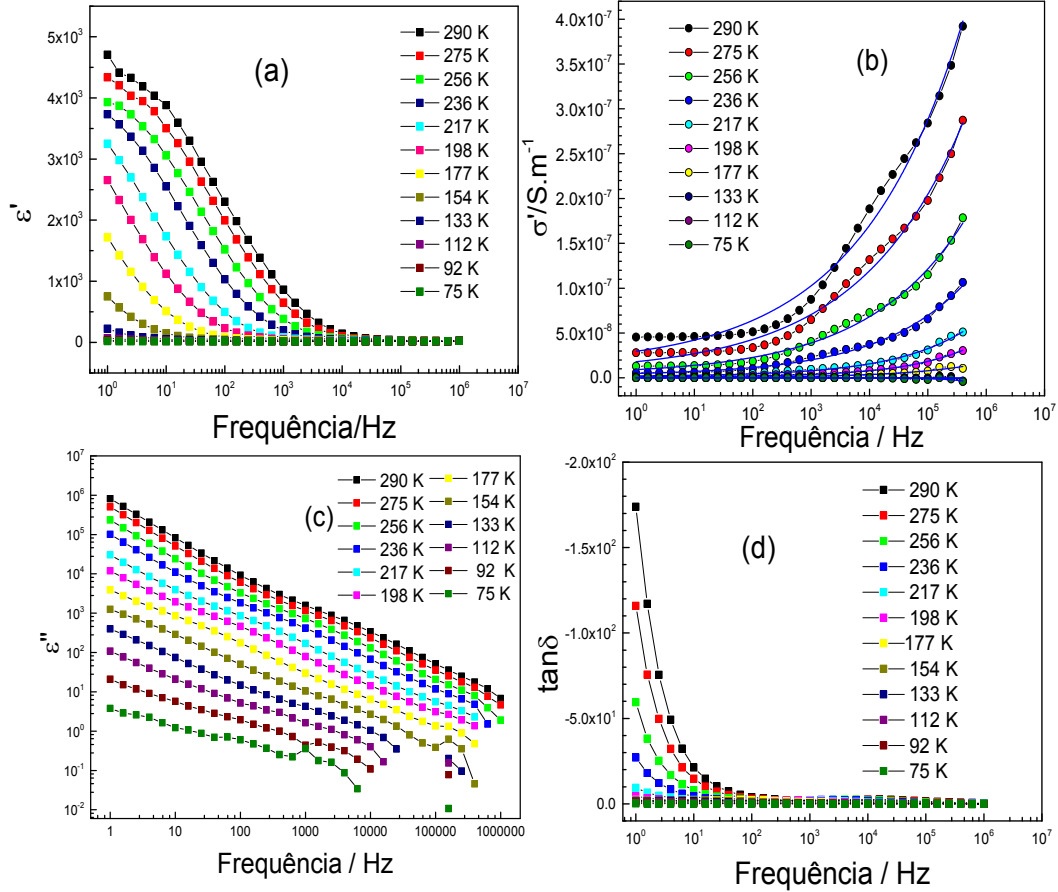


Figura 7-1. Dependência com a frequência observada para a Mg₂Y da: (a) parte real da constante dielétrica, (b) parte real da condutividade, (c) parte imaginária da constante dielétrica e (d) tangente de perda para vários valores de temperatura. As curvas azuis expressam o modelo de Jonscher.

Nas Figura 7-2a e 7-2b, temos a dependência com a frequência da parte real da impedância (Z') e da parte imaginária do modo elétrico (M''). Na Figura 7-2a, vemos que a parte real da impedância apresenta um patamar para baixas frequências, caindo depois com o aumento da frequência. Vê-se ainda da Figura que Z' diminui com o aumento da temperatura. Esses comportamentos resultam de uma maior mobilidade dos portadores de carga com o aumento desses parâmetros. Como se pode ver da Figura 7-2b, a parte imaginária do modo elétrico (M'') exibe um pico de relaxação, enquanto tanto a parte real da

impedância (Z') como a parte imaginária da impedância (Z'') (vide Figura 7-2a e 7-3a) exibem dois picos de relaxação (em baixa e alta frequência), o que mostra que há dois processos de relaxação para a amostra. Estes picos se deslocam para altas frequências com o aumento da temperatura, mostrando que os processos relaxativos são termicamente ativados. Na Figura 7-3b, temos a dependência da parte imaginária da impedância com a frequência para baixas temperaturas. Nesta já não se observa os picos de baixa frequência, isto porque estes, nesse regime de temperatura, passam a ocorrer abaixo de 1 Hz.

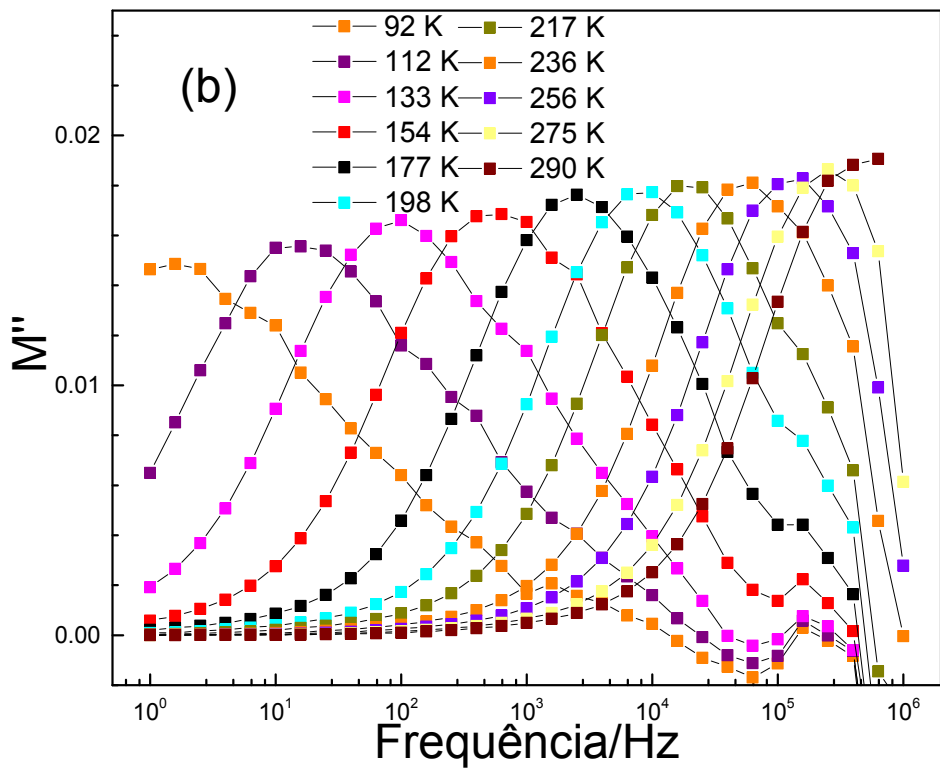
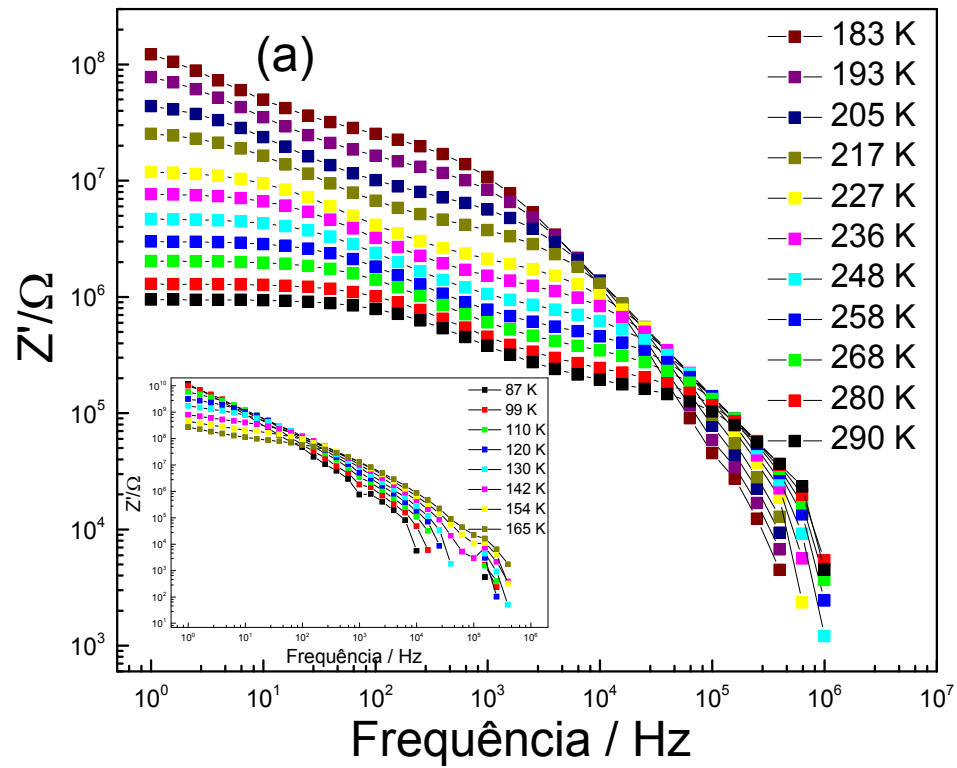


Figura 7-2. Dependência com a frequência observada para a Mg_2Y da: (a) parte real da impedância (a inserção mostra $Z' \times f$ para baixa temperatura), (b) parte imaginária do módulo elétrico para vários valores de temperatura.

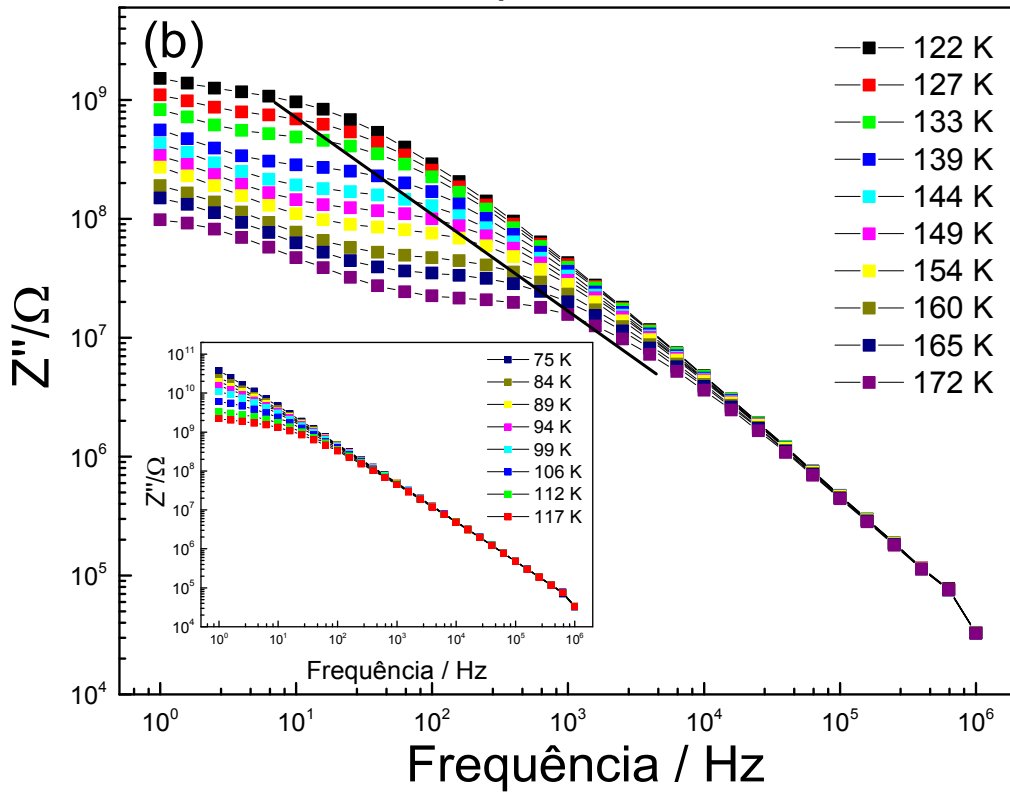
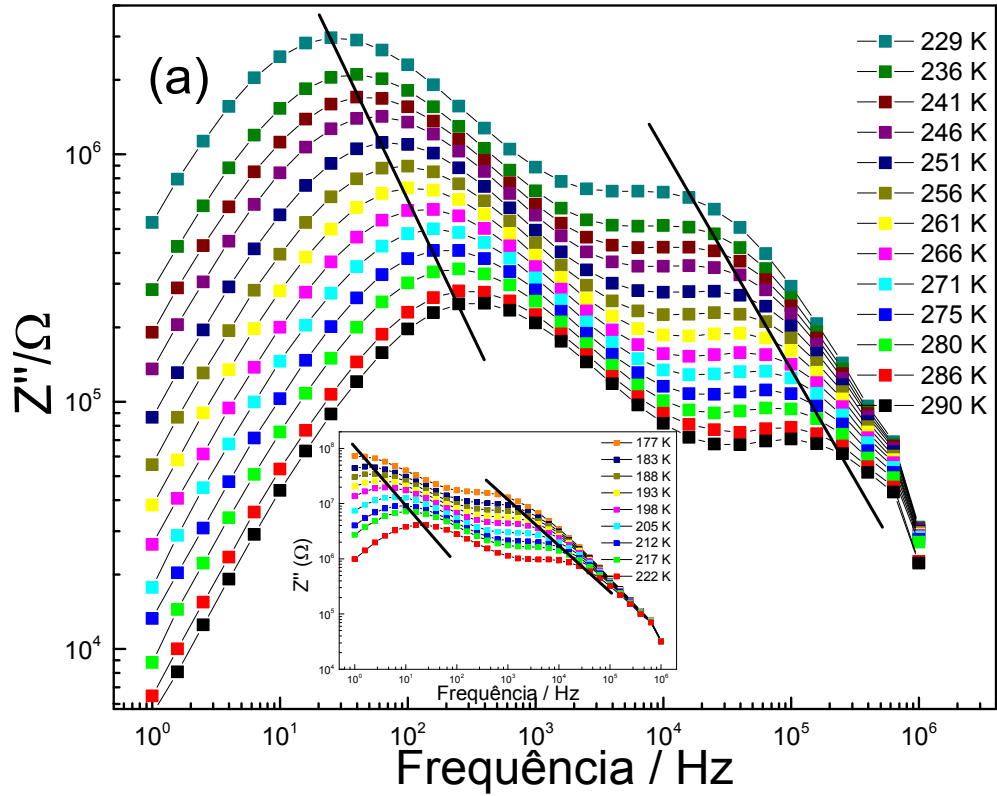


Figura 7-3. Gráfico de bode da parte imaginária da impedância para altas temperaturas (a) e baixas temperaturas (b) (a inserção em (a) expressa $Z'' \times T$ no intervalo de 222 K a 177 K, enquanto que em (b) expressa $Z'' \times T$ para o intervalo de 117 K a 75 K).

Observa-se que a dependência da frequência de relaxação (f_r) (frequência na qual os picos ocorrem) com a temperatura segue uma lei do tipo Arrhenius como segue:

$$f_r = f_{r0} e^{\frac{-E_a}{k_B T}}, \quad (7.2)$$

onde f_{r0} é um fator pré-exponencial que expressa a máxima frequência de relaxação, E_a é a energia de ativação do processo relaxativo, k_B é a constante de Boltzman e T é a temperatura. A partir das frequências para as quais ocorrem os picos (frequência de relaxação) presentes nos gráficos de $Z'' \times f$ e $M'' \times f$, fomos capazes de construir o gráfico $\ln f_r \times 1000/T$ (que é uma reta) que nos possibilitou calcular a energia de ativação do processo; visto que esta é proporcional ao coeficiente angular da reta (vide Figura 7-4a e 7-4b). A energia de ativação obtida foi, para altas temperaturas, foi de 0,24 eV para ambos os picos presentes em $Z'' \times T$. Isto indica que os portadores de carga associados aos dois processos de relaxação são os mesmos. No que diz respeito aos picos existentes no gráfico $M'' \times T$, a energia de ativação obtida destes foi de 0,16 eV.

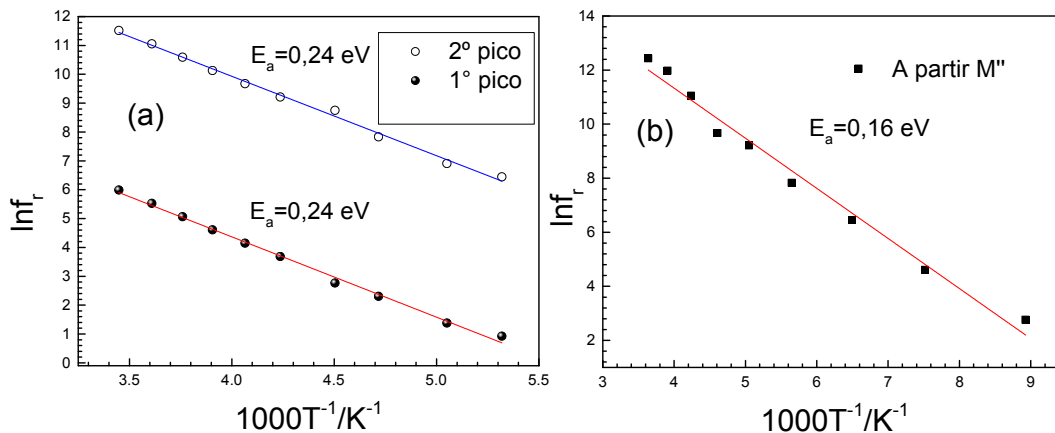


Figura 7-4. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural das frequências de relaxação obtidas de (a) $Z'' \times f$ e (b) $M'' \times f$.

Também podemos encontrar a energia de ativação a partir do gráfico do logaritmo natural da condutividade em função do recíproco da temperatura ($\ln\sigma \times 1000/T$) nos casos em que a condutividade segue a lei de Arrhenius. Na Figura 7-5, temos $\ln\sigma \times 1000/T$ para a frequência de 10 Hz. Como podemos ver, há uma mudança na taxa de variação da condutividade com a temperatura, o que significa que os mecanismos de condução são diferentes para os regimes de baixa e alta temperatura. No regime de altas temperaturas a energia de ativação foi 0,22 eV, na região de temperaturas intermediárias a energia foi de 0,13 eV ao passo que em baixa temperatura a energia foi de 0,05 eV.

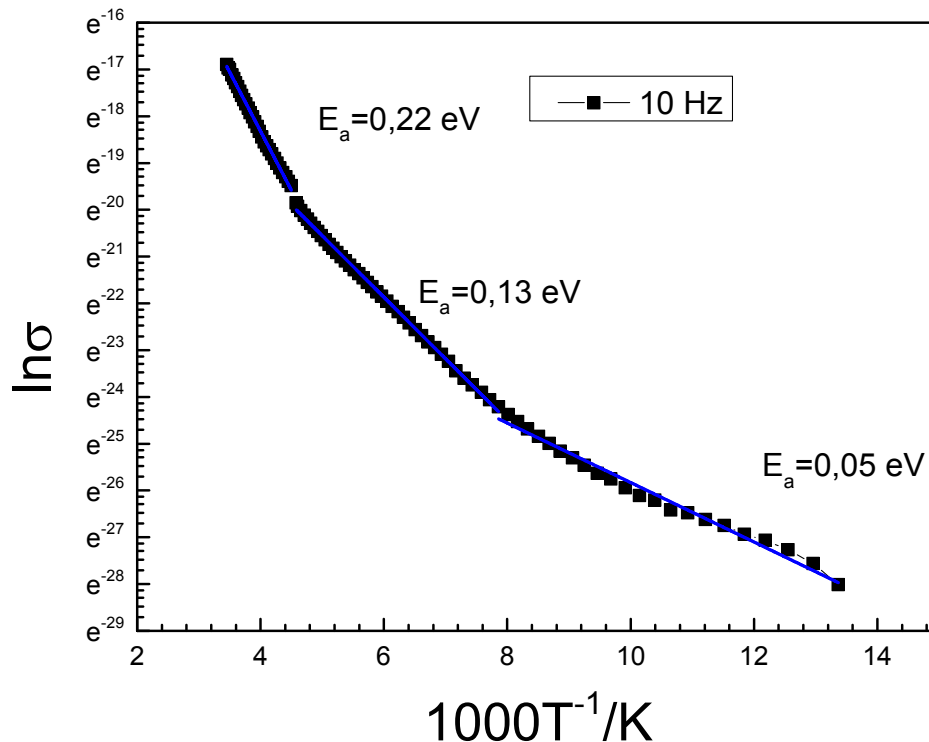


Figura 7-5. Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade para a frequência de 10 Hz.

A similaridade entre os valores das energias de ativação, para altas temperaturas, obtidas dos gráficos da condutividade, das partes imaginárias do módulo elétrico e da impedância e o fato de não haver picos na parte imaginária

da constante dielétrica (vide Figura 7-1c), sugere que o processo de relaxação se deve a processos condutivos (saltos de portadores de carga) [97]. Nesse contexto, a relaxação do material se caracteriza pela incapacidade dos saltos de portadores de cargas em acompanhar a mudança de polaridade do campo elétrico.

Nas Figura 7-6 e Figura 7-7, temos os planos complexos de impedância para vários valores de temperatura. Dessas Figuras é evidente que a resistividade (diâmetros dos arcos) da amostra diminui com o aumento da temperatura revelando o caráter semicondutor da amostra. Vemos ainda, a presença de dois arcos (um para altas frequências e outro para baixas frequências). Estes arcos possuem a mesma origem dos picos que aparecem em $Z'' \times T$.

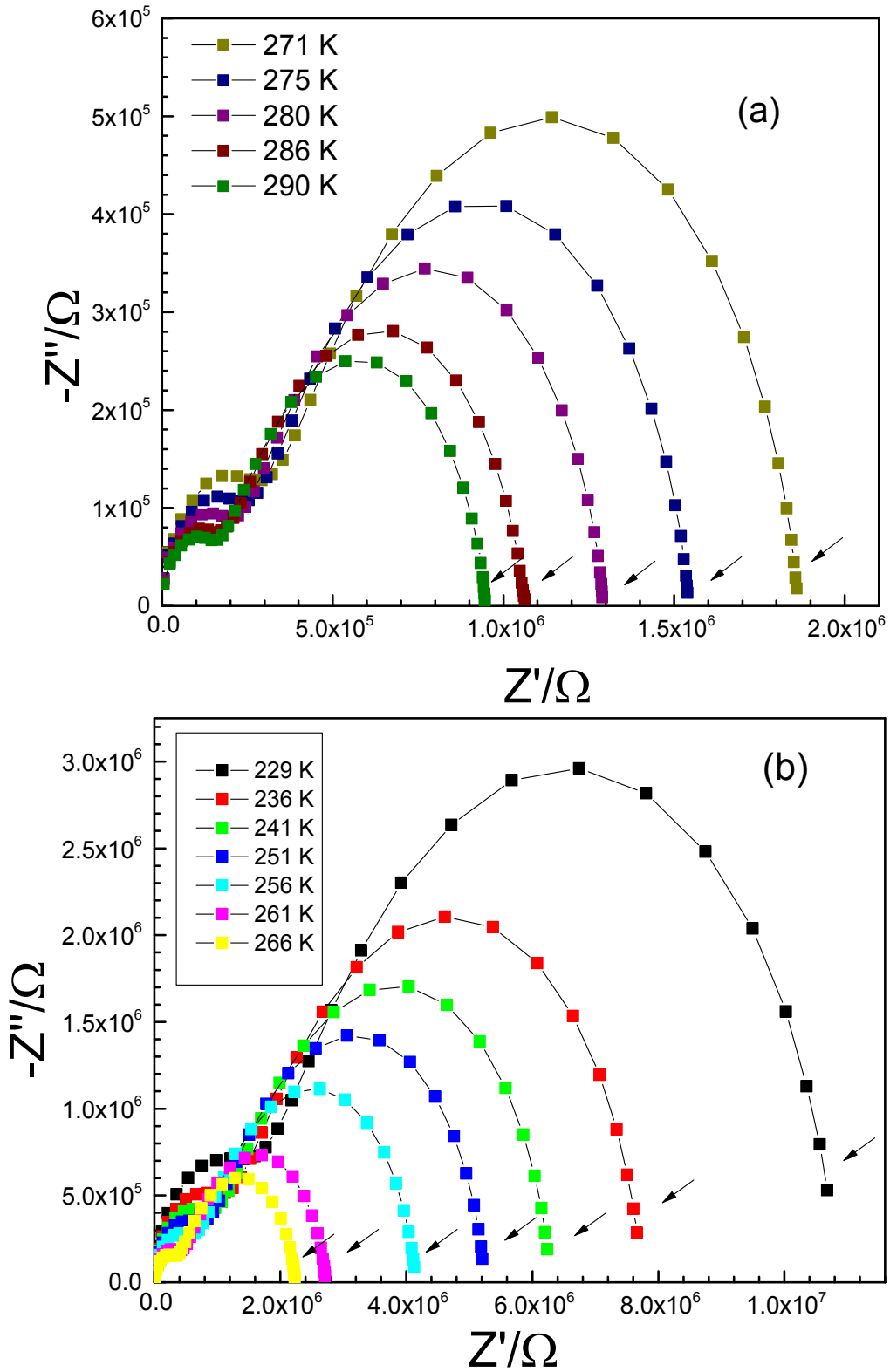


Figura 7-6. Plano complexo de impedância observado para a Mg_2Y no intervalo de (a) 290 K a 271 K e (b) 266 K a 229 K. As setas indicam a diminuição de impedância com o aquecimento.

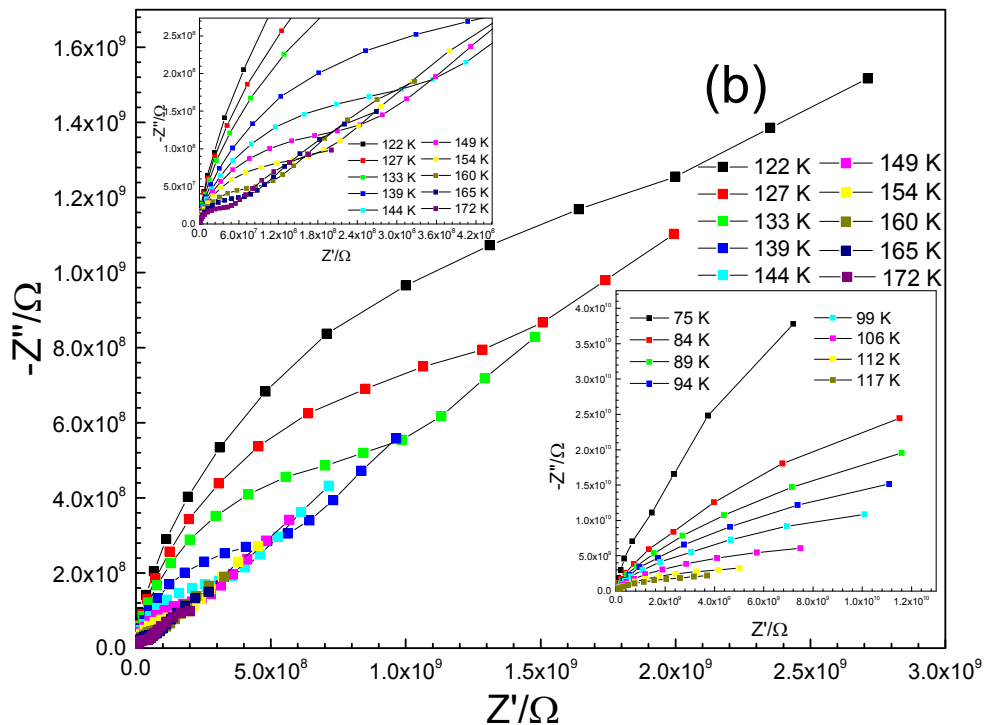
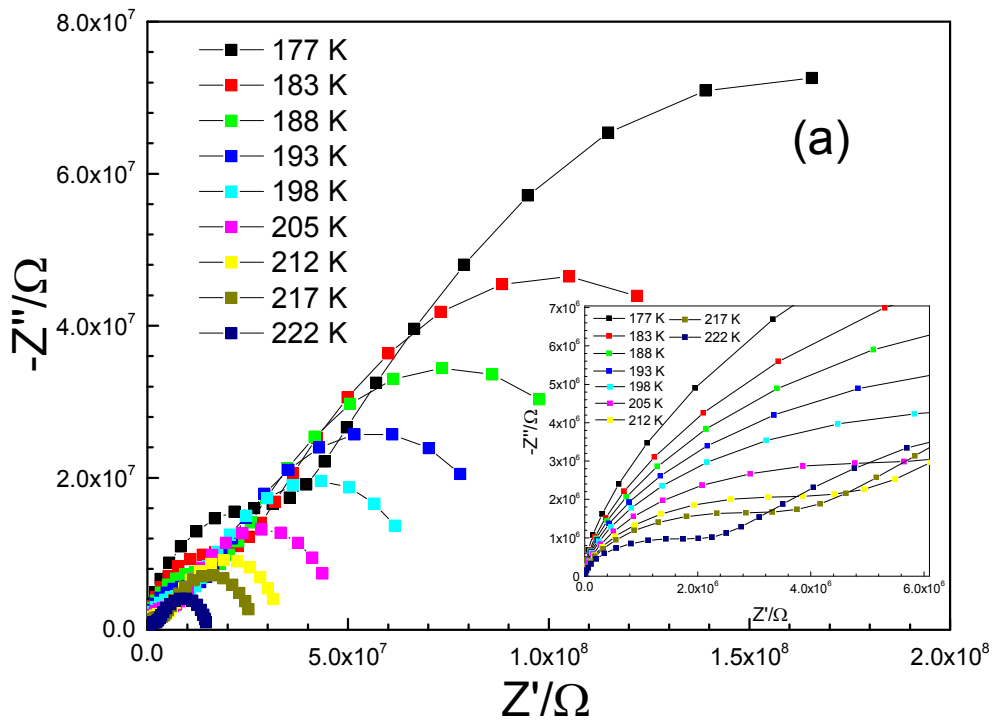


Figura 7-7. Plano complexo de impedância observado para a Mg₂Y no intervalo de (a) 222 K a 177 K (a inserção é um zoom na região de alta frequência) e (b) 172 K a 122 K (a inserção superior é um zoom do gráfico na região de alta frequência, enquanto que a inserção inferior mostra o plano complexo para baixas temperaturas).

Neste momento, é útil discutirmos a origem dos dois arcos que aparecem no plano complexo de impedância. Esta pode ser elucidada utilizando-se o modelo de Koops para ferritas [98] e a teoria de Maxwell - Wagner [99]. De acordo com o modelo de Koops, as ferritas com estrutura heterogênea são sistemas compostos por grãos condutores separadas por finas camadas extremamente resistivas (contorno de grão). O grão e o contorno de grão contribuem para a condutividade e constante dielétrica da amostra, sendo a contribuição do primeiro predominante em altas frequências ao passo que a do segundo é mais relevante em baixas frequências. Dessa forma, os picos e arcos de baixas e altas frequências são atrelados à contribuição do contorno de grão e grão, respectivamente, para o processo relaxativo.

No que tange a especificação do processo de condução, no regime de altas temperaturas, provavelmente, este se deve ao salto de elétrons entre os sítios dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , uma vez que os valores de energia de ativação são similares aos reportados na literatura para outras hexaferritas que apresentaram o referido mecanismo [93]. Além disso, nossos resultados de XANES apontam a existência de íons Fe^{2+} na amostra (vide subseção 4.2.1). No que diz respeito ao regime de baixas temperaturas, a baixa energia de ativação de 0,05 eV sugere que a condução se deve à impurezas, interstícios e defeitos que aparecem em ferritas nesse regime de temperatura [94]. Entretanto é necessário realizar-se medidas de coeficiente Seebeck na Mg_2Y para confirmar essas hipóteses. Por fim, quanto aos mecanismos condutivos no regime de temperatura intermediária, com energia de ativação de 0,13 eV, estes, possivelmente, podem estar atrelados às subfases MgFe_2O_4 e BaFe_4O_7 que existem na Mg_2Y conforme discutido na seção 4.1.

7.2 Análise com a temperatura para frequências fixas

A Figura 7-8 mostra a dependência com a temperatura da tangente de perda ($\tan\delta$) e das partes reais da constante dielétrica (ϵ'), da condutividade (σ') e impedância normalizada (Z'). Para todas estas grandezas, vemos uma forte dependência com a frequência. Tanto a tangente de perda como a constante dielétrica tem um considerável crescimento com a temperatura no regime de baixas frequências. Na Figura 7-8b é apresentado o comportamento do logaritmo natural da condutividade em função da temperatura para algumas frequências. Percebe-se que a condutividade cresce com o aumento da temperatura e que há uma convergência entre as curvas mostrando que em altas temperaturas a condutividade é independente da frequência. Isso ocorre, porque no regime de altas temperaturas, defeitos são criados e os saltos de portadores entre sítios são de longo alcance havendo uma predominância da condutividade dc. No que diz respeito ao regime de baixas temperaturas, observa-se uma dispersão na condutividade como resultado da dependência desta com a frequência. Neste regime a condutividade preponderante é a ac, a qual consiste de movimentos localizados dos portadores de carga em torno de uma posição de equilíbrio.

Uma inspeção dos gráficos da tangente de perda e da parte real da impedância, nos mostra que tais parâmetros dielétricos na Mg_2Y tem um comportamento do tipo relaxor, uma vez que os picos, tanto da parte real da impedância quanto da tangente de perda, dependem da frequência e deslocam-se para altas temperaturas com o aumento desta (vide setas nas Figura 7-8c e 7-8d). Tal comportamento também foi observado por Hye et al na Hexaferrita tipo M $PbFe_6Ga_6O_{19}$ [100]. Neste artigo, os autores observaram uma dependência dos máximos da constante dielétrica e da tangente de perda com a frequência, a qual obedeceu à lei Vogel - Fucher, além de uma polarização

elétrica resultante de um ordenamento linear de spins via mecanismo de magnetostricção. Isso os levou a classificar o $\text{PbFe}_6\text{Ga}_6\text{O}_{19}$ como um ferroelétrico induzido magneticamente do tipo relaxor. Este cenário dá margem a se pensar na hipótese de classificar da mesma forma a Mg_2Y . Mas, esta hipótese pode ser rechaçada com o argumento de que, como podemos ver da Figura 7-9, a dependência dos picos da parte real da impedância com a temperatura obedece uma lei do tipo Arrhenius (com energias de ativação iguais a 0,18 eV e 0,1 eV para altas e baixas temperaturas, respectivamente) em vez da lei de Vogel-Fucher². Além disso, não se tem reportado na literatura até o presente momento, a ocorrência de polarização elétrica acima de 100 K para a Mg_2Y (tem-se reportado em 5 K [3,4]). Portanto, os picos que aparecem no gráfico $Z' \times T$ devem ser associados a processos convencionais de relaxação.

²É sabido da literatura que os picos que aparecem na dependência com a temperatura da constante dielétrica de um ferroelétrico relaxor seguem a lei de Vogel-Fucher. Estes picos apresentam ainda forte dependência com a frequência [113,114]

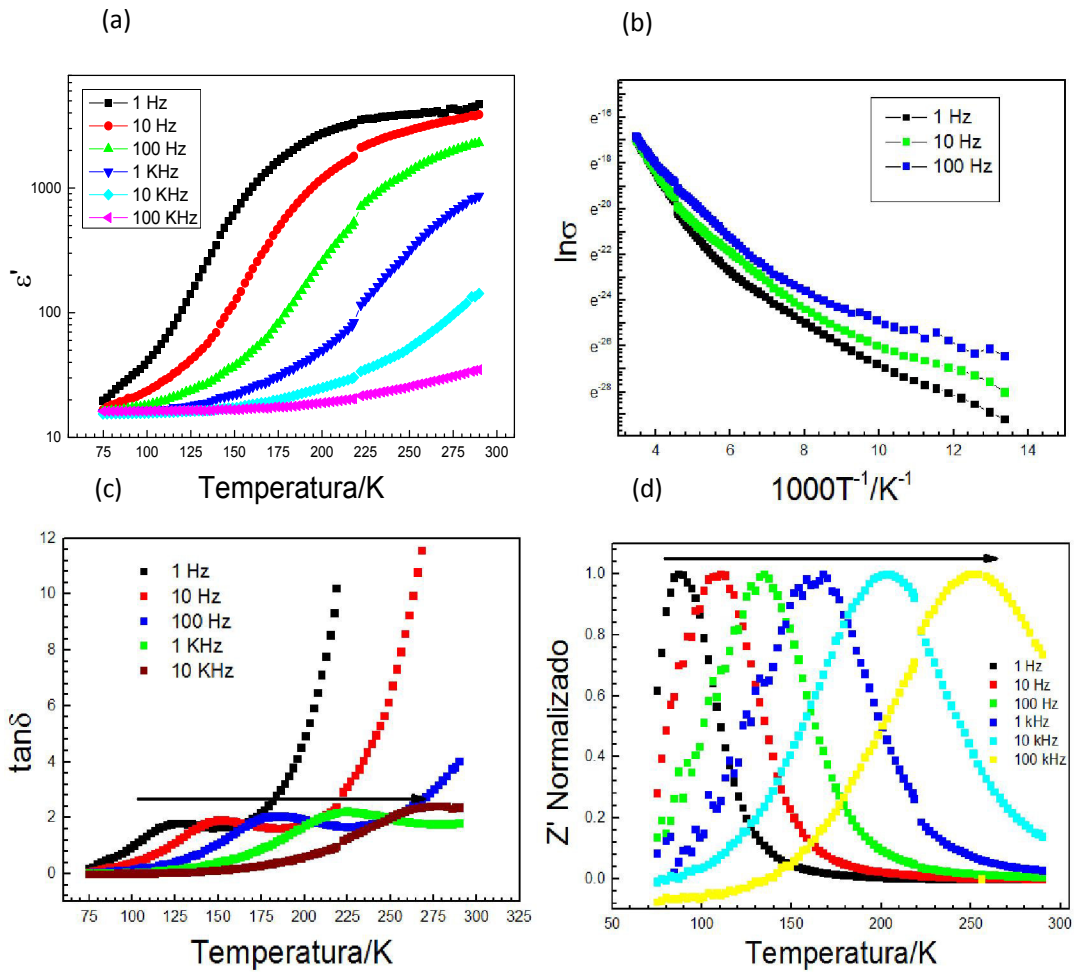


Figura 7-8. (a) Dependência com a temperatura da parte real da constante dielétrica (b) Dependência com o recíproco da temperatura do logaritmo natural da condutividade ac (c) Dependência com a temperatura da tangente de perda e (d) Dependência com a temperatura da parte real da impedância para alguns valores de frequências observadas para a Mg₂Y.

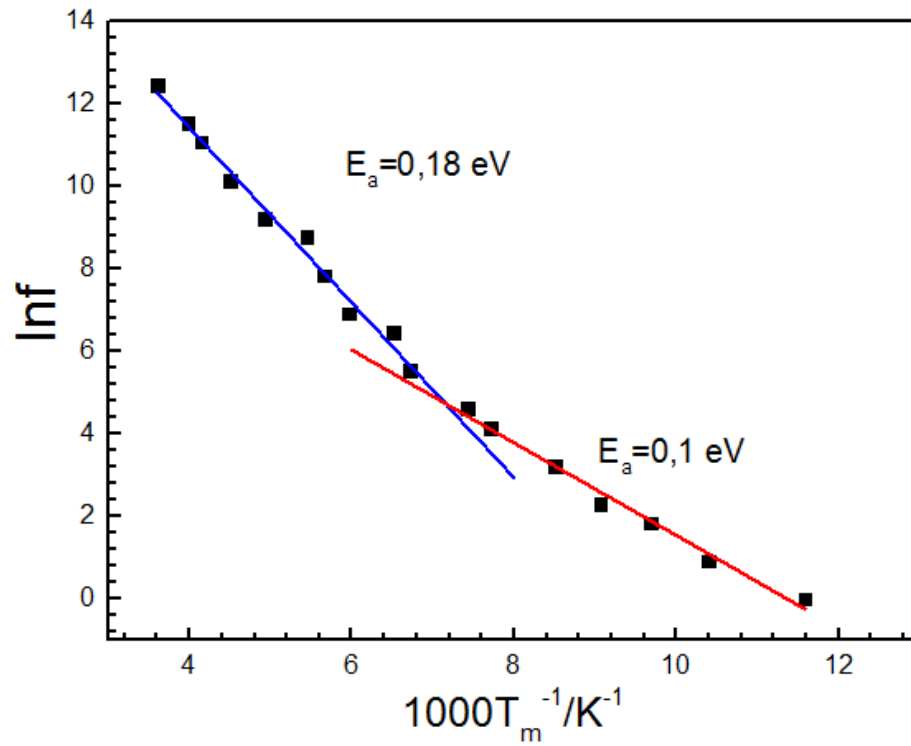


Figura 7-9. Dependência com o recíproco da temperatura (para a qual Z' apresenta um pico) do logaritmo natural da frequência.

Capítulo 8

Conclusão Geral e Perspectivas

Nesta tese, discutimos as propriedades vibracionais das hexaferritas tipo Y $\text{Ba}_2\text{Me}_2(\text{Me} = \text{Co}, \text{Zn} \text{ e } \text{Mg})\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$, $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0; 0,4; 0,6$ e $0,8$) e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. Das medidas de infravermelho à temperatura ambiente e de difração de raios X, observou-se que tanto os espectros de reflectância especular quanto os difratogramas de difração de raios X não apresentaram mudanças apreciáveis com a substituição de magnésio por cobalto, mostrando que a Mg_2Y não é submetida a uma transição de fase estrutural quando é feita tal substituição. Medidas de Absorção de raios X (XANES) e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por raios X (XPS) indicaram uma predominância da valência 3+ para os íons Fe e a presença de íons Co^{2+} e Co^{3+} para as amostras com cobalto. Quanto aos espectros Raman à temperatura ambiente, observa-se que as bandas se deslocam para regiões de baixas frequência à medida que se substitui o magnésio por cobalto, isso por ser o cobalto mais massivo que o magnésio.

Identificamos o acoplamento spin-fônon na temperatura de Curie para os sistemas $\text{Ba}_2\text{Mg}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Mg_2Y), $\text{Ba}_2\text{Zn}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ (Zn_2Y) e $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (BaM), evidenciando a contribuição do ordenamento magnético para as frequências de alguns fônons nestes materiais no regime de altas temperaturas. No que diz respeito às medidas Raman de baixa temperatura na BaM , anomalias em alguns fônons são observadas por volta de 55 K, 80 K, 160 K, 180 e 200 K. Medidas magnéticas já reportadas na literatura, possibilitaram associar as anomalias em 55 K, 80 K e 200 K ao acoplamento spin-fônon. Levando em conta que em trabalho prévio num monocristal da BaM [44], observou-se anomalias nos modos Raman apenas em 80 K, sugerimos que a dinâmica de acoplamento spin-

fônon para BaM são diferentes para o policristal e monocristal. No que diz respeito às origens das anomalias em 160 K e 180 K, estas são desconhecidas; sendo necessárias a realização de medidas de difração de raios X e magnéticas para a sua elucidação. Quanto à Mg_2Y , o acoplamento spin-fônon em torno de 50 K, temperatura na qual esta hexaferrita transita de uma estrutura “properscrew” para uma cônica-longitudinal e começa a apresentar propriedades magnetoelétricas, nos permite sugerir, a magnetostricção, como um mecanismo adicional de magnetoeletricidade na Mg_2Y .

Para as hexaferritas Mg_2Y e Zn_2Y , ainda observa-se anomalias adicionais nos parâmetros (posição, largura e intensidade) de alguns fônons. No caso da Mg_2Y , as anomalias aparecem no regime de altas temperaturas acima da temperatura de Curie em torno de 580 K. Enquanto que para a Zn_2Y , as anomalias ocorreram no regime de baixas temperaturas por volta de 100 K, 120 K e 65 K. No que tange às anomalias adicionais na Mg_2Y , o fato desta não apresentar anomalias em sua magnetização em medidas já reportadas na literatura e nem nos difratogramas de raios X (medidos de 303 K a 623 K) em torno de 580 K nos impossibilitam de conhecer a sua origem. Além disso, o fato da dependência da posição dos picos de difração com a temperatura para a Mg_2Y não apresentar qualquer anomalia no intervalo de temperatura investigado nos permite concluir que para a altas temperaturas o acoplamento spin-fônon na Mg_2Y se dá de forma direta como ocorre também para a BaM. Quanto às anomalias adicionais na Zn_2Y , a origem da que ocorre em 65 K foi associado ao acoplamento spin-fônon, visto que observou-se uma anomalia em torno de 65 K nas magnetizações ZFC e FC da Zn_2Y . Quanto à origem das outras anomalias, esta ainda é desconhecida no presente momento. Possivelmente, tais anomalias podem estar associadas às mudanças estruturais no material, entretanto medidas de difração de raios X são necessárias para

confirmar essa suposição. No que diz respeito às medidas elétricas na Mg_2Y , nossos resultados apontaram contribuições de contorno de grão e grão para o processo relaxativo da amostra no regime de baixas e altas frequências, respectivamente. Os valores similares da energia de ativação, associadas com os processos condutivos com os reportados na literatura para outras hexaferritas indicam que possivelmente a condução se deve a saltos de elétrons entre os sítios dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} . No regime de altas temperaturas e baixas frequências, a condutividade dominante é a DC.

Como perspectivas deste trabalho, temos:

- ✓ Fazer medidas magnéticas e de espectroscopia Raman com temperatura para o sistema $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) para investigar o efeito da substituição de Mg por Co no acoplamento spin-fônon. Com estas medidas pode-se inferir de forma indireta sobre possíveis propriedades magnetoelétricas na Co_2Y .
- ✓ Fazer medidas de difração de raios X e magnética na BaM no regime de baixas temperaturas com o intuito de investigar a origem da anomalia que aparece no comportamentos dos fônons Raman em torno de 160 e 180 K.
- ✓ Fazer medidas de difração de raios X de alta resolução no regime de baixas temperaturas na Zn_2Y a fim de uma melhor investigação de uma possível mudança de fase estrutural neste material.
- ✓ Fazer medidas elétricas no sistema $Ba_2(Mg_{1-x}Co_x)_2Fe_{12}O_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) com temperatura para se investigar os desdobramentos nos processos condutivos com a substituição de Mg por Co.

- ✓ Realizar medidas magnetoelétricas no sistema $\text{Ba}_2(\text{Mg}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ($x=0,2; 0,4; 0,6; 0,8$ e 1) para se investigar as variações nas propriedades magnetoelétricas da Mg_2Y ao se substituir Mg por Co.

Apêndice A

Espectroscopia no Infravermelho

Uma das técnicas mais utilizadas no tratamento das propriedades vibracionais de sólidos, líquidos e gases é a espectroscopia no infravermelho, Essa consiste em aplicar-se à amostra uma radiação cujo número de onda está na região do infravermelho, normalmente, entre 10-4000 cm^{-1} . Se uma das frequências da radiação coincidir com as frequências dos modos vibracionais, estes são ativados com a absorção de energia da radiação incidente, o que implica no aparecimento de um pico no espectro de absorbância do material. A análise do espectro infravermelho é útil, pois nos permite inferir sobre os componentes químicos e ligações envolvidas.

Nem todos os modos de uma molécula são ativos no infravermelho, pois para que ocorra absorção, não basta apenas que aconteça ressonância entre a frequência da radiação incidente e a frequência do modo vibracional. É necessário ainda que haja uma variação do momento de dipolo da molécula, essa condição representa uma regra de seleção para a espectroscopia do infravermelho. Objetivando entender este fenômeno consideremos dois dos quatro modos possíveis para o dióxido de carbono (CO_2), a saber, estiramento simétrico e assimétrico; os quais estão indicados na Figura A-1. A molécula do dióxido de carbono não possui momento de dipolo intrínseco, isto é, seu momento de dipolo é nulo. Uma análise da Figura A-1 mostra que quando o modo de estiramento simétrico da mesma é ativado seu momento de dipolo resultante continua a ser nula, diferentemente do que ocorre com o modo de estiramento assimétrico, visto que neste há uma variação do momento de dipolo da amostra. Portanto destes dois modos o que será ativo no infravermelho será apenas o estiramento anti-simétrico.

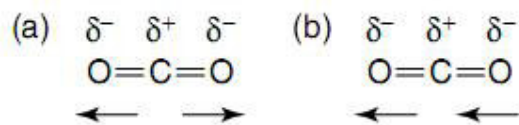


Figura A-1. Modos estiramento (a) Simétrico e (b) Anti-simétrico do dióxido de carbono.

É útil destacarmos que no espectro infravermelho nem sempre o número de bandas corresponde ao número de modos no material ativos no infravermelho, Pode ocorrer de o material possuir modos degenerados (modos que possuem a mesma frequência) implicando na observação desses na mesma posição no espectro. A molécula triatômica linear de dióxido de carbono, por exemplo, possui quatro modos: um estiramento simétrico, um estiramento assimétrico e dois são de deformação angular. Estes últimos aparecem no espectro na posição 667cm^{-1} , assim dos quatro modos fundamentais, apenas duas bandas são distinguíveis no espectro infravermelho (o modo estiramento simétrico não é observado, pois como explicamos anteriormente, este não é ativo no infravermelho).

A regra de seleção para a espectroscopia no infravermelho pode ser discutida à luz da mecânica quântica. Esta nos diz que, para que haja uma transição permitida de um estado α para β no infravermelho, é necessário que o momento de transição dipolar $p_{\alpha\beta}$ seja não nulo. O momento de transição dipolar é ocasionado pela perturbação do hamiltoniano devido ao campo da radiação incidente E que age sobre o momento de dipolo p provocando uma variação de energia E,p , a qual é adicionada à energia do sistema. O momento de transição dipolar é definido por:

$$p_{\alpha\beta} = \int \psi_{\alpha} p \psi_{\beta} d\tau \quad (\text{A1})$$

onde ψ_α e ψ_β são as funções de onda que caracterizam os estados α e β ,

$$\begin{aligned}(p_x)_{\alpha\beta} &= \int \psi_\alpha p_x \psi_\beta d\tau \\ (p_y)_{\alpha\beta} &= \int \psi_\alpha p_y \psi_\beta d\tau \\ (p_z)_{\alpha\beta} &= \int \psi_\alpha p_z \psi_\beta d\tau\end{aligned}\tag{A2}$$

respectivamente. Em termos de componentes, a equação (A1) torna-se:

Portanto para que a transição seja permitida é necessário que pelo menos uma das integrais acima seja diferente de zero. O momento de dipolo p de uma molécula diatômica pode ser expandido em série de Taylor de sua coordenada interna r , da seguinte forma:

$$p = p_0 + \left(\frac{dp}{dr}\right)_0 r + \dots\tag{A3}$$

Substituindo a equação (A3) na equação (A1), obtemos:

$$p_{\alpha\beta} = p_0 \int \psi_\alpha \psi_\beta d\tau + \left(\frac{dp}{dr}\right)_0 \int \psi_\alpha r \psi_\beta d\tau\tag{A4}$$

Da equação (A4), temos que a primeira integral é nula, pois ψ_α e ψ_β são ortogonais, Logo para que o momento de transição dipolar não seja nulo deve-se ter $\left(\frac{dp}{dr}\right)_0 \neq 0$ e $\int \psi_\alpha r \psi_\beta d\tau \neq 0$. Como r é uma função ímpar, da última condição vemos que os estados envolvidos na transição devem ser caracterizados por funções de onda que possuam paridades opostas, tal como as funções de onda associados aos estados vibracionais de um oscilador harmônico simples.

Um estudo mais detalhado desse assunto pode ser feito na Ref. [61,101,102].

Apêndice B

Espalhamento Raman

Quando se incide numa amostra um feixe luz, há a ocorrência de vários fenômenos, tais como, absorção, reflexão e transmissão. Além desses uma parcela bem pequena da radiação incidente, cerca de 10^{-5} pode ser espalhada. Este efeito foi predito, teoricamente, pelo físico austríaco Adolf G. Smekal em 1923. Entretanto esse foi observado experimentalmente apenas em 1928 pelo físico indiano Chandrasekara Venkata Raman, usando luz solar como fonte, um telescópio como coletor e seus próprios olhos como detector. Em homenagem ao seu descobridor, esse efeito ficou conhecido na literatura como efeito Raman. Mais tarde com o advento do uso de lâmpadas de mercúrio para o estudo deste efeito, Raman passou a usá-las, como fonte de radiação para excitar amostras sólidas transparentes, líquidas e gasosas.

Com este procedimento, Raman observou que algumas linhas e bandas apareciam deslocadas em relação ao espectro original da lâmpada e que tais linhas dependiam da substância utilizada como centro espalhador. Raman concluiu que os deslocamentos na frequência eram oriundas das frequências de oscilação dos átomos de uma molécula e que dependiam das ligações químicas e da geometria das moléculas. Com o desenvolvimento do primeiro laser por Theodore Maiman, em 1960, não demorou muito para que os lasers fossem usados na espectroscopia Raman como fonte e um dos físicos experimentais que mais contribuiu para a melhoria da técnica nessa nova fase foi o brasileiro Sérgio Pereira Porto que com seus grandes conhecimentos de experimentalista melhorou dispositivos de detecção e dispersão dos equipamentos, obtendo assim sinais Raman de amostras sólidas de alta resolução.

A espectroscopia Raman consiste, basicamente, em se fazer incidir radiação no visível ou na região do ultravioleta sobre uma amostra e analisar o espectro da radiação espalhada por essa. Classicamente, esse fenômeno pode ser explicado da seguinte forma: ao se aplicar um campo elétrico oscilante sobre o material geram-se dipolos elétricos induzidos, os quais ficam excitados e migram para estados vibracionais “virtuais”; subsequentemente o dipolo emite um fóton de frequência igual, menor ou maior que a do fóton incidente. O primeiro caso refere-se ao espalhamento Rayleigh, também conhecido na literatura por espalhamento elástico da luz, O segundo e terceiro casos dizem-se respeito ao espalhamento Raman Stokes e Anti-Stokes (vide Figura B-1).

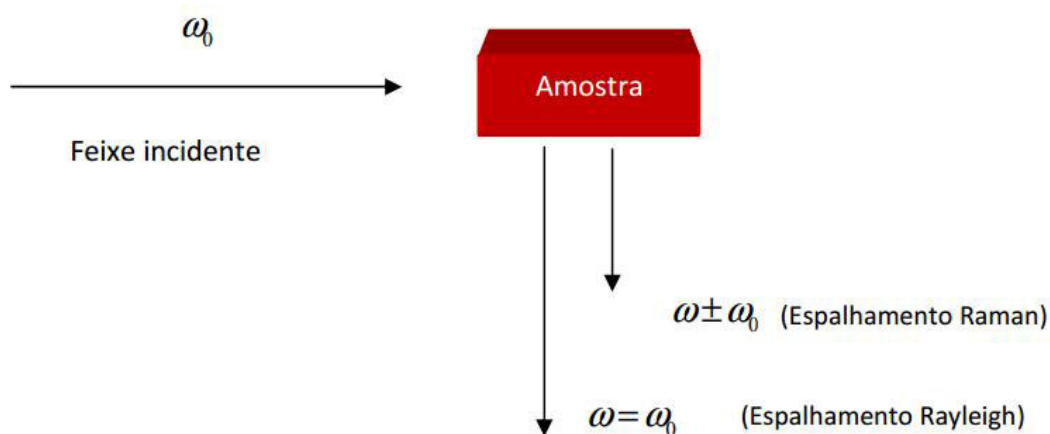


Figura B-1. Representação esquemática do efeito Raman.

No espalhamento Rayleigh, o dipolo após ser excitado retorna ao seu estado vibracional de origem. Já no espalhamento Raman Stokes, os dipolos ao final do processo ficam em um estado vibracional mais excitado, o que implica em criação de fônons. No espalhamento Raman Anti-Stokes, os dipolos após espalharem os fótons incidentes vão para estados vibracionais de menor energia, tendo como consequência a destruição de fônons (vide Figura B-2).

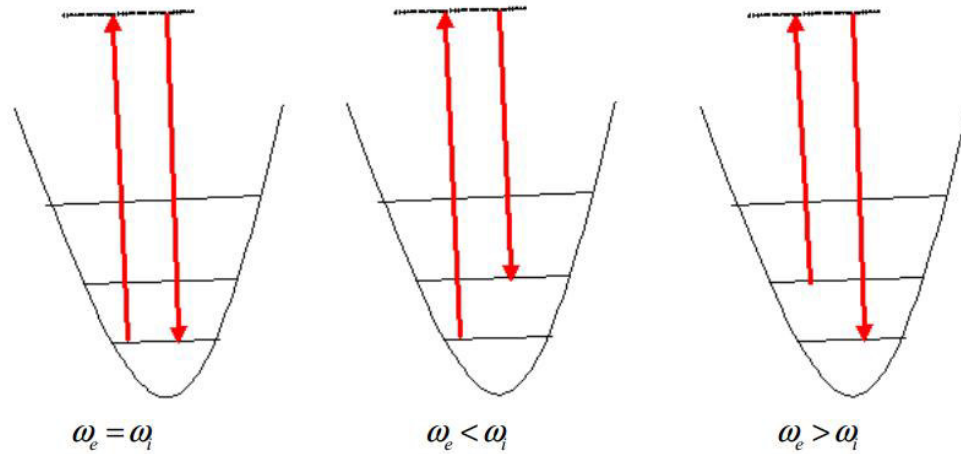
Espalhamento Rayleigh**Espalhamento Stokes****Espalhamento Anti- Stokes**

Figura B-2. Representação esquemática dos espalhamentos Rayleigh, Raman Stokes e Raman Antistokes.

Na prática o que se analisa na espectroscopia Raman, é o espalhamento Stokes pelo fato desse ser bem mais intenso que o Anti-Stokes. O motivo da diferença entre tais efeitos pode ser explicado fisicamente, levando-se em consideração que o Raman Stokes acontece com moléculas que se encontram inicialmente no estado fundamental, enquanto que o Anti-Stokes se dá quando as moléculas já estão em estados excitados. Assim, como a população de moléculas no estado fundamental e no primeiro estado excitado obedece a distribuição de Maxwell-Boltzman, a razão entre essas é dada por:

$$\frac{N_{n=1}}{N_{n=0}} = A e^{\frac{-\Delta E}{k_b T}}; \quad (\text{B1})$$

onde $N_{n=1}$ e $N_{n=0}$ são a população de moléculas no primeiro estado excitado e no estado fundamental, respectivamente; ΔE é a diferença de energia entre os estados, T é a temperatura, k_b é a constante de Boltzman e A é apenas uma constante de proporcionalidade. Uma inspeção da Equação (B1) revela que numa certa temperatura a população de moléculas no primeiro estado excitado é

bem menor do que no estado fundamental, o que explica o sinal do Raman Stokes ser bem mais perceptível do que o Raman Anti-Stokes. Essa afirmação pode ser comprovada da observação do primeiro espectro Raman publicado por Raman e Krishnan em 1929, ilustrada na Figura B3, onde pode-se notar ainda que o espalhamento Rayleigh é bem mais intenso que o Raman.

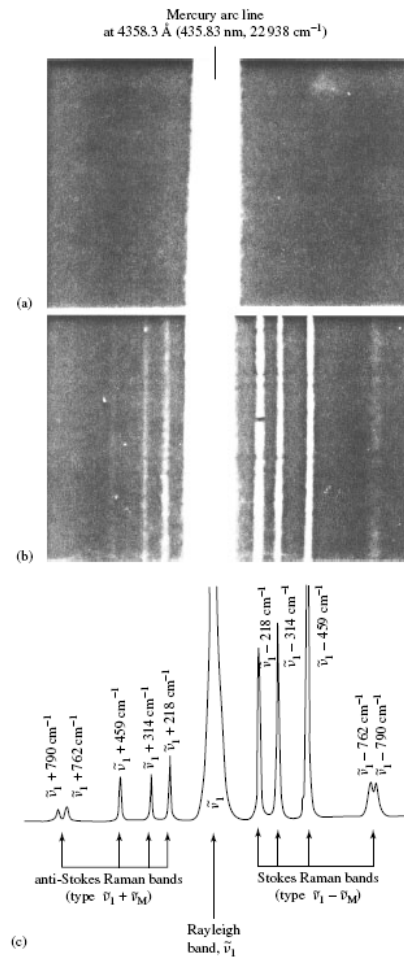


Figura B-3. (a) Espectro de um arco de mercúrio na região de 435,83 nm, b) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por uma radiação de mercúrio com $k=22938\text{cm}^{-1}$, c) Espectro Rayleigh e Raman do tetracloreto de carbono excitado por um laser de argônio com $\lambda=487,99 \text{ nm}$, Em (a) e (b) temos os espectros publicados por Raman e Krishnan em 1929.

No fenômeno de espalhamento Raman, há a conservação tanto da energia quanto do momento, ou seja

$$E_i = E_e \pm E_f \Rightarrow \hbar\omega_i = \hbar\omega_e \pm \hbar\omega_f \quad (\text{B2})$$

$$p_i = p_e \pm p_f \Rightarrow \hbar k_i = \hbar k_e \pm \hbar k_f \quad (\text{B3})$$

onde E_i , E_e e E_f são as energias da onda incidente, espalhada e do fônon criado ou destruído, respectivamente, p_i , p_e e p_f são os momentos da onda incidente, espalhada e do fônon criado ou destruído, respectivamente,

No que tange ao estudo quantitativo do espalhamento Raman, esse pode ser feito com o uso da teoria clássica, a qual é suficiente para o entendimento do fenômeno. Para tanto, consideremos que seja aplicado um campo elétrico incidente da forma:

$$E = E_0 \cos(\omega_0 t); \quad (\text{B4})$$

onde ω_0 é a frequência do campo incidente. Ao se submeter a amostra à ação desse campo, há a formação de dipolos induzidos no material, os quais podem ser quantificados como [30,39]:

$$P = \alpha E = E_0 \cos(\omega_0 t) \quad (\text{B5})$$

onde α é a polarizabilidade do material. Para pequenas amplitudes de vibração a polarizabilidade é uma função linear de q . Assim nós podemos escrever:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q + \dots \quad (\text{B6})$$

onde α_0 é a polarizabilidade da posição de equilíbrio.

Considerando-se que os dipolos induzidos do material comportam-se como osciladores clássicos, pode-se escrever as coordenadas dos modos como:

$$q = q_0 \cos(\omega t); \quad (\text{B7})$$

onde ω é a frequência de vibração dos dipolos e q_0 é a amplitude de vibração.

Combinando a Equação (B5) com as Equações (B6) e (B7), nós obtemos:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(\omega_0 t) \cos(\omega t). \quad (\text{B8})$$

Utilizando a identidade trigonométrica $\cos a \cos b = \frac{1}{2} \{ \cos(a+b) + \cos(a-b) \}$ e

fazendo $a = \omega_0 t$ e $b = \omega t$ na Equação (B8), obtém-se:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_0 t) + \frac{1}{2} \left\{ \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 [\cos(\omega_0 + \omega)t + \cos(\omega_0 - \omega)t] \right\}; \quad (\text{B9})$$

Aqui, o primeiro termo é o momento de dipolo que se refere ao espalhamento Rayleigh e o segundo termo ao espalhamento Raman Stokes e AntiStokes. As frequências $\omega_0 + \omega$ e $\omega_0 - \omega$ referem-se aos espalhamentos AntiStokes e Stokes, respectivamente. Uma inspeção da Equação (B.9) mostra que somente haverá sinal Raman se a polarizabilidade variar com as coordenadas dos modos vibracionais, ou seja:

$$\left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right) \neq 0. \quad (\text{B10})$$

A equação acima caracteriza uma regra de seleção para o efeito Raman, No caso de a amostra ser anisotrópica, α deixa de ser uma constante e passa a ser um tensor de segunda ordem dependente de vários fatores, inclusive da simetria do sistema. Esta regra de seleção para o efeito Raman advém do formalismo da teoria de grupos, assim considerando uma transição do estado vibracional fundamental para outro estado vibracional excitado, essa estabelece que a probabilidade de ocorrer o efeito Raman é proporcional a $\langle \Gamma_f | \Gamma_\alpha | \Gamma_i \rangle$ onde Γ_f e Γ_i é a representação redutível do grupo a qual pertence à molécula no

estado vibracional final e fundamental, respectivamente, Γ_α é a representação redutível dos elementos de simetria do operador polarizabilidade. Como Γ_i é totalmente simétrica (todos os caracteres das matrizes que representam seus elementos de simetria é igual a um) temos $\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_i = \Gamma_\alpha$. Assim um modo com frequência ω_f atrelada ao estado final somente será ativo no Raman se as representações irredutíveis de Γ_f coincidirem com as espécies de simetria de Γ_α , já que para estes o valor de $\langle \Gamma_f | \Gamma_\alpha | \Gamma_i \rangle$ é não nulo. Um estudo mais detalhado deste tema é feito na Ref. [102–104].

Apêndice C

Acoplamento Spin-fônon

Em materiais magnéticos seus ordenamentos magnéticos são devido a interações de troca (ou supertroca), as quais são governadas pelo Hamiltoniano de Heisenberg. Sendo este definido por [105]:

$$H \approx \sum_{i,j>i} J_{ij} \langle \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \rangle \quad (C1)$$

onde J_{ij} é a integral de troca entre spins magnéticos adjacentes e $\langle S_i \cdot S_j \rangle$ é a função de correlação entre spins, A integral de troca é uma função da posição dos íons i e j bem como também da posição de um outro íon magnético ou não que esteja ao longo do caminho da integral de troca. Essa dependência pode fazer com que a integral de troca seja modulada pelas vibrações do material magnético. Dessa forma, eventualmente, pode haver uma renormalização do fônon devido ao ordenamento magnético. Geralmente isso, é evidenciado na dependência da frequência do fônon com a temperatura em que há um desvio do comportamento padrão (amolecimento ou endurecimento) do fônon na temperatura de Curie, em tal circunstância o material magnético exibirá um acoplamento spin fônon. Portanto o acoplamento spin fônon é um dos fatores que pode contribuir para frequência do fônon.

Para materiais magnéticos a variação da frequência de um fônon numa temperatura T é dada por [11]:

$$\Delta\omega = \Delta\omega_{rede} + \Delta\omega_{anarmonicidade} + \Delta\omega_{el\u00e9tron-f\u00f4non} + \Delta\omega_{spin-f\u00f4non}, \quad (C2)$$

onde o primeiro termo é a contribuição da contração /expansão da rede para o fônon. O segundo termo é a contribuição da anarmonicidade à volume constante. O terceiro termo leva em conta a renormalização da frequência do

fônon em decorrência do acoplamento eletrôn-fônon, o qual é mais importante em condutores. O quarto termo é a contribuição do acoplamento spin-fônon.

Neste ponto o que desejamos é encontrar uma expressão explícita para $\Delta\omega_{spin-fônon}$. Isto pode ser feito através das equações de movimento para um íon, dada abaixo:

$$m_k \ddot{u}_k = -\nabla U_{harmônico}; \quad (C3)$$

onde u_k é o deslocamento em relação à posição de equilíbrio do íon k , m_k é a massa do íon k e $U_{harmônico}$ é o potencial harmônico. Devido ao acoplamento spin-fônon, este potencial terá, além da contribuição das vibrações da rede ($U_{elástico}$), a contribuição do hamiltoniano $\Delta H_{spin-fônon}$ que expressa o acoplamento spin-fônon. Assim podemos escrever:

$$U_{harmônico} = U_{elástico} + U_{spin-fônon}. \quad (C4)$$

Considerando-se pequenos deslocamentos dos íons em torno da posição de equilíbrio, podemos utilizar a aproximação harmônica

$$U_{elástico} = \frac{1}{2} \sum_{k,s,l,m=x,y,z} (\bar{u}_k)_l (C_{k,s})_{l,m}^{elástico} (\bar{u}_s)_m. \quad (C5)$$

Sendo a matriz dinâmica $(C_{k,s})_{l,m}^{elástico}$ dada por :

$$(C_{k,s})_{l,m}^{elástico} = \delta_{k,s} \sum_p (\phi_{k,p})_{l,m} - (\phi_{k,s})_{l,m} \quad (C6)$$

e

$$\phi_{k,p} = \frac{\partial^2 (\phi_{k,s})_{l,m}}{\partial (r_{k,s})_l \partial (r_{k,s})_m} \quad (C7)$$

onde $\phi_{k,p}$ é a energia potencial de ligação entre os íons k e s e $(r_{k,s})_l$ é a componente do vetor posição que liga o íon k ao íon s . Resta-nos obter uma

expressão para $U_{spin-fônon}$. Para tanto obteremos, a priori, $\Delta H_{spin-fônon}$. Esta pode ser obtida facilmente se levarmos em conta a variação da integral de troca ΔJ_{ij} para todos os íons devido ao acoplamento spin-fônon dada por:

$$\Delta J_{ij} = \frac{1}{2} [\bar{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} \quad (C8)$$

a qual provém da expansão em série de Taylor de ΔJ_{ij}

$$\Delta J_{ij}(\bar{u}_k) = [\bar{u}_k \cdot \nabla_k] J_{ij} + \frac{1}{2} [\bar{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} + \dots \quad (C9)$$

E a variação do Hamiltoniano de Heisenberg, dado por:

$$\Delta H_{spin-fônon} = - \sum_{i,j>k} \Delta J_{ij} \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle \quad (C10)$$

Substituindo a equação (C.8) na equação (C.10) obtemos:

$$\Delta H_{spin-fônon} = - \frac{1}{2} \sum_{i,j>i} \sum_k [\bar{u}_k \cdot \nabla_k]^2 J_{ij} \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle \quad (C11)$$

A qual pode ser reescrita como:

$$\Delta H_{spin-fônon} = \frac{1}{2} \sum_{k,s,l,m=x,y,z} (\bar{u}_k)_l (C_{k,s})_{l,m}^{spin-fônon} (\bar{u}_s)_m \quad (C12)$$

Sendo $(C_{k,s})$ um tensor de ordem 2 com componentes, definidas por:

$$(C_{k,s})_{l,m}^{spin-fônon} = - \sum_{i,j>k} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial (\bar{u}_k)_l \partial (\bar{u}_s)_m} \langle \bar{S}_i \cdot \bar{S}_j \rangle \quad (C13)$$

Uma inspeção da equação (C13) nos mostra que o acoplamento spin fônon somente contribuirá no regime de temperatura abaixo da temperatura de ordenamento, haja vista que acima desta deixa de haver o ordenamento magnético e a função de correlação de spins é nula. Da equação (C12), escrevemos a expressão para o potencial devido ao acoplamento spin-fônon:

$$U_{spin-fônon} = \frac{1}{2} \delta_{k,s} \sum_{k,s,l,m=x,y,z} (\bar{u}_k)_l (C_{k,s})_{l,m}^{spin-fônon} (\bar{u}_s)_m \quad (C14)$$

Substituindo as equações (C5) e (C14) na equação (C4), obtemos:

$$U_{\text{harmônico}} = -\frac{1}{2} \sum_{k,s,l,m=x,y,z} (\bar{u}_k)_l \left((C_{k,s})_{l,m}^{\text{elástico}} + \delta_{k,s} (C_{k,s})_{l,m}^{\text{spin-fônon}} \right) (\bar{u}_s)_m. \quad (\text{C15})$$

Substituindo a equação (C.15) na equação (C.3), a equação de movimento torna-se:

$$m_k \ddot{\bar{u}}_k = - \sum_{k,s,l,m=x,y,z} \left((C_{k,s})_{l,m}^{\text{elástico}} + \delta_{k,s} (C_{k,s})_{l,m}^{\text{spin-fônon}} \right) (\bar{u}_s)_m. \quad (\text{C16})$$

Para esta equação, podemos considerar soluções do tipo onda plana:

$$\bar{u}_k = \bar{b}_k \exp^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)} \quad (\text{C17})$$

onde \vec{R} são vetores da rede de Brillouin. Considerando esta solução ficaremos com 3N equações, onde N é o número de íons por célula unitária, dadas por:

$$m_k \omega^2 \bar{b}_k = - \sum_{s=1}^N \left(C_{k,s}^{\text{elástico}}(\vec{K}) + \delta_{k,s} C_{k,s}^{\text{spin-fônon}} \right) \bar{b}_s. \quad (\text{C18})$$

Com

$$C_{k,s}^{\text{elástico}}(\vec{K}) = \sum_{\vec{R}} C_{k,t}^{\text{elástico}}, \quad (\text{C19})$$

onde, na equação (C19), o índice s expressa um íon no interior de uma célula unitária enquanto que t indica qualquer íon do cristal. A equação (C18) pode ser reescrita de uma forma mais compacta:

$$(C_{\text{elástico}} + C_{\text{spin-fônon}}) \bar{b}' = \omega^2 \bar{b}' \quad (\text{C20})$$

Que é uma equação de autovalor com $C_{\text{elástico}} = \frac{1}{m_k} \sum_{s=1}^N C_{k,s}^{\text{elástico}}(\vec{K})$ e

$C_{\text{spin-fônon}} = \frac{1}{m_k} \sum_{s=1}^N C_{k,s}^{\text{spin-fônon}}$. Na equação (C20) o vetor \bar{b}' com 3N elementos é

formado pelos N vetores \bar{b}' . Multiplicando à esquerda ambos os membros da equação (C20) pelo transposto de \bar{b}' (\bar{b}'^t), obtemos:

$$\vec{b}^t (C_{elástico} + C_{spin-fônon}) \vec{b} = \omega^2. \quad (C21)$$

Para um fônon particular β , a variação da frequência $\Delta\omega_{\beta spin-fônon}$ devido ao acoplamento spin-fônon é:

$$\Delta\omega_{\beta}^2 = \hat{b}^t C_{spin-fônon} \hat{b}. \quad (C22)$$

Como $\Delta\omega_{\beta}^2 = 2\omega_{\beta}\Delta\omega_{\beta}$, a equação (C22) torna-se:

$$\Delta\omega_{\beta(spín-fônon)} = \frac{1}{2} \hat{b}^t C_{spin-fônon} \hat{b} = \frac{1}{2\omega_{\beta}m_k} \hat{b}^t \sum_{s=1}^N C_{k,s}^{spin-fônon} \hat{b} \quad (C23)$$

Substituindo a equação (C13) na equação (C23), temos:

$$\Delta\omega_{\beta(spín-fônon)} = \frac{1}{2\omega_{\beta}m_k} \hat{b}^t \left(\sum_{s=1}^N \sum_{i,j>k} \frac{\partial^2 J_{ij}}{\partial(\bar{u}_k)_l \partial(\bar{u}_s)_m} \langle \vec{S}_i, \vec{S}_j \rangle \right) \hat{b} \quad (C24)$$

que concede a mudança na frequência devido ao acoplamento spin-fônon.

Apêndice D

Difração de Raios- X e Método Rietveld

A técnica de Difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas para identificação da estrutura de materiais cristalinos. Esta baseia-se no fenômeno do espalhamento de ondas de raios X. Tal fenômeno consiste em se fazer interagir fótons de raios X com os elétrons dos átomos de um material. Como consequência os fótons de raios X são espalhados pelos elétrons com a mesma frequência e fase do fótons incidentes, havendo, entretanto, uma mudança na trajetória dos fótons após a colisão. O fato da radiação de raios X ser difratado por cristais, é porque o espaçamento entre os átomos nestes é da mesma ordem do comprimento de onda dessa radiação.

Em se tratando de materiais cristalinos, se estes forem entendidos como formados por uma espécie de “empilhamento de planos paralelos”, a condição para que ocorra um pico na radiação difratada (interferência construtiva), é que a diferença de caminho entre os raios incidentes e o raios difratados, para cada plano cristalino, seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda do raios X incidente (vide Figura D-1). Esta condição é a célebre lei de Bragg, a qual tem a seguinte forma matemática (vide Figura D1).

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (\text{D.1})$$

onde n é um número inteiro, d é a distancia interplanar, θ é o ângulo formado entre o raio incidente e o plano cristalino e λ é o comprimento de onda da ondas de raios-X (1,54 Å) e n é um número inteiro.

Os diversos planos cristalinos do material difratam as ondas de raios X em diferentes intensidades, isso se deve, principalmente, ao fato da intensidade da onda difratada depender da densidade de elétrons e dos planos possuem

diferentes densidade de elétrons. Dependendo de como se dá a disposição dos planos cristalinos num material e de sua simetria, ter-se-á diferentes formas de difratogramas de raios X para os mais diversos materiais cristalinos, nesse sentido tais difratogramas podem ser entendidos como uma espécie de “impressão digital” do material. Na prática, para identificação da estrutura cristalina de um material por meio de difração de raios X, o que se faz é comparar o difratograma de raios X medido do material com padrões já existentes nos bancos de dados. Dessa comparação é possível obter, por exemplo, os parâmetros de rede e as coordenadas cristalográficas do material. Para tanto é necessário realizar o refinamento da estrutura, a qual pode ser feita utilizando-se um poderoso método, que é o refinamento Rietveld.

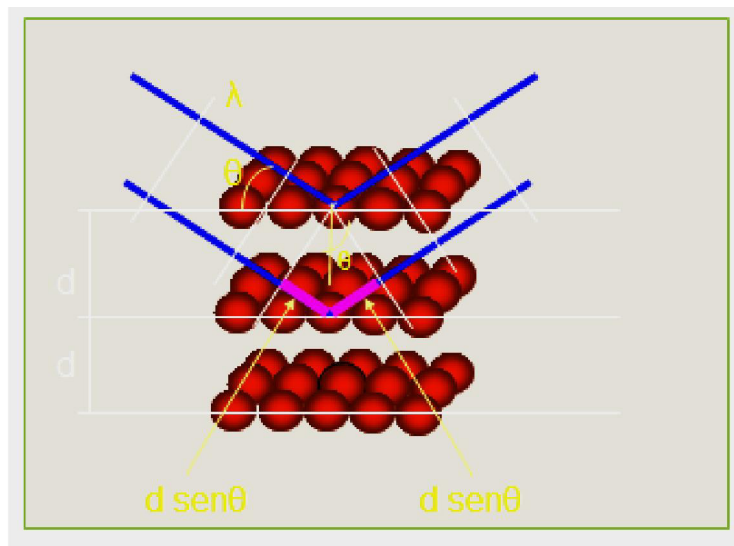


Figura D-1. Difração de Raios-X por planos atômicos.

O método Rietveld é um método de refinamento de estrutura cristalina desenvolvido por Hugo Rietveld, sendo, atualmente, bastante utilizado pela comunidade científica. Este método consiste na minimização, por mínimos quadrados, de uma quantidade chamada Resíduo (S_y), a qual é dada por:

$$S_y = \sum w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (D.2)$$

onde Y_{oi} é a intensidade observada no i -ésimo passo, Y_{ci} é a intensidade calculada no i -ésimo passo, sendo a soma sobre todos os pontos medidos e $w_i = \frac{1}{Y_{oi}}$. A intensidade calculada é dada por:

$$Y_{ci} = S \sum_K J_K L_K |F_K|^2 G(\Delta\theta_{iK}) A p_k + y_{bi} \quad (D.3)$$

onde S é o fator de escala, A é o fator de absorção, L_K é o fator de polarização e Lorentz, f_K é o fator de estrutura, J_K é o fator de multiplicidade, p_K é a função orientação preferencial, $G(\Delta\theta_{iK})$ é a função perfil e y_{bi} é a intensidade de background. O fator de estrutura (F_K), por sua vez, é definido como:

$$F_K = \sum_j N_j f_j \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)] \exp\left(-8\pi^2 \overline{u_s^2} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right), \quad (D4)$$

onde h , k e l são os índices de Miller, x_j , y_j e z_j são as posições atômicas do i -ésimo átomo contido na célula unitária, $\overline{u_s^2}$ é a raiz quadrada média do deslocamento térmico do j -ésimo átomo paralelo ao vetor difração, N_j é o fator de multiplicidade para o j -ésimo átomo e f_j é o fator de espalhamento atômico.

Para se avaliar a qualidade de ajuste deve-se avaliar os chamados fatores R , cuja as definições são dadas abaixo:

$$R_p = 100 \frac{\sum_i |Y_{oi} - Y_{ci}|}{\sum_i Y_{oi}} \quad (D5a)$$

$$R_{wp} = 100 \left\{ \frac{\sum_i w_i |Y_{oi} - Y_{ci}|^2}{\sum_i w_i |Y_{oi}|^2} \right\}^{1/2} \quad (D5b)$$

$$R_F = 100 \frac{\sum |I_0^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum I_0^{1/2}} \quad (D5c)$$

$$R_{exp} = 100 \left\{ \frac{N - P + C}{\sum_i w_i Y_{oi}} \right\}^2, \quad (D5d)$$

onde I_0 é a intensidade Bragg observada, onde N é o número total de pontos (observados), P é o número de parâmetros ajustados e C é o número de correlação aplicados. R_{Bragg} e R_F são fatores que tendem a favorecer o modelo que está sendo utilizado, uma vez que o valor de I_0 depende do modelo. Do ponto de vista matemático o melhor critério para se avaliar a qualidade do ajuste é o R_{wp} , haja visto que a expressão deste contém no numerador o resíduo a ser minimizado. Outro fator importante na avaliação no refinamento é o χ^2 dada por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \right)^2. \quad (\text{D6})$$

Quanto mais próximo o χ^2 estiver de 1 melhor será a qualidade do refinamento. O χ^2 também é conhecido na literatura como o “goodness of fit”. No processo de refinamento necessita-se, ainda, escolher uma função perfil conveniente para ajustar os picos de reflexão experimentais. As funções perfis mais utilizadas são: a Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt modificada. Sendo a última caracterizada pela combinação da Gaussiana e Lorentziana. Tais funções perfis apresentam parâmetros que são refináveis por um programa de refinamento. No programa GSAS, por exemplo, U, V, W e P são parâmetros refináveis referentes à função Gaussiana ao passo que X e Y estão relacionados à função Lorentziana.

Um estudo mais detalhado sobre difração de raios X e refinamento Rietveld pode ser feito nas seguintes referências [106–108].

Apêndice E

Espectroscopia de Absorção de Raios -X (XAS)

A espectroscopia de raios X (XAS) consiste na análise da absorção por um átomo absorvedor de raios X com energia similares e maiores que a energia de ligação dos elétrons mais internos (1s ou 2p) com os núcleos do referido átomo. Quando os elétrons do átomo absorvedor absorvem fótons com energia suficiente (energia de absorção) para arrancá-los do átomo absorvedor, o espectro de absorção exibe um salto o qual é chamado de borda de absorção. Ao absorver os fótons, os fotoelétrons são espalhados com uma energia cinética (E_c) dada por:

$$E_c = h\nu - E_0 \quad (\text{E1})$$

onde h é a constante de Planck, ν é frequência do fóton e E_0 é a energia de ligação do elétron ao núcleo. Como vemos da equação (E.1) a energia cinética dos fotoelétrons dependem da energia dos fótons incidentes de forma que fotoelétrons de baixa energia possuem um longo caminho médio enquanto os de alta energia possuem um livre caminho médio mais curto. Por percorrer distâncias maiores fotoelétrons de baixa energia, com comprimento de onda da ordem das distâncias interatômicas, sofrem múltiplos espalhamentos por átomos vizinhos. Tendo em vista a diferença de energia cinética entre os fotoelétrons espalhados, o espectro XAS pode ser dividido em duas regiões principais (vide Figura E- 1), a saber X-ray Absorption Near Edge Spectroscopy (XANES) e Extend X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy (EXAFS). A região de XANES se estende a partir da borda de absorção até 50 eV acima desta. Nesta região os fotoelétrons, que são de baixa energia, sofrem espalhamentos múltiplos e são promovidos para níveis de energia desocupados até que retornem ao átomo absorvedor. Por esse motivo do espectro XANES pode-se extrair uma

diversidade de informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, tais como: estado de oxidação, densidade de estados desocupados e estrutura cristalina na qual se encontra o átomo absorvedor.

No que diz respeito à região de EXAFS, esta é compreendida entre 50 eV e 1000 eV acima da borda de absorção. Nesta região atuam fotoelétrons de maior energia sendo o seu livre caminho médio curto, o que favorece apenas espalhamentos simples. Tais espalhamentos envolvem somente dois átomos, o absorvedor e o outro chamado de retroespalhador. A partir da análise do espectro EXAFS pode-se obter informações estruturais em torno do átomo absorvedor, tais como: a distância do átomo absorvedor para o seu vizinhos, seu número de coordenação e o tipo de elemento vizinho a ele. No espectro XAS, há ainda a região de pré-borda, a qual é denominada por transições eletrônicas de baixa probabilidade de ocorrência cuja energia de absorção é menor que a energia de ligação. Estas transições só ocorrem se o átomos absorvedor possuir estados vazios e estas apenas produzem pequenas oscilações no espectro de absorção.

Um estudo mais detalhado pode ser feito na Ref. [57].

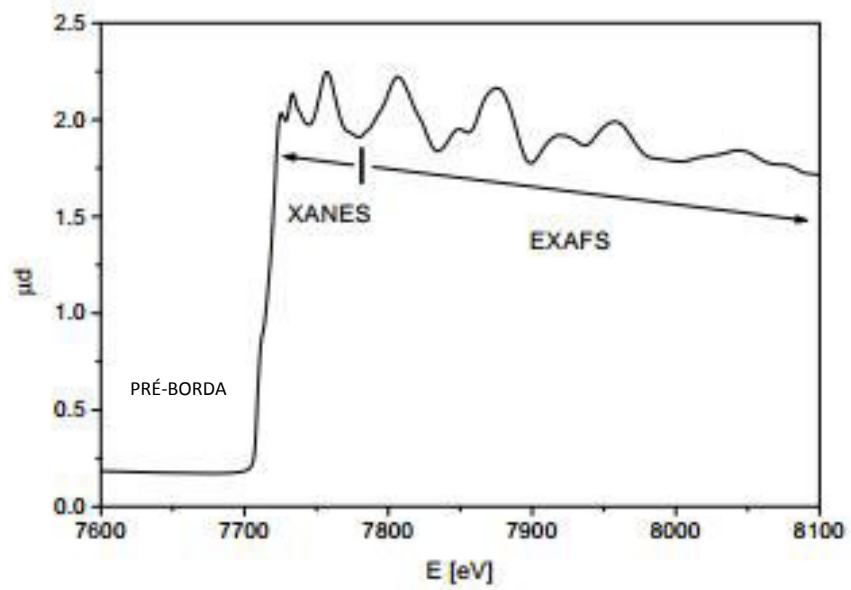


Figura E- 1. Espectro XAS na borda K do cobalto. Na figura são identificadas a pré-borda e as regiões XANES e EXAFS [109].

Apêndice F

Espectroscopia de Impedância

Ao aplicarmos um sinal de entrada em um sistema, o mesmo responde ao estímulo com um sinal de saída. No caso de um sistema linear o sinal de saída é definido pela convolução do sinal de entrada com a função resposta. Em termos matemáticos pode-se escrever:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} g(t-t')f(t')dt'; \quad (\text{F1})$$

onde $x(t)$ é a saída, $f(t')$ é a entrada e $g(t-t')$ é a função resposta do sistema, a qual relaciona as funções de entrada e saída. Dependendo do sinal de entrada a função resposta pode ser identificada como diversas grandezas físicas como, por exemplo, admitância e susceptibilidade elétrica. Assim no caso do sinal de entrada ser uma voltagem $v(t)$ e a saída de corrente $i(t)$, a função resposta do sistema será a admitância (ou inverso da impedância). Através de uma transformada de fourier do domínio temporal (t) para o domínio das frequências (ω), podemos escrever:

$$I(\omega) = \frac{V(\omega)}{Z(\omega)}, \quad (\text{F2})$$

onde $Z(\omega)$ é uma quantidade complexa conhecida na literatura por impedância cuja unidade no S.I é o ohm (Ω). Fisicamente, a impedância expressa, a ação conjunta das resistências e reatâncias associadas ao sistema. A resistência é a responsável pela perda de energia eletromagnética em forma de calor e revela o caráter resistivo da amostra, enquanto a reatância faz com que parte da energia eletromagnética seja periodicamente armazenada em campos elétricos e magnéticos, sendo atrelada ao comportamento capacitivo e indutivo da amostra

[110]. Dessa forma, pode-se concluir que uma analogia entre uma amostra de material e um circuito RLC é perfeitamente viável. Por ser uma quantidade complexa, a impedância pode ser escrita como

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega); \quad (\text{F3})$$

onde Z' e Z'' são as partes real e imaginária da impedância, respectivamente; com $j = \sqrt{-1}$. Para um circuito RC paralelo, como o da Figura F-1, mostra-se que

$$Z' = \frac{R}{1 + R^2\omega^2C^2} \quad \text{e} \quad (\text{F4})$$

$$Z'' = -\frac{R^2\omega C}{1 + R^2\omega^2C^2} \quad (\text{F5})$$

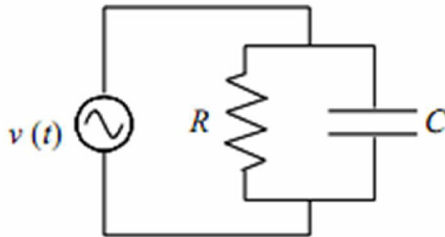


Figura F-1. Circuito RC paralelo.

Das equações F4 e F5, vemos que:

- i) Se $\omega = 0$, tem-se $Z' = R$ e $Z'' = 0$.
- ii) Se $\omega \rightarrow \infty$, tem-se $Z' \rightarrow 0$ e $Z'' \rightarrow 0$

A frequência para a qual Z'' é máxima, é

$$\frac{d(Z'')}{d\omega} = 0 \Rightarrow \omega = \frac{1}{RC}. \quad (\text{F6})$$

Para $\omega = \frac{1}{RC}$, Z' e Z'' são iguais a $\frac{R}{2}$. Na Figura F-2, temos os gráficos referentes as funções F4 e F5.

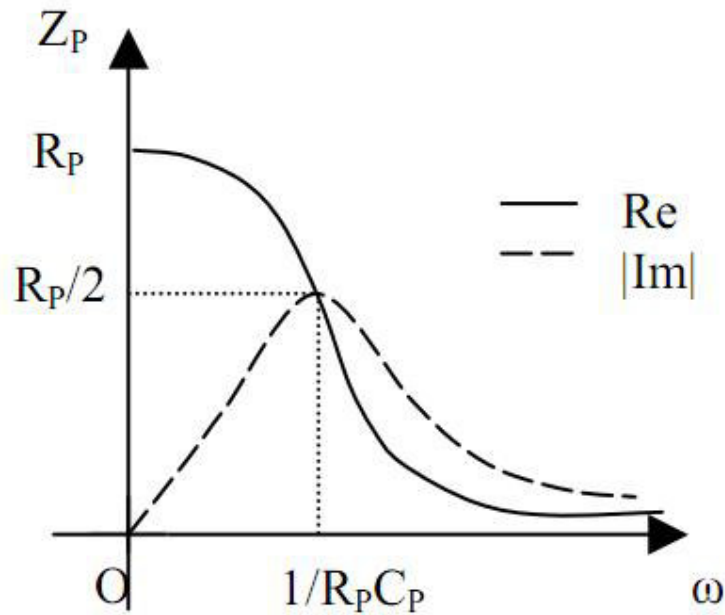


Figura F-2. Comportamento das partes real e imaginária da impedância com a frequência.

A impedância também está associada com quantidades elétricas importantes como: constante dielétrica (ϵ_r), condutividade (σ), módulo elétrico (M) e admitância (Y). Todas essas são englobadas sob a nomenclatura de imitâncias [18]. As imtâncias são relacionadas entre si por relações matemáticas mostradas na Tabela F-1 com $\eta = j\omega C_0$, sendo C_0 a capacitância da célula vazia e ξ é o fator de forma, o qual para um capacitor de placas paralelas é igual a $\frac{A}{d}$.

Tabela F-1. Relação entre imitâncias.

	M	Z	Y	ε_r^{-1}	σ
M	M	ηZ	ηY^{-1}	ε_r^{-1}	$j\omega\varepsilon_0\sigma^{-1}$
Z	$\eta^{-1}M$	Z	Y^{-1}	$\eta^{-1}\varepsilon_r^{-1}$	$(\xi\sigma)^{-1}$
Y	ηM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\eta\varepsilon_r$	$\xi\sigma$
ε_r	M^{-1}	$\eta^{-1}Z^{-1}$	$\eta^{-1}Y$	ε_r	$(j\omega\varepsilon_0)^{-1}\sigma$
σ	$j\omega\varepsilon_0M^{-1}$	$(\xi Z)^{-1}$	$\xi^{-1}Y$	$j\omega\varepsilon_0\varepsilon_r$	σ

Um estudo mais detalhado sobre o assunto pode ser feito na Ref. [111].

Apêndice G

Artigos publicados e em fase de preparação referentes a tese

Artigo publicado : Silva Júnior, Flávio M. ; Paschoal, Carlos W. A. Spin-phonon coupling in BaFe₁₂O₁₉ M-type hexaferrite. Journal of Applied Physics, v. 116, p. 244110, 2014.

Artigo em fase de preparação: Magnetostriction and spin-phonon coupling in Mg₂Y hexaferrite probed by raman spectroscopy. Flávio Moura e Silva Júnior et al.

Referências

- [1] T. Kimura, *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **3**, 93 (2012).
- [2] Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, and T. Kimura, *Nat. Mater.* **9**, 797 (2010).
- [3] K. Taniguchi, N. Abe, S. Ohtani, H. Umetsu, and T. Arima, *Appl. Phys. Express* **1**, (2008).
- [4] S. Ishiwata, Y. Taguchi, H. Murakawa, Y. Onose, and Y. Tokura, *Science* **319**, 1643 (2008).
- [5] J. Agostinho and A. Almeida, in *Ferroelectr. - Phys. Eff.* (InTech, 2011).
- [6] R. Haumont, J. Kreisel, P. Bouvier, and F. Hippert, *Phys. Rev. B* **73**, 132101 (2006).
- [7] W. S. Ferreira, J. Agostinho Moreira, A. Almeida, M. R. Chaves, J. P. Araújo, J. B. Oliveira, J. M. Machado Da Silva, M. A. Sá, T. M. Mendonça, P. Simeão Carvalho, J. Kreisel, J. L. Ribeiro, L. G. Vieira, P. B. Tavares, and S. Mendonça, *Phys. Rev. B* **79**, 054303 (2009).
- [8] M. Mochizuki, N. Furukawa, and N. Nagaosa, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 177206 (2010).
- [9] H. Fukumura, S. Matsui, H. Harima, K. Kisoda, T. Takahashi, T. Yoshimura, and N. Fujimura, *J. Phys. Condens. Matter* **19**, 365239 (2007).
- [10] Z. Huang, Y. Cao, Y. Sun, Y. Xue, and C. Chu, *Phys. Rev. B* **56**, 2623 (1997).
- [11] E. Granado, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sanchez, A. Caneiro, and S. B. Oseroff, *Phys. Rev. B* **60**, 11879 (1999).
- [12] M. N. Iliev, H. Guo, and a. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 151914 (2007).
- [13] R. B. Macedo Filho, A. Pedro Ayala, and C. William de Araujo Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 192902 (2013).
- [14] D. J. Lockwood and M. G. Cottam, *J. Appl. Phys.* **64**, 5876 (1988).
- [15] A. Ahlawat, S. Satapathy, V. G. Sathe, R. J. Choudhary, and P. K. Gupta, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 252902 (2013).

- [16] A. F. García-Flores, E. Granado, H. Martinho, R. R. Urbano, C. Rettori, E. I. Golovenchits, V. A. Sanina, S. B. Oseroff, S. Park, and S.-W. Cheong, *Phys. Rev. B* **73**, 104411 (2006).
- [17] R. X. Silva, H. Reichlova, X. Marti, D. a. B. Barbosa, M. W. Lufaso, B. S. Araujo, a. P. Ayala, and C. W. a. Paschoal, *J. Appl. Phys.* **114**, 194102 (2013).
- [18] A. Meftah, J. M. Costantini, N. Khalfaoui, S. Boudjadar, J. P. Stoquert, F. Studer, and M. Toulemonde, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B-Beam Interact. with Mater. Atoms* **237**, 563 (2005).
- [19] D. Kumar, S. Kumar, and V. G. Sathe, *Solid State Commun.* **194**, 59 (2014).
- [20] BALTENSP.W and J. S. Helman, *Helv. Phys. Acta* **41**, 668 (1968).
- [21] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162**, 317 (1994).
- [22] W. Eerenstein, N. D. Mathur, and J. F. Scott, *Nature* **442**, 759 (2006).
- [23] Y. Tokura, S. Seki, and N. Nagaosa, *Rep. Prog. Phys.* **77**, 076501 (2014).
- [24] K. F. Wang, J.-M. Liu, and Z. F. Ren, *Adv. Phys.* **58**, 321 (2009).
- [25] M. Fiebig, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **38**, R123 (2005).
- [26] C. Jia, S. Onoda, N. Nagaosa, and J. H. Han, *Phys. Rev. B* **74**, (2006).
- [27] W. C. Koehler and E. O. Wollan, *Phys. Rev.* **97**, 1177 (1955).
- [28] I. A. Sergienko, C. Sen, and E. Dagotto, *Phys. Rev. Lett.* **97**, (2006).
- [29] V. Y. Pomjakushin, M. Kenzelmann, A. Donni, A. B. Harris, T. Nakajima, S. Mitsuda, M. Tachibana, L. Keller, J. Mesot, H. Kitazawa, and E. Takayama-Muromachi, *New J. Phys.* **11**, (2009).
- [30] H. Katsura, N. Nagaosa, and A. V Balatsky, *Phys. Rev. Lett.* **95**, (2005).
- [31] I. E. Dzyaloshinskii, *Sov. Phys. JETP-USSR* **10**, 628 (1960).
- [32] T. Moriya, *Phys. Rev. Lett.* **4**, 228 (1960).
- [33] T. H. Arima, *J. Phys. Soc. Japan* **76**, (2007).
- [34] T. Kimura, J. C. Lashley, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. B* **73**, (2006).
- [35] T. Nakajima, S. Mitsuda, T. Inami, N. Terada, H. Ohsumi, K. Prokes, and A. Podlesnyak, *Phys. Rev. B* **78**, (2008).

- [36] S. Seki, Y. Onose, and Y. Tokura, *Phys. Rev. Lett.* **101**, (2008).
- [37] M. Soda, K. Kimura, T. Kimura, M. Matsuura, and K. Hirota, *J. Phys. Soc. Japan* **78**, (2009).
- [38] A. P. Ramirez, *Annu. Rev. Mater. Sci.* **24**, 453 (1994).
- [39] R. C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.* **57**, 1191 (2012).
- [40] J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, *J. Solid State Chem.* **137**, 127 (1998).
- [41] G. L. Tan and X. N. Chen, *J. Magn. Magn. Mater.* **327**, 87 (2013).
- [42] P. S. Wang and H. J. Xiang, *Phys. Rev. X* **4**, 011035 (2014).
- [43] T. M. H. Nguyen, K. Han, X. B. Chen, J. C. Sur, and I. S. Yang, *J. Raman Spectrosc.* **43**, 2020 (2012).
- [44] X.-B. Chen, N. T. Minh Hien, K. Han, J. Chul Sur, N. H. Sung, B. K. Cho, and I.-S. Yang, *J. Appl. Phys.* **114**, 013912 (2013).
- [45] P. Harriott, *AIChE J.* (1960).
- [46] G. A. Komandin, A. S. Prokhorov, V. I. Torgashev, E. S. Zhukova, B. P. Gorshunov, and A. A. Bush, *Phys. Solid State* **53**, 736 (2011).
- [47] E. W. Gorter, *Proc. Inst. Electr. Eng.* **104 B**, 255 (1957).
- [48] N. Momozawa, Y. Yamaguchi, and M. Mita, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 1350 (1986).
- [49] S. Ishiwata, D. Okuyama, K. Kakurai, M. Nishi, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **81**, (2010).
- [50] N. Kida, S. Kumakura, S. Ishiwata, Y. Taguchi, and Y. Tokura, *Phys. Rev. B* **83**, (2011).
- [51] T. Nakajima, Y. Takahashi, S. Kibayashi, M. Matsuda, K. Kakurai, S. Ishiwata, Y. Taguchi, Y. Tokura, and T. Arima, *Phys. Rev. B* **93**, 035119 (2016).
- [52] M. M. Costa, G. F. M. Pires, A. J. Terezo, M. P. F. Graca, and A. S. B. Sombra, *J. Appl. Phys.* **110**, (2011).
- [53] T. Kimura, G. Lawes, and A. P. Ramirez, *Phys. Rev. Lett.* **94**, (2005).
- [54] N. Momozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **55**, 4007 (1986).

- [55] S. Utsumi, D. Yoshida, and N. Momozawa, *J. Phys. Soc. Japan* **76**, (2007).
- [56] H. S. Shin and S.-J. Kwon, *Powder Diffr.* **8**, 98 (2013).
- [57] G. Bunker, *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*, 1 Edition (Cambridge University Press, New York, 2010).
- [58] D. Briggs, *Surf. Interface Anal.* **3**, (1981).
- [59] M. C. Biesinger, B. P. Payne, A. P. Grosvenor, L. W. M. Lau, A. R. Gerson, and R. S. C. Smart, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 2717 (2011).
- [60] D. L. Rousseau, R. P. Bauman, and S. P. S. Porto, *J. Raman Spectrosc.* **10**, 253 (1981).
- [61] F. Gervais and B. Piriou, *Phys. Rev. B* **10**, (1974).
- [62] A. Zangwill, *Modern Electrodynamics* (Cambridge University Press, 2013).
- [63] I. M. Reaney and D. Iddles, *J. Am. Ceram. Soc.* **89**, 2068 (2006).
- [64] P. . Nikolic, J. Zivanov, S. Aleksic, D. Samaras, G. . Gledhill, and J. . Collins, *Infrared Phys.* **30**, 265 (1990).
- [65] M. V Rane, D. Bahadur, and C. M. Srivastava, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **32**, 2001 (1999).
- [66] W. Y. Zhao, P. Wei, H. B. Cheng, X. F. Tang, and Q. J. Zhang, *J. Am. Ceram. Soc.* **90**, 2095 (2007).
- [67] G. Britain, J. Zivanov, S. Aleksic, T. Sciences, E. Engineering, R. Holloway, and L. Tw, *J. Phys. Chem. B* **30**, 265 (1990).
- [68] S. Kamba, V. Goian, M. Savinov, E. Buixaderas, D. Nuzhnyy, M. Maryško, M. Kempa, V. Bovtun, J. Hlinka, K. Knížek, P. Vaněk, P. Novák, J. Buršík, Y. Hiraoka, T. Kimura, K. Kouřil, and H. Štěpánková, *J. Appl. Phys.* **107**, 104109 (2010).
- [69] J. Kreisel, G. Lucazeau, and H. Vincent, *J. Raman Spectrosc.* **30**, 115 (1999).
- [70] M. J. Seong, M. C. Hanna, and a. Mascarenhas, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 3974 (2001).

- [71] J. Smit and H. P. J. WIJN, *Ferrites* (Phillips Tech. Libr., Eindhoven, The Netherlands., 1959).
- [72] A. Goldman, *Modern Ferrite Technology*, second (Springer, Pittsburgh, 2005).
- [73] S. G. Lee and S. J. Kwon, *J. Magn. Magn. Mater.* **153**, 279 (1996).
- [74] Y. B. Lee, J. T. Lim, and C. S. Kim, *J. Korean Phys. Soc.* **65**, 1419 (2014).
- [75] T. Koutzarova, S. Kolev, I. Nedkov, K. Krezhov, D. Kovacheva, B. Blagoev, C. Ghelev, C. Henrist, R. Cloots, and a. Zaleski, *J. Supercond. Nov. Magn.* **25**, 2631 (2011).
- [76] S. Chaudhury, S. K. Rakshit, S. C. Parida, Z. Singh, K. D. S. Mudher, and V. Venugopal, *J. Alloys Compd.* **455**, 25 (2008).
- [77] D. J. Lockwood and M. G. Cottam, *J. Appl. Phys.* **64**, 5876 (1988).
- [78] M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro, *Phys. Rev. B* **28**, 1928 (1983).
- [79] A. Nonato, B. S. Araujo, A. P. Ayala, A. P. Maciel, S. Yanez-Vilar, M. Sanchez-Andujar, M. A. Senaris-Rodriguez, and C. W. A. Paschoal, *Appl. Phys. Lett.* **222902**, 1 (2014).
- [80] H. S. Nair, D. Swain, H. N., S. Adiga, C. Narayana, and S. Elizabeth, *J. Appl. Phys.* **110**, 123919 (2011).
- [81] V. Srinu Bhadram, B. Rajeswaran, a. Sundaresan, and C. Narayana, *EPL (Europhysics Lett.* **101**, 17008 (2013).
- [82] J. Krishna, C. Mitra, S. Ram, and A. Venimadhav, *J. Alloys Compd.* **545**, 225 (2012).
- [83] Y. P. Santos, B. C. Andrade, R. Machado, and M. a. Macêdo, *J. Magn. Magn. Mater.* **364**, 95 (2014).
- [84] X. Zhang, Y. G. Zhao, Y. F. Cui, L. D. Ye, J. W. Wang, S. Zhang, H. Y. Zhang, and M. H. Zhu, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 032901 (2012).
- [85] J. Hemberger, T. Rudolf, H. -a. Krug von Nidda, F. Mayr, a. Pimenov, V. Tsurkan, and a. Loidl, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 087204 (2006).
- [86] J. Xu, J. Park, and H. Jang, *Phys. Rev. B* **75**, 012409 (2007).
- [87] H. Khanduri, M. C. Dimri, H. Kooskora, I. Heinmaa, G. Viola, H. Ning,

- M. J. Reece, J. Krustok, and R. Stern, *J. Appl. Phys.* **112**, (2012).
- [88] A. Franco and M. S. Silva, *J. Appl. Phys.* **109**, 07B505 (2011).
- [89] K. Melzer, J. Suwalski, M. Łukasiak, B. Lippold, and A. Martin, *Hyperfine Interact.* **54**, 613 (1990).
- [90] H. R. R. Goya, G F, *J. Magn. Magn. Mater.* **197**, 191 (1999).
- [91] Y. Xu, Y. Liang, L. Jiang, H. Wu, H. Zhao, and D. Xue, *J. Nanomater.* **2011**, 1 (2011).
- [92] P. Rovillain, M. Cazayous, Y. Gallais, a. Sacuto, R. Lobo, D. Lebeugle, and D. Colson, *Phys. Rev. B* **79**, 180411 (2009).
- [93] A. M. A. El Ata, M. K. El Nimr, and D. El Kony, *J. Magn. Magn. Mater.* **204**, 36 (1999).
- [94] M. A. El Hiti and A. M. A. El Ata, **195**, 667 (1999).
- [95] A. M. A. El Ata, M. K. El Nimr, and D. El Kony, *J. Magn. Magn. Mater.* **202**, 397 (1999).
- [96] A. K. Jonscher, *Nature* **267**, 673 (1977).
- [97] J. Liu, C.-G. Duan, W.-G. Yin, W. N. Mei, R. W. Smith, and J. R. Hardy, *J. Chem. Phys.* **119**, 2812 (2003).
- [98] C. G. Koops, *Phys. Rev.* **83**, 121 (1951).
- [99] J. C. Maxwell, *Treatise on Electricity and Magnetism* (Dover Publications, New York, 1954).
- [100] E. Hye, S. Song, Y. Koo, and H. M. Jang, **61**, 7705 (2013).
- [101] B. H. Stuart, *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2004).
- [102] K. Nakamoto, *Infrared And Raman Spectra Of Inorganic And Coordination Compounds - K.Nakamoto.pdf* (John wiley & sons, Milwaukee, 1986).
- [103] D. A. Long, *The Raman Effect* (John Wiley & Sons, Ltd, Chichester, UK, 2002).
- [104] J. R. Ferraro, K. Nakamoto, and C. W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, second (Elsevier, 2003).

- [105] N. D. Ashcroft, Neil W; Mermin, *Ashcroft N.; Mermin N. - Solid State Physics.pdf* (Harcourt college publishers, Orlando, 1976).
- [106] B. D. Cullity, *Elements of DIFFRACTION* (Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1978).
- [107] J. Bernstein and G. R. Desiraju, *I N T E R N A T I O N A L U N I O N O F C R Y S T A L L O G R A P H Y T E X T S* (Oxford University Press, New York, 2009).
- [108] R. . Young, *The Rietveld Method-IUCr - Monographs on Crystallography.pdf* (Oxford University Press, New, 1993).
- [109] A. Mihelic, XANES Spectroscopy, 2002.
- [110] D. L. Chinaglia and G. Gozzi, Rev. Bras. Ensino Física **4504**, (2009).
- [111] E. Barsoukov and J. R. Macdonald, *Impedance Spectroscopy* (2005).
- [112] A. Collomb, J. Muller, J. C. Guitel, and J. M. Desvignes, J. Magn. Mater. **78**, 77 (1989).
- [113] D. Viehland, S. J. Jang, L. E. Cross, and M. Wuttig, J. Appl. Phys. **68**, 2916 (1990).
- [114] E. Courtens, Phys. Rev. Lett. **52**, 69 (1984).