

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA INORGÂNICA

*Francisca Maria Martins Pereira*

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA  
HEXAFERRITA TIPO M ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) PARA USO EM  
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

FORTALEZA

2009



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE CIÊNCIAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÂNICA E INORGÂNICA  
CURSO DE DOUTORADO EM QUÍMICA INORGÂNICA

*Francisca Maria Martins Pereira*

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DIELÉTRICAS E MAGNÉTICAS DA  
HEXAFERRITA TIPO M ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) PARA USO EM  
DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS**

*Tese apresentada junto à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, como requisito para obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica pela Universidade Federal do Ceará.*

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

FORTALEZA

2009



P491s Pereira, Francisca Maria Martins

Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) para uso em dispositivos eletrônicos / Francisca Maria Martins Pereira, 2009.

128 f. ; il. color. enc.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra

Área de concentração: Química de materiais

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências. Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza, 2009.

1. Hexaferrita 2. Cerâmica magnética 3. Ferritas I. Sombra, Antônio Sérgio Bezerra (orient.) II. Universidade Federal do Ceará – Programa de Pós-Graduação em Química Orgânica e Inorgânica III. Título

CDD 546

Esta Tese foi submetida à Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará.

A citação de qualquer trecho desta Tese é permitida, desde que seja feita de conformidade com as normas de ética científica.

Tese Aprovada em 26 de junho de 2009

---

*Francisca Maria Martins Pereira*

**BANCA EXAMINADORA**

---

Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra  
(Orientador -UFC)

---

Dr. Sérgio Carlos Zílio  
(USP)

---

Dr. Mauro Miguel Costa  
(UFMT)

---

Dr. Luiz Constantino Grombone Vasconcellos  
(UFC)

---

Dr. Pierre Basílio Almeida Fechine  
(UFC)

*Ào Maravilhoso, Conselheiro, Deus Forte, Pai da Eternidade,  
Príncipe da Paz, Rei dos reis, Senhor dos Senhores, o meu  
amado, Salvador e Redentor Senhor Jesus Cristo, seja toda  
honra, glória e louvor.*

*A minha querida mãe, que nunca mediu esforços para educação de  
seus filhos, pelo incentivo constante e pelo exemplo de vida.*

*A minha irmã Maria Francisca, sempre presente em cada  
momento da minha vida, pelo carinho e incentivo.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus, por está presente em todos os momentos da minha vida, me dando força, coragem para a realização deste trabalho, e por ter me escolhido para servi-lo.

A minha mãe e aos meus irmãos, por estarem sempre presentes em cada momento da minha vida.

Ao professor Antônio Sérgio Bezerra Sombra, pela orientação, incentivo e dedicação ao desenvolvimento deste trabalho.

À professora Nágila Maria Pontes Silva Ricardo, pelo seu apoio e amizade.

Ao Dr. Júlio César Goes pela ajuda nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Dr. Mauro Miguel Costa pelos esclarecimentos e discussões sobre espectroscopia de impedância.

Ao Professor José Marcos Sazaki e sua aluna Eulivana Livalter, do Laboratório de raio-x, do Departamento de Física, pela preciosa ajuda nas análises de difração de raio-x.

Aos Colegas do LOCEM, Pierre, Marcelo, Roberval, Nivaldo, Henrique, Fabíola e Rodrigo pelas contribuições e discussões ao longo da realização deste trabalho e pela amizade.

Ao professor Dr. Raul Valenzuela da Universidade do México pela realização das medidas de Histerese.

À Aila pela atenção, boa vontade e pela amizade.

Às amigas Tatiana de Oliveira, Germânia Almeida e Emmanuelle Sancho pela convivência de profundo respeito, e amizade sincera.

À Paloma Lima da Silva, por suas orações, apoio e amizade fraternal e sincera.

À Anida Maria Moraes Gomes, pela presença constante e apoio nos momentos difíceis e pela amizade.

À CAPES, pelo auxílio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho.

A todas as pessoas desta instituição, que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

A todos os irmãos e amigos que sempre oraram e intercederam pela minha vida.

*Regozizar-me-ei muito no Senhor, a minha alma se alegrará no meu Deus:  
porque me vestiu de roupas de salvação, cobriu-me com o manto de justiça, como um  
noivo se adorna com turbante sacerdotal, e como a noiva que se enfeita com as suas  
jóias.*

*Porque, como a terra produz os seus renovos, e como o jardim faz brotar o que nele se  
semeia, assim o Senhor Deus fará brotar a justiça e o louvor para todas as nações*

*Is. 61:10-11*



## LISTA DE TABELAS

		p.
TABELA 1:	As cinco subredes do cátion ( $Fe^{3+}$ ) na hexaferrita tipo M.....	25
TABELA 2:	Crítérios de ajustes utilizados pelo Método de Rietveld.....	44
TABELA 3:	Nomenclatura das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	51
TABELA 4:	Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	70
TABELA 5:	Parâmetros hiperfinos obtidos para $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizada a $1100^{\circ}C/5h$ no espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente...	76
TABELA 6:	Variação do tamanho de grão das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ com a temperatura de calcinação e sinterização.....	83
TABELA 7	Valores teóricos e experimentais (EDX) do percentual de massa atômica dos constituintes da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ calcinadas $1000^{\circ}C/24h$ .....	84
TABELA 8	Densidade obtida pelos Métodos de Arquimedes e Rietveld para as amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas.....	86
TABELA 9	Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ), tangente de perda dielétrica ( $\delta_E$ ) dielétrica da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ em 100 Hz, 1KHz e 1 MHz....	88
TABELA 10	Energia de ativação ( $E_a$ ) da condutividade elétrica AC para hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ em diferentes frequências.....	96
TABELA 11	Energia de ativação ( $E_a$ ) dos processos de relaxação no módulo imaginário da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	99
TABELA 12	Energia de ativação ( $E_a$ ) obtida do gráfico de $\ln \sigma_{AC} \times 1000/T$ (K) na frequência de 100 Hz para hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	99
TABELA 13	Permeabilidade magnética ( $\mu_r'$ ) e tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ ) das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas a $1100^{\circ}C/5h$ .....	103
TABELA 14	Propriedades magnéticas da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas $1100^{\circ}C/5h$ .....	105
TABELA 15	Medidas de microondas para hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ obtidas pelo método Hakki e Coleman.....	107
TABELA 16	Valores experimentais (Exp.) e simulados (Sim.) da antena ressoadora da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ (ARHs).....	109

## LISTA DE FIGURAS

	p.
FIGURA 1: Estrutura cristalina das hexaferritas a) $BaFe_{12}O_{19}$ (Kreisel et al., 1998) e b) $SrFe_{12}O_{19}$ (Novák et al., 2005).....	23
FIGURA 2: Célula unitária das hexaferritas $BaFe_{12}O_{19}$ (Valenzuela, 1994) e $SrFe_{12}O_{19}$ (Fang et al., 2003), onde $O = O^{2-}$ ; $\bullet = Ba^{2+}$ e $Sr^{2+}$ ; $Fe^{3+}$ ( $\oplus = 12k$ ; $\odot = 4f_2$ ; $\circ = 4f_1$ ; $\ominus = 2b$ ; $\cdot = 2a$ ).....	24
FIGURA 3: Sítio bipirâmide trigonal (2b) em R.....	25
FIGURA 4: Origem das bandas de energia devido à aproximação dos átomos (Padilha, 2000).....	27
FIGURA 5: Principais tipos de estruturas de bandas de energia em sólidos a 0 K. a) condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada; b) condutor metálico com superposição da banda de valência (totalmente preenchida) com a banda de condução vazia; c) isolante; d) semiconductor (Padilha, 2000).....	28
FIGURA 6: (a) Perfil de banda gap de um cristal semiconductor; (b) Ilustração indicando que uma agitação térmica tenha causado o salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência (Gomes, 2003).....	29
FIGURA 7: Diagrama do circuito equivalente.....	31
FIGURA 8: Curva de histerese para um material ferrimagnético, magnetização (M) versus campo aplicado (H).....	37
FIGURA 9: Esquema das curvas de histerese para materiais magnéticos moles e duros (Callister, 1991).....	38
FIGURA 10: Esquema da curva de magnetização que mostra a histerese.....	39
FIGURA 11: Diferentes geometrias para os RDs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares (Luk e Leung, 2003).....	46
FIGURA 12: Configuração de um RD entre as placas condutoras paralelas e as sondas.....	48
FIGURA 13: Medida experimental de um ressoador padrão ( $Al_2O_3$ - Damaskos, Inc.) com os modos de ressonância transmitidos.....	49
FIGURA 14: Geometria da ARD cilíndrico: (a) RD sobre o plano de terra, (b) corte transversal explicitando os componentes da antena (RD, sonda, plano de terra e cabo coaxial) e (c) gaps de ar lateral ( $e_1$ ) e horizontal ( $e_2$ ).....	57



FIGURA 15:	Perda de retorno em função da frequência para uma ARD.....	58
FIGURA 16:	Espectros de infravermelho (DRIFTS) dos discos das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizados 1100°C/5h.....	62
FIGURA 17:	Difração de raios-X das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1000°C/24h, $\nabla = \alpha-Fe_2O_3$ .....	63
FIGURA 18:	Difração de raios-X das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas a 1100°C/5h, $\nabla = \alpha-Fe_2O_3$ .....	64
FIGURA 19:	Identificação da amostra BFO100 (peak list) com o padrão de difração de raios-x nº 84-0757 ( $BaFe_{12}O_{19}$ ).....	65
FIGURA 20:	Identificação da amostra SFO100 (peak list) com os padrões de raios-x nº 84-1531 ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) e nº 87-1166 ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....	65
FIGURA 21:	Identificação da amostra BFOx (peak list) com os padrões de raios-x nº 84-0348 ( $La_{0,7}Na_{0,3}Fe_{12}O_{19}$ ) e nº 87-1166 ( $\alpha-Fe_2O_3$ ).....	66
FIGURA 22:	Refinamento de Rietveld para hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1000°C/24h.....	68
FIGURA 23:	Varição do volume de célula ( $\text{Å}^3$ ) em função da composição da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	71
FIGURA 24:	Varição dos parâmetros de célula <i>a</i> e <i>b</i> em função da composição da $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ . Sistema hexagonal $a = b \neq c$ .....	72
FIGURA 25:	Espectro Mössbauer das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas a 1100°C/5h.....	74
FIGURA 26:	Varição do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) em função da composição da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	77
FIGURA 27:	Varição do desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) em função da composição da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	79
FIGURA 28:	Varição do campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ) em função da composição da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	80
FIGURA 29:	Micrografia das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1000°C/24h com ampliação de 15000x.....	81
FIGURA 30:	Micrografia das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizada a 1100°C/5h com ampliação de 15000x.....	82
FIGURA 31:	Espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) das amostras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ calcinadas a 1000°C/24h.....	85
FIGURA 32:	Permissividade dielétrica parte real ( $\epsilon_r'$ ) e parte imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	89
FIGURA 33:	Tangente de perda dielétrica ( $\delta_\epsilon$ ) da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	89

FIGURA 34:	Resistividade dielétrica ( $\rho$ ) da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	90
FIGURA 35:	Circuito equivalente RC.....	91
FIGURA 36:	Gráficos do plano de impedância complexo na faixa de temperatura de 298K-373K para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100	92
FIGURA 37:	Varição de $Z''$ com a frequência para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na faixa de temperatura 298K-373K.....	93
FIGURA 38:	<i>Varição da condutividade para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na faixa de temperatura 298K-373K.....</i>	<i>94</i>
FIGURA 39:	Varição da condutividade ( $\ln \sigma_{ac} \times 1000/T$ ) com a temperatura para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 em diferentes frequências.....	97
FIGURA 40:	Varição do módulo imaginário ( $M''$ ) com a frequência para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 em diferentes temperaturas.....	98
FIGURA 41:	Dependência da frequência de relaxação ( $\ln f_M$ ) de $M''$ com a temperatura para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100.....	99
FIGURA 42:	Varição da $E_a$ com a composição da $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	100
FIGURA 43:	Gráfico de Arrhenius para a condutividade $\sigma_{DC}$ para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na frequência de 100 Hz.....	100
FIGURA 44:	Permeabilidade magnética parte real ( $\mu_r'$ ) e parte imaginária ( $\mu_r''$ ) da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	102
FIGURA 45:	Tangente de perda magnética ( $\delta_M$ ) da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	102
FIGURA 46:	Curva de histerese das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ sinterizadas a 1100°C/5h.....	105
FIGURA 47:	Perda de retorno (RL) experimental (linha cheia) e simulado (linha tracejada) das ARHS da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .....	110



## SUMÁRIO

	p.
LISTA DE TABELAS.....	7
LISTA DE FIGURAS.....	8
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 <i>Materiais Cerâmicos Magnéticos (Ferritas)</i> .....	18
2.2 <i>Ferritas Hexagonais</i> .....	21
2.3 <i>Caracterização dos Materiais</i> .....	26
2.3.1 Propriedades elétricas nos sólidos.....	26
2.3.1.1 <i>Definição dos parâmetros dielétricos</i> .....	30
2.3.2 Espectroscopia de impedância.....	33
2.3.3 Propriedades magnéticas nos sólidos.....	34
2.3.3.1 <i>Classificação dos materiais magnéticos</i> .....	36
2.3.3.1.1 Materiais magnéticos moles.....	37
2.3.3.1.2 Materiais magnéticos duros.....	38
2.4 <i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	39
2.5 <i>Refinamento pelo Método de Rietveld</i> .....	40
2.5.1 Principais parâmetros de refinamento.....	43
2.5.2 Critérios de ajuste.....	44
2.6 <i>Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD)</i> .....	45
2.6.1 Medida elétrica em microondas.....	47
3 OBJETIVOS.....	50
3.1 <i>Geral</i> .....	50
3.2 <i>Específicos</i> .....	50
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
4.1 <i>Matéria-Prima</i> .....	51
4.2 <i>Síntese da Hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	51
4.3 <i>Caracterização da Hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	52
4.3.1 Espectroscopia de infravermelho (DRIFTS).....	52
4.3.2 Difração de raios-x.....	52
4.3.2.1 <i>Identificação das fases das amostras de <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	52
4.3.2.2 <i>Refinamento pelo método Rietveld</i> .....	52
4.3.4 Espectroscopia Mössbauer.....	53
4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	53
4.3.6 Espectroscopia de impedância.....	54



4.3.7	<b>Propriedades magnéticas</b> .....	54
4.3.7.1	<i>Permeabilidade magnética (<math>\mu'</math>) e tangente de perda magnética (<math>tg \delta_M</math>)</i> .....	54
4.3.7.2	<i>Curva de histerese</i> .....	55
4.3.8	<b>Medida elétrica em microondas</b> .....	55
4.3.8.1	<i>Preparo dos RDs para medidas elétricas em microondas</i> .....	56
4.3.8.2	<i>Configuração da antena ressoadora dielétrica (ARD)</i> .....	56
4.3.8.3	<i>Simulação numérica</i> .....	58
<b>4.4</b>	<b>Locais das Realizações das Análises</b> .....	59
5	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	60
5.1	<i>Espectros de Infravermelho (DRIFTS) da Hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	60
5.2	<i>Difração de Raios-x da Hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	62
5.2.1	<i>Refinamento dos difratogramas da <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	64
5.3	<i>Espectroscopia Mössbauer</i> .....	73
5.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i> .....	80
5.4.1	<i>Densidade da hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math></i> .....	85
5.5	<i>Espectroscopia de Impedância</i> .....	86
5.5.1	<i>Propriedades dielétricas da <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math> a temperatura ambiente</i> .....	86
5.5.2	<i>Propriedades dielétricas da <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math> em função da temperatura</i> .....	90
5.6	<b>Propriedades Magnéticas</b> .....	101
5.6.1	<i>Permeabilidade magnética (<math>\mu'</math>) e tangente de perda magnética (<math>tg \delta_M</math>)</i> .....	101
5.6.2	<i>Curva de Histerese</i> .....	104
5.7	<b>Medidas Elétricas da Hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math> em Microondas (MW)</b> .....	106
5.7.1	<i>Antenas ressoadoras da hexaferrita <math>Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}</math> (ARHs)</i> .....	108
6	<b>CONCLUSOES</b> .....	112
7	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	113
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	114
	<b>PUBLICAÇÕES GERAIS E DECORRENTES DO TRABALHO</b> .....	127

## RESUMO

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos, largamente utilizados na fabricação de dispositivos magnéticos, devido à elevada resistividade em altas frequências, flexibilidade na adequação das propriedades magnéticas, fácil preparação e baixo preço. A substituição de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ba}^{2+}$  é um método efetivo de modificar as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário. Os objetivos deste trabalho foram sintetizar a hexaferrita tipo M ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) e estudar suas propriedades estruturais, dielétricas e magnéticas através da substituição dos íons de  $\text{Ba}^{2+}$  pelos íons de  $\text{Sr}^{2+}$ , e verificar suas aplicações em dispositivos magnetos-eletrônicos na faixa de rádio frequência (RF) e microondas (MW). Para obtenção da liga na estequiometria desejada utilizou-se a moagem em alta energia e os parâmetros adequados de tempo e temperatura (calcinação a 1000 °C/24 h). Para caracterização estrutural da liga obtida, utilizou-se a difração de raios-x, a espectroscopia de infravermelho e espectroscopia Mössbauer. Visando a aplicação tecnológica da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  estudou-se o comportamento elétrico e magnético na faixa de rádio frequência e microondas. Os resultados mostraram que a substituição dos íons de  $\text{Ba}^{2+}$  por  $\text{Sr}^{2+}$  na estrutura da hexaferrita de bário, modificou suas propriedades dielétricas e magnéticas. A permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) na faixa de RF diminuiu acentuadamente, enquanto na faixa MW essa diminuição foi menos intensa. As propriedades dielétricas das amostras foram influenciadas pelos grãos e contornos de grãos, pois apresentou dois processos de relaxação, que podem estar relacionados com a condutividade elétrica das amostras. Os resultados obtidos na curva de histerese sugerem que as amostras tornaram-se um material magnético mais duro (aumento do campo coercitivo ( $H_C$ )) a medida que a concentração de Ba diminuiu na liga, podendo ser aplicadas em dispositivos na faixa de microondas; os tamanhos de grãos variaram de forma não linear, sendo que o íon de bário teve maior influência na liga da hexaferrita. Os experimentos com a antena ressoadora da hexaferrita (ARHs) apresentaram bons resultados, os coeficientes de temperatura ( $\tau_f$ ) foram bastante promissores, podendo ser aplicados em dispositivos de microondas, uma vez que são relativamente simples e fáceis de serem fabricados. Os resultados da largura de banda (BW) demonstraram que estes podem ser utilizados como antenas que operam em banda larga, visto que esse tipo de antena é desejável para várias aplicações em comunicações, devido ao crescimento constante de serviços tais como videoconferência, comunicações via satélite e sem fio etc.



## SUMMARY

The ferrites are magnetic ceramic materials widely used in the manufacturing of magnetic devices due to the high resistivity at high frequencies, flexibility in adjusting the magnetic properties, easy preparation and low price. The substitution of  $\text{Fe}^{3+}$  for  $\text{Ba}^{2+}$  ions is an effective method to modify the magnetic properties of barium hexaferrite. The aim of this study was to synthesize the M-type hexaferrite ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) and study their structural, dielectric and magnetic properties by the replacing of  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  ions and to verify their applications as magneto-electronics devices in the radio frequency (RF) and microwave (MW) range. To obtain the alloy in the required stoichiometry a high-energy milling ball and the appropriate parameters of time and temperature (calcination at  $1000\text{ }^\circ\text{C}/24\text{ h}$ ) were used. To structural characterization of alloys obtained, x-rays diffraction, infrared and Mössbauer spectroscopy analysis were realized. Aiming at the technological application of hexaferrite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  a study of the electrical and magnetic behavior in the RF and MW range was realized. The results showed that the substitution of  $\text{Ba}^{2+}$  for  $\text{Sr}^{2+}$  ions in the structure of barium hexaferrite, changed its dielectric and magnetic properties. The dielectric permittivity ( $\epsilon_r'$ ) in the range of RF decreases sharply while in MW range this decrease was less intense. The dielectric properties of the samples were influenced by the grains and grain boundaries, because it showed two relaxation processes, which may be related to the electrical conductivity of the samples. The results obtained in the hysteresis curve suggest that the samples became a harder magnetic material (increase of coercive field -  $H_c$ ) when the Ba ion concentration decreases in the alloy, which may be applied on devices in the MW range; the grain sizes varied non-linearly, and the barium ion had a greater influence in the hexaferrite alloys. The studies of the antenna resonator (ARHS) of hexaferrite showed good performance, because the temperature coefficients ( $\tau_f$ ) were very promising and can be applied in MW devices, since that are relatively simple and easy to manufacture. The bandwidth (BW) results of the alloys showed that these can be used as antennas which operate in broadband, since this device is desirable for various applications in communications, due to the rapid growth of services such as videoconferencing, communications via satellite and wireless etc.

## 1 INTRODUÇÃO

A busca pela informação tem alcançado níveis jamais experimentados pela sociedade e toda uma mudança de comportamento vem sendo observada. No contexto mundial, os serviços de telecomunicações constituem um dos mais atrativos focos de investimento e desenvolvimento. O homem quer estar conectado ao mundo a todo instante, seja no trabalho, em casa ou nas ruas. Procurando atender essa demanda, as mais diversas tecnologias têm sido desenvolvidas e disponibilizadas, citando-se entre essas: a telefonia sem fio, sistemas wireless, a internet, a TV a cabo, entre outras (CARVALHO, 2005).

Os novos serviços e produtos são capazes de trocar informações entre si, permitindo a convergência de voz, dados e imagens entre os diversos sistemas, exigindo taxas de transmissão cada vez mais elevadas. Destaca-se, também a crescente busca de dispositivos de tamanhos e custos reduzidos, operando numa ampla faixa de frequências (CARVALHO, 2005).

A tecnologia de microondas vem crescendo muito nas últimas décadas, no sentido de operar em frequências cada vez mais altas e com larguras de bandas maiores (acima de 100 GHz) (PARDAVI, 2000). Por essa razão são capazes de transportar mais informação do que as ondas de radio, sendo cada vez mais utilizadas para transmissão e recepção de informações, possibilitando um largo espectro de frequências com um potencial enorme de aplicações (SHIREY, 2002). Esses sistemas incluem telefones celulares, internet sem fio e comunicação via satélite. Os mesmos utilizam componentes magnéticos e dielétricos de microondas, tais como os ressoadores para acoplagem, seleção e filtragem das microondas.

A partir do século XIX, a descoberta da correlação dos fenômenos magnéticos com a eletricidade proporcionou a descoberta de novos materiais magnéticos. Estes materiais vêm sendo bastante usados no desenvolvimento de novas tecnologias, como em sistemas de geração e distribuição de energia, sistemas de conversão eletromecânica, na eletrônica, telecomunicações, informática, automação industrial, medicina e engenharia biomédica (MESHRAM et al., 2003; NIE et al., 2006).

Materiais não condutores são essenciais para assegurar a penetração total de campos eletromagnéticos. Os óxidos ferrimagnéticos (ferritas) combinam as



propriedades de um material magnético com a de um isolante elétrico (PARDAVI, 2000).

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos cuja fórmula química pode variar significativamente, podendo ter estrutura cristalina cúbica ou hexagonal. As ferritas com estrutura espinélica tem a fórmula  $MFe_2O_4$ , onde o ferro é trivalente e o M denota um metal divalente da série  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Co^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Zn^{+2}$ , ou  $Cd^{+2}$ . As ferritas com estrutura granada possuem fórmula química  $M_3Fe_5O_{12}$ , onde M é um metal trivalente da série dos lantanídeos, como ítrio. As ferritas com estrutura hexagonal correspondem à fórmula  $MFe_{12}O_{19}$ , onde M é Ba ou Sr, M que são metais divalentes e o Fe trivalente (BUSCHOW, 2005).

As ferritas são largamente utilizadas na fabricação de dispositivos para processamento de sinais na detecção de radar, comunicações e instrumentação, devido à elevada resistividade em altas frequências, flexibilidade na adequação das propriedades magnéticas, fácil preparação e baixo preço. Estas considerações fazem das ferritas o material de maior preferência para aplicações em microondas (PARDAVI, 2000).

As ferritas hexagonais absorvem energia de microondas devido à alta permeabilidade, alta magnetização de saturação e comportamento planar anisotrópico em altas frequências (MESHRAM et al., 2003; NIE et al., 2006).

A hexaferrita de bário é a ferrita mais utilizada na manufatura de ímãs permanentes, devido, principalmente, ao baixo custo, à alta anisotropia magnetocristalina, alto campo coercivo, alta magnetização de saturação, excelente estabilidade química e alta resistividade elétrica (QIU et al., 2005). A substituição de  $Fe^{3+}$  e  $Ba^{2+}$  é um efetivo método de variar as propriedades magnéticas da hexaferrita de bário. Recentemente, muitos trabalhos têm sido feitos para modificar os parâmetros magnéticos baseados na substituição de  $Fe^{3+}$  com outros cátions ou combinações de cátions como:  $Cr^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}-Ti^{4+}$ ,  $Zn^{2+}-Zr^{4+}$  entre outros (MU et al., 2006).

Um dos principais objetivos do desenvolvimento de materiais ferrimagnéticos duros (alto campo coercitivo,  $H_c$ ) é a fabricação de ímãs cada vez menores e mais poderosos, que permita a miniaturização dos dispositivos. Isto envolve a obtenção de novas fases ferrimagnéticas com propriedades intrínsecas melhoradas e o



desenvolvimento de processos de fabricação adequados para obtenção das microestruturas (BILLONI, 2004).

Pesquisas científicas dirigidas à obtenção de materiais com melhores desempenhos e características diferenciadas vêm se intensificando cada vez mais. A grande demanda por materiais mais resistentes térmica e mecanicamente, mais fortes e leves, ou com propriedades magnéticas de interesse tecnológico levam ao desenvolvimento de ligas ou compostos cada vez mais avançados e/ou de custos baixos (BIONDO, 2005).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 *Materiais Cerâmicos Magnéticos (Ferritas)*

Durante os últimos 60 anos as cerâmicas magnéticas foram firmemente estabelecidas como materiais elétricos e eletrônicos de engenharia; a maioria contém ferro como componente principal e são conhecidos coletivamente como ferritas (GOLDMAN, 2006; MOULSON e HERBERT, 2003).

Cerâmicas magnéticas participam em quase todas as áreas de aplicação e em alguns casos, é o único material alternativo. As ferritas se tornaram um material de referência. Os avanços associados a novos materiais magnéticos, como terras raras intermetálicas extra duras (BUSCHOW, 1990), ou fitas amorfas extra leves (BOLL e HILZINGER, 1983) são avaliados através de comparação com as ferritas.

São obtidas a partir da mistura de óxido de ferro com outros óxidos e carbonatos, na forma de pós. Os pós são prensados e sinterizados em altas temperaturas (VALENZUELA, 1994; MARQUES et al., 2003; BUSCHOW, 2005).

As ferritas são óxidos ferrimagnéticos que exibem uma indução magnética espontânea na ausência de um campo magnético externo. Apresentam diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação. As estruturas cristalinas são do tipo espinélica, granada e hexagonal (GOLDMAN, 2006; SOTTOMAIOR e SANTOS, 2004; VALENZUELA, 1994; BUCHANAN, 1991).

As ferritas espinélicas possuem fórmula química  $MFe_2O_4$ , onde os ferros são trivalentes e o símbolo M significa metais divalentes, como  $Mg^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Fe^{+2}$ ,  $Ni^{+2}$  etc. A estrutura cristalina tem simetria cúbica, pertence ao grupo espacial  $Fd3m$ , e a célula unitária é formada 8 fórmulas unitárias  $AB_2O_4$ , com 8 íons divalentes nos sítios A e 16 íons  $Fe^{3+}$  nos sítios B, e 32 oxigênios; as granadas possuem fórmula química  $R_3Fe_5O_{12}$ , onde o R é um cátion trivalente de terra rara. A estrutura cristalina tem simetria cúbica, pertence ao grupo espacial  $O_h^{10} - Ia3d$ , e a célula unitária é formada por 8 unidades de célula (160 átomos) (VALENZUELA, 1994; BUSCHOW, 2005; GOLDMAN, 2006). Como a ferrita hexagonal é objeto do nosso trabalho, posteriormente será dada mais ênfase a sua estrutura cristalina, composição e aplicação.

Eletricamente, as ferritas podem ser classificadas como semicondutores ou isolantes. Em muitas aplicações, esta é a sua principal vantagem em relação aos metais ferromagnéticos, pois a sua alta resistividade resulta em baixas perdas de energia (VALENZUELA, 1994).

As ferritas podem ser preparadas por quase todas as técnicas existentes para o estado químico sólido, levando a uma ampla variedade de formas: agregados policristalinos, filmes espessos e finos, cristais finos. Alguns destes métodos têm sido desenvolvidos para preparar ferritas com microestruturas específicas. Um dos mais antigos, o método cerâmico, que envolve as mesmas operações das técnicas clássicas para fabricação de cerâmicas convencionais. Isto explica a origem do termo *cerâmica magnéticas*. Várias técnicas desenvolvidas consistem no aperfeiçoamento de uma ou várias operações básicas de fabricação de cerâmicas (GOLDMAN, 2006; VALENZUELA, 1994; BUCHANAN, 1991).

As técnicas mais utilizadas para a preparação das ferritas são:

- *Cerâmico ou reação em estado sólido*: consiste na mistura mecânica de óxidos e/ou carbonatos do metal que irão formar a ferrita, com auxílio de moinhos (bolas, atrito ou vibratório), com posterior tratamento térmico em elevadas temperaturas (calcinação);
- *Coprecipitação*: a formação da ferrita é baseada na preparação de soluções aquosas de cloretos, nitratos ou sulfatos de ferro, e metais divalentes como Ni, Co, Ba, Mg, Sr, etc., em concentrações requeridas para composição da ferrita, e sua precipitação simultânea na forma de hidróxidos na presença de NaOH;
- *Precursor*: Este método permite a obtenção da ferrita com estequiometria precisa. Envolve a síntese de um composto, o precursor, no qual os reagentes estão presentes na estequiometria desejada. Sob aquecimento, o precursor se decompõe formando a ferrita. E como exemplo de precursores usados são os piridinos  $\text{Me}_3\text{Fe}_6(\text{CH}_3\text{COO})_{17}\text{O}_3\text{OH} \cdot 12\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ , com Me = Mg, Mn, Co e Ni;
- *Sol-Gel*: envolve o preparo de um sol, que é a dispersão das partículas sólidas, a fase dispersa, em um líquido, a dispersão média. O sol é preparado pela mistura de soluções concentradas contendo os cátions de



interesse, com um solvente orgânico como a dispersão média. O sol geralmente é desestabilizado pela adição de água. No final a cerâmica é obtida pela compactação e sinterização do pó em uma temperatura adequada. Por exemplo, a hexaferrita de bário têm sido preparada com propóxidos de Fe e Ba,  $\text{Fe}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  e  $\text{Ba}(\text{OC}_3\text{H}_7)_2$ , usando  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  como solvente para formar o sol (MCCOLM e CLARK, 1998);

- *Spray-drying*: envolve a precipitação de uma solução concentrada de cátion que iram formar a ferrita por evaporação do solvente em alta pressão. A solução é pulverizada em alta pressão em pequenas gotículas, o solvente é evaporado rapidamente por um fluxo ascendente de gás quente. As partículas obtidas são compactadas e calcinadas para produzir a cerâmica, como por exemplo, a ferrita de YIG (MATSUMOTO et al., 1991);
- *Freeze-drying*: neste método as soluções aquosas concentradas também são pulverizadas em pequenas gotículas, em seguida são rapidamente resfriadas dentro de um banho em baixa temperatura, com acetona gelada,  $\text{N}_2$  líquido ou  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  líquido;
- *Combustão*: envolve a reação redox exotérmica entre o nitrato metálico (oxidante) e o combustível (tetraformato de triazina (TFTA –  $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_2$  ou o ácido oxálico de dihidrazina ODH –  $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ ). Neste processo quantidades estequiométricas de nitratos é dissolvido em quantidade mínima de água em um recipiente, em seguida o combustível é adicionado, e o recipiente aquecido a  $350\text{ }^\circ\text{C}$  em um forno mufla;
- *Recristalização vítrea*: envolve síntese de uma fase intermediária vítrea. O vidro é preparado pela fundição dos reagentes ( $\text{BaO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) a uma temperatura entre  $1000\text{-}1300\text{ }^\circ\text{C}$ . Para obter a fase vítrea, o material fundido é prensado entre os blocos de cobre (splat-cooling). As partículas das ferritas são obtidas como pequenos cristais na matriz de vidro por tratamento térmico e são separados por lixiviação e lavagem.

A moagem de alta energia em moinho de bolas é um dos processos que mais tem crescido, sendo uma técnica simples e de custo relativamente baixo. Este método de processamento permite a preparação de sistemas granulares, compostos

amorfo etc., e a obtenção de partículas com tamanhos nanométricos, e, portanto, remete a pesquisa e produção de novos materiais (BIONDO, 2005).

As ferritas são complexas porque combinam duas áreas complexas: microestruturas cerâmicas e fenômeno magnético. Microestruturas cerâmicas, formadas como um resultado de processos físico-químicos tais como sinterização em estado sólido, são afetadas pelo grande número de variáveis interagindo; essencialmente no universo da mecânica quântica de suas propriedades magnéticas que as tornam difícil de serem entendidas, visto que elas são inteiramente diferentes macroscopicamente, da experiência diária (VALENZUELA, 1994).

O rápido crescimento em pesquisas sobre o uso de ferritas para frequências elevadas foi ocasionado pela demanda em telecomunicação e dispositivos eletrônicos. As maiores aplicações das ferritas incluem núcleos magnéticos para indutores e transformadores, os quais são utilizados ferritas espinélicas (uso acima de 200 MHz) e hexagonais (de 200 MHz até 800 MHz), magnetos permanentes (ferrita hexagonal uniaxial), dispositivos de microondas (espinélicas e granadas), dispositivos magnetos-ópticos (granadas) e transdutores eletromecânicos (espinélicas). Em muitas dessas aplicações utiliza-se preferivelmente uma alta resistividade para minimizar as perdas dielétricas, onde os átomos de oxigênio seriam os responsáveis pela alta resistividade da rede do cristal (GOLDMAN, 1991).

As ferritas apresentam algumas propriedades que são muito diferentes de outros metais magnéticos. Uma dessas diferenças é que a ferrita possui indução de saturação menor e alta resistividade, comparado a metais magnéticos como, por exemplo, ligas de níquel-ferro (80%) ou sílica-ferro. Outra diferença de grande importância para ferritas é a dependência com os efeitos microestruturais, tais como contornos de grãos, porosidade e tamanho de grãos (GOLDMAN, 1991).

## **2.2 Ferritas Hexagonais**

As ferritas hexagonais são uma numerosa família de compostos associados com simetria hexagonal e romboédrica. Todas são sintetizadas com exceção da magnetoplumbico, de fórmula aproximada  $\text{PbFe}_{7,5}\text{Mn}_{3,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{O}_{19}$ , que é o único composto natural isomorfo com a ferrita de bário  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (VALENZUELA, 1994; GOLDMAN, 2006).



As ferritas hexagonais são materiais magnéticos cerâmicos, constituídos de ferro, oxigênio e outro metal e são obtidas através da mistura do óxido de ferro com outros óxidos na forma de pós. Estes materiais têm vasta aplicação como ímãs permanentes, sendo utilizados em motores, geradores, transformadores e dispositivos de gravação magnética, e também como absorvedores de radiação eletromagnética, em dispositivos que requerem o controle do nível da radiação eletromagnética, utilizados nos setores de aeronáutica, espacial, telecomunicações e médico. Atualmente em qualquer dispositivo eletroeletrônico que necessite de um ímã permanente, as hexaferritas de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) encontram aplicação, devido à sua alta coercividade e baixo custo de produção, aplicabilidade em altas frequências, resistência ao calor e à corrosão (WANG et al., 2001; LI et al., 2000; HAIJUN et al., 2002; CABRAL et al., 2004).

A hexaferrita tipo M tem sido extensamente estudada como um material para ímãs permanentes e dispositivos magnéticos de alta densidade em microondas em meios de gravação (MARSHALL e SOKOLOFF, 1990; SANKARANARAYANAN et al., 1993; SURIG et al., 1994; PULLAR et al., 1997; JACOBO et al., 1997; SHI et al., 2000; KOLEVA et al., 2000;).

As hexaferritas são classificadas em cinco tipos dependendo da sua fórmula e estrutura química. Estas incluem os tipos M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ), W ( $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ ), X ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$ ), Y ( $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ ), e Z ( $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ ) (BUCHANAN, 1991; VALENZUELA, 1994; GOLDMAN, 2006).

A estrutura cristalina e magnética dos diferentes tipos das hexaferrites são muito complexas. Na Figura 1 são mostradas para as hexaferritas tipo M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ).

Na Figura 1a os poliedros com os Fe (1), Fe (4) e Fe (5) correspondem aos sítios octaédricos (2a, 4f<sub>2</sub> e 12k), com Fe (3) corresponde ao sítio tetraédrico (4f<sub>1</sub>) e com Fe (2) corresponde ao sítio bipirâmide trigonal (2b).



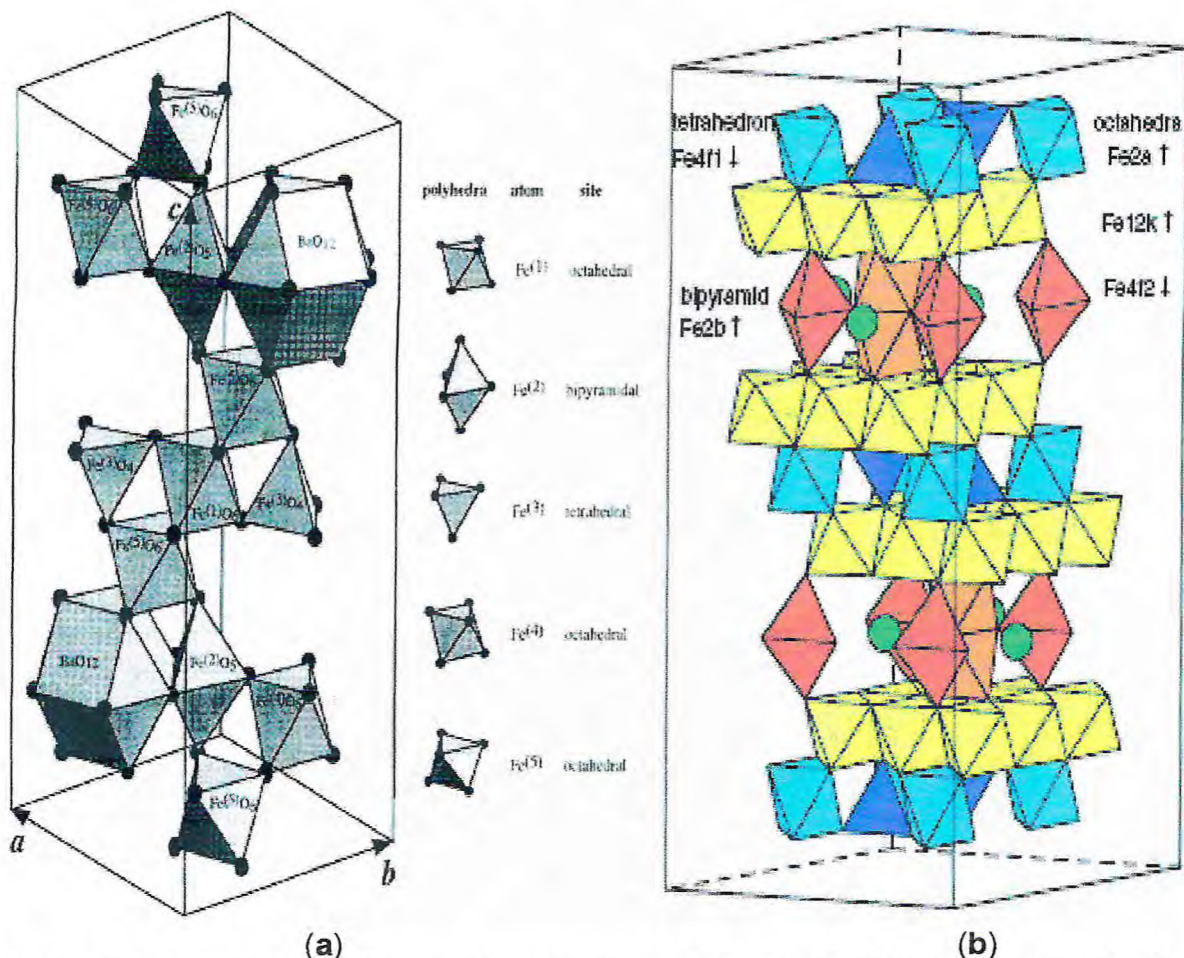


Figura 1: Estrutura cristalina das hexaferritas (a)  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Kreisel et al., 1998) e (b)  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Novák et al., 2005)

Na Figura 1b a camada mais alta consiste dos sítios octaédrico 2a (azul claro) e tetraédrico  $4f_1$  (azul escuro), a segunda camada consiste do sítio octaédrico 12k, a terceira camada consiste do sítio octaédrico  $4f_2$  (vermelho) e do sítio bipirâmide trigonal 2b (marrom). As setas junto aos sítios indicam a orientação do spin nos respectivos sítios, as esferas verdes correspondem aos átomos de Sr

A célula unitária da estrutura M ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) contém duas fórmulas unitárias, e inclui os blocos unitários  $\text{RSR}^*\text{S}^*$ , onde o asterisco indica uma rotação de  $180^\circ$  com relação ao eixo-c (Figura 2). Os parâmetros de célula são  $a = b = 5,892 \text{ \AA}$  e  $c = 23,183 \text{ \AA}$  (OBRADORS et al., 1985). O bloco RS neste caso é formado pelo grupo  $(\text{BaFe}_6\text{O}_{11})^{2-}$ ; o bloco S é formado por  $(\text{Fe}_6\text{O}_8)^{2+}$  e não tem cátions metálicos. O arranjo de empacotamento dos oxigênios tem simetria cúbica na unidade S e simetria hexagonal no bloco R. O eixo espinélico (111) coincide com o eixo hexagonal. O grupo espacial cristalográfico da estrutura M é  $\text{P6}_3/\text{mmc}$ .



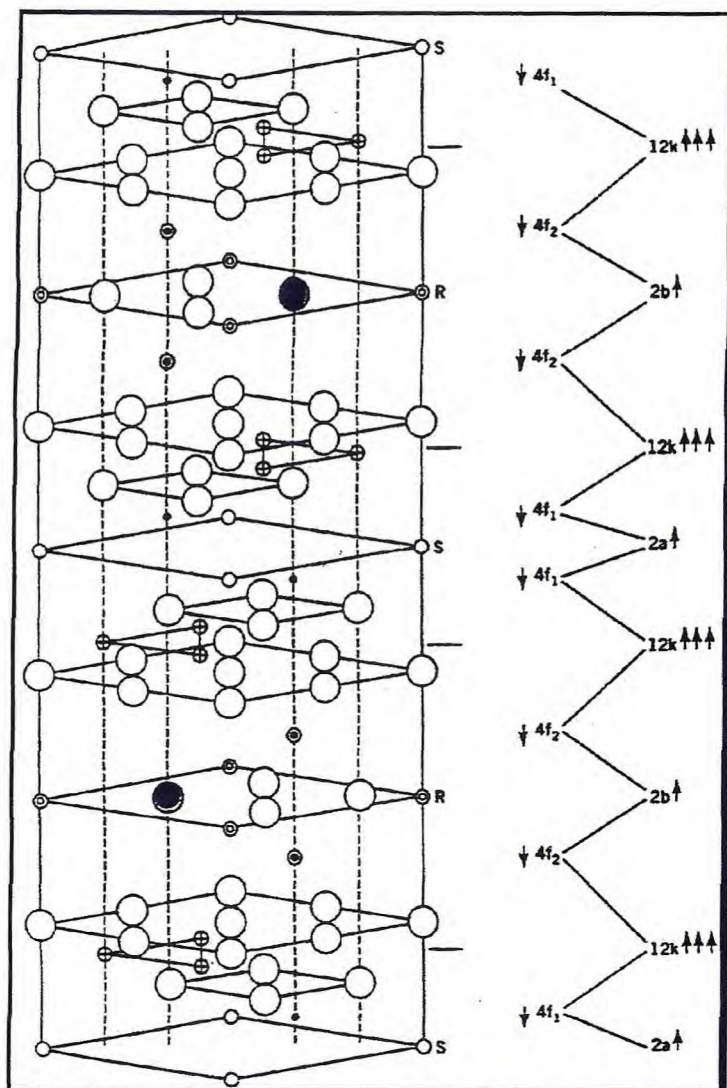


Figura 2: Célula unitária das hexaferritas  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Valenzuela, 1994) e  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (Fang et al., 2003), onde:  $\circ = \text{O}^{2-}$ ;  $\bullet = \text{Ba}^{2+}$  e  $\text{Sr}^{2+}$ ;  $\text{Fe}^{3+}$  ( $\oplus = 12\text{ k}$ ;  $\odot = 4f_2$ ;  $\circ = 4f_1$ ;  $\odot = 2b$ ;  $\bullet = 2a$ );

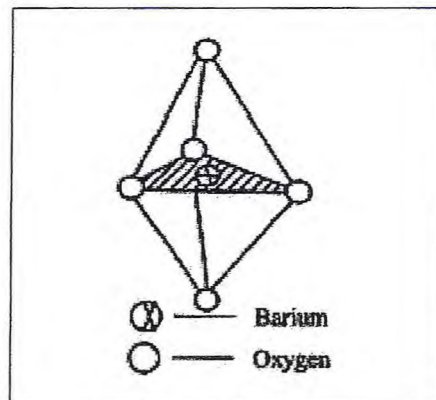
As setas mostradas à direita na Figura 2 representam a direção da polarização do spin na estrutura magnética das hexaferritas sugerida por Gorter (1957) citado por Fang et al. (2003). Segundo Gorter as hexaferritas de  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ,  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\text{PbFe}_{12}\text{O}_{19}$  são materiais ferrimagnéticos que possuem essa ordenação magnética.

Na estrutura M os íons de  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam cinco diferentes sítios cristalográficos. Três sítios do  $\text{Fe}^{3+}$  são octaédricos (12k, 4f<sub>2</sub>, 2a), um tetraédrico (4f<sub>1</sub>) e um bipirâmide trigonal (2b) (ver Tabela 1).

Tabela 1: As cinco subredes do cátion ( $\text{Fe}^{3+}$ ) na hexaferrita tipo M

Subredes	Nº de sítios	simetria	Blocos
<i>k</i>	12	Octaédrico	R,S
<i>f<sub>2</sub></i>	4	Octaédrico	R
<i>a</i>	2	Octaédrico	S
<i>f<sub>1</sub></i>	4	Tetraédrico	S
<i>b</i>	2	Bipirâmide trigonal	R

Os sítios 12*k* são compartilhados pelas unidades R e S. Os 4*f<sub>2</sub>* estão no bloco R, junto ao cátion  $\text{Ba}^{2+}$  formando um grupo ( $\text{Fe}_2\text{O}_9$ ) com dois octaedros ligados a uma face. Os sítios 2*a* são encontrados no bloco S. Os sítios 4*f<sub>1</sub>* também são encontrados no bloco S. No sítio 2*b* com simetria de bipirâmide trigonal raramente se encontra óxido férrico. Eles são formados por dois tetraédricos ligados a uma face, ocupado somente por um cátion (Figura 3). Estudos de difração de raios-x mostram que estes íons de ferro não estão no centro da bipirâmide trigonal, mas a uma distância de 0,17Å para cada lado do centro (OBRADORS et al., 1985).

Figura 3: Sítio bipirâmide trigonal (2*b*) em R

Várias substituições podem ser feitas nas ferritas hexagonais para melhorar suas propriedades magnéticas intrínsecas, em muitos casos os íons de  $\text{Ba}^{2+}$  podem ser parcialmente ou completamente substituídos pelos íons Ca, Sr ou Pb que tem aproximadamente o mesmo raio iônico ou por íons trivalentes, tais como  $\text{La}^{+3}$ . No último caso, uma quantidade equivalente de íon férrico é reduzido a íons ferrosos para preservar a neutralidade elétrica (SMIT e WIJN, 1959). É possível também nessa estrutura cristalina substituir os íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelos íons trivalentes de  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{In}^{3+}$ ,  $\text{Sc}^{3+}$  ou por uma quantidade equivalente da combinação de íons divalentes e tetravalentes tais como  $\text{Co}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  em  $\text{BaCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  ou  $\text{Mn}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$  em



$BaMn_xTi_xFe_{12-2x}O_{19}$  (KOOLS, 1991, SMIT e WIJN, 1959; ALBANESE et al., 1980; TURILLI et al., 1986). A substituição de Ba por Sr em ferritas tipo M ( $MFe_{12}O_{19}$ ) é importante tecnologicamente; como  $Sr^{2+}$  é menor do que  $Ba^{+2}$ , os íons magnéticos estão mais próximo e estabelecem interações mais fortes.

A substituição parcial dos íons de  $Sr^{2+}$  ou  $Fe^{3+}$ , ou ambos pode propiciar melhorias significante nas propriedades magnéticas intrínsecas das ferritas tipo M (LECHEVALLIER e LE BRETON, 2005; LECHEVALLIER et al., 2004).

Por causa do aumento no interesse pelas nanopartículas do material tipo M, as hexaferritas de bário passaram a ser usadas recentemente na forma nanoestrutural, como um material de alta densidade, obtido por moagem de alta energia. A moagem de alta energia produz nanoestruturas devido à atuação das forças de impacto e cisalhamento no pó, que resultam na redução do tamanho da partícula. Isto torna o método muito eficiente por causa da sua simplicidade e aplicabilidade para todas as classes de materiais (CABRAL et al., 2004).

## **2.3 Caracterização dos Materiais**

### **2.3.1 Propriedades elétricas nos sólidos**

A condutividade elétrica de um material depende do número de condutores ou transportadores de cargas por unidade de volume ( $n$ ), da carga ( $q$ ) de cada condutor e da sua mobilidade ( $m$ ):

$$\sigma = n q m \quad (1)$$

Tanto o número de condutores ( $n$ ) como a sua mobilidade ( $m$ ) depende da temperatura. Os condutores ou transportadores de cargas podem ser ânions, cátions, elétrons e vazios eletrônicos. A condução iônica é de importância secundária nos sólidos em temperaturas moderadas e baixas e tem alguma importância em altas temperaturas. A condução iônica desempenha um papel importante nos líquidos (PADILHA, 2000).

Os principais transportadores de carga nos sólidos são os elétrons. Em um átomo isolado, os elétrons ocupam determinados níveis e subníveis de energia. Em um cristal contendo muitos milhões de átomos, os níveis de energia superpõem-se e são substituídos por bandas densamente preenchidas, como pode ser visto na Figura 4.

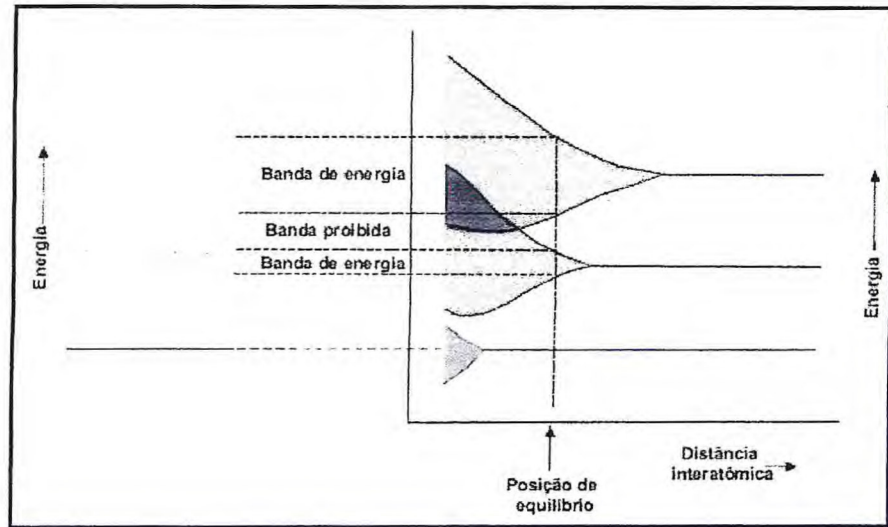


Figura 4: Origem das bandas de energia devido à aproximação dos átomos (Padilha, 2000)

A aplicação de campo elétrico em um sólido acelera os elétrons livres existentes. Esses elétrons perdem ou diminuem energia cinética nas colisões com os átomos da rede. A corrente resultante deste processo é proporcional à velocidade média dos elétrons que é determinada pela intensidade do campo elétrico aplicado e pela frequência de colisões. Apenas os elétrons, cuja energia corresponde à energia do “nível de Fermi” podem ser acelerados, ao contrário daqueles que preenchem totalmente os subníveis das bandas de energia e estão afastados do nível de Fermi e assim, são “proibidos” de acelerarem (mudarem de estado ou bandas de energia) pelo princípio de exclusão de Pauli (PADILHA, 2000; ROSE et al. ,1980).

A Figura 5 mostra os quatro tipos característicos de estrutura de bandas de energia. Nela podem ser observadas as bandas de valência, proibida e de condução. Em uma determinada banda de energia, semipreenchida e a 0 K, o “nível de Fermi” ( $E_F$ ) corresponde ao mais alto nível de energia preenchido pelos elétrons da banda de condução (PADILHA, 2000; ROSE et al. ,1980). Os níveis vazios na banda estão disponíveis aos elétrons que facilmente mudam de níveis, caracterizando o processo de condução.



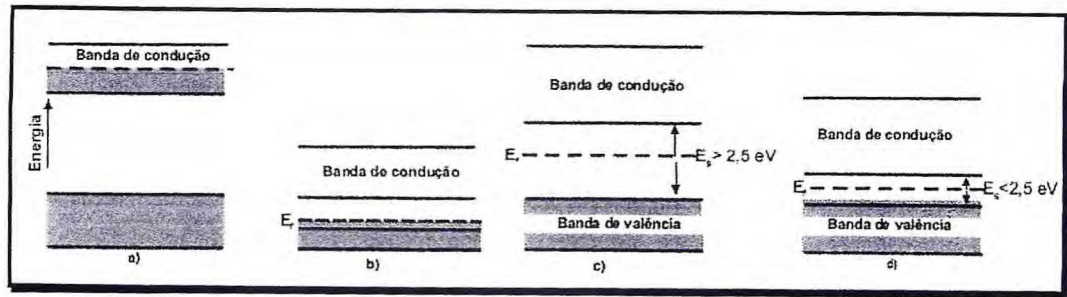


Figura 5: Principais tipos de estruturas de bandas de energia em sólidos a  $0\text{ K}$ . a) condutor metálico com a banda de condução parcialmente ocupada; b) condutor metálico com superposição da banda de valência (totalmente preenchida) com a banda de condução vazia; c) isolante; d) semicondutor (Padilha, 2000)

Na Figura 5, **a** é típica de um metal monovalente como o cobre, enquanto **b** é típica de um metal bivalente, como o magnésio. Em **c** e **d** pode-se observar a presença de uma banda proibida, cuja largura ( $E_g$ : bandas gaps de energia) é muito maior para um isolante do que para um semicondutor.

Os elétrons estão distribuídos em bandas de energia, separadas por regiões chamadas de “gaps” de energia ou regiões proibidas, para as quais não existe nenhum orbital de elétrons (PADILHA, 2000; ROSE et al. , 1980; GOMES, 2003).

Os metais apresentam alta condutividade elétrica porque suas bandas de energia só são parcialmente preenchidas. Como existem estados de energia vazios adjacentes aos estados ocupados, a aplicação de um campo elétrico acelera facilmente os elétrons produzindo corrente elétrica. Além disto, a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução é relativamente fácil nos metais. Qualquer fato que dificulte o movimento dos elétrons, reduz a condutividade elétrica. Por exemplo, a vibração térmica (aumento da temperatura), átomos do soluto e defeitos cristalinos aumentam a resistividade elétrica dos metais (PADILHA, 2000).

Os materiais semicondutores apresentam banda de valência preenchida e banda de condução vazia. Como a largura da banda proibida é relativamente pequena, ela pode ser suplantada com alguma facilidade e elétrons podem ser promovidos para a banda de condução, por exemplo, por ativação térmica e por adição de pequenas quantidades de soluto (dopantes) (PADILHA, 2000).

Um cristal comporta-se como um isolante se a sua banda de energia permitida estiver completamente preenchida ou vazia, assim nenhum elétron pode mover-se sob a ação de um campo elétrico: caracteriza-se como um condutor, o cristal que tem uma ou mais bandas de energia parcialmente preenchidas (Figura 5).

A estrutura de bandas de energia de um cristal semiconductor é semelhante à estrutura de um cristal isolante. A principal diferença encontra-se no "gap" ou região proibida de energia  $E_g$ , entre a banda completamente menor para o cristal semiconductor. Dessa forma há possibilidade real de que uma agitação térmica, temperaturas a partir do ambiente, poderá causar transferências de elétrons da banda de valência para a banda de condução, como pode visto na Figura 6 (GOMES, 2003).

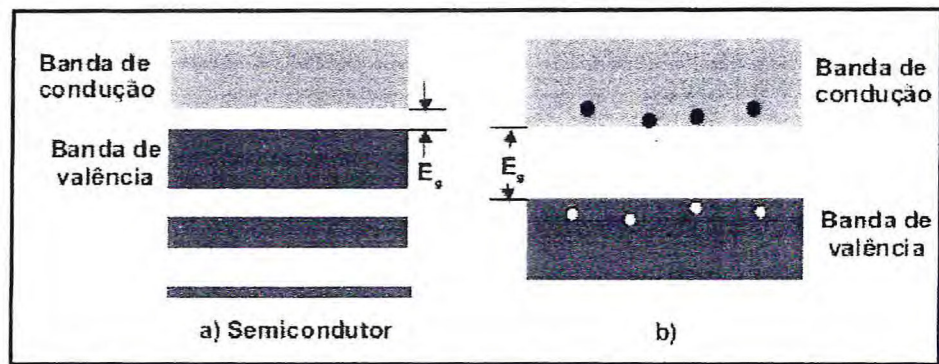


Figura 6: (a) Perfil de banda gap de um cristal semiconductor; b) Ilustração indicando que uma agitação térmica tenha causado o salto de alguns elétrons da banda de valência para a banda de condução, deixando um número igual de buracos na banda de valência. (Gomes, 2003).

O estudo das propriedades elétricas em sólidos pode ser focalizado em duas características relevantes nessas propriedades que são: a dissipação de energia e o armazenamento de energia. A dissipação (ou perda de energia) é uma resultante do movimento de cargas chamada condução, ou seja, corresponde à conversão de energia elétrica em térmica (efeito Joule) através da transferência de momento entre os portadores durante as colisões das cargas em movimento. O armazenamento de energia corresponde à energia que é armazenada nas cargas a partir de uma posição de equilíbrio, uma força restaurada em sentido contrário traz as cargas para as suas posições iniciais. Este processo corresponde à polarização dielétrica



que, normalizado, é chamado de permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) (ASCHROFY e MERMIN, 1976; KITTEL, 1986; WERT e THOMSON, 1964).

### 2.3.1.1 Definição dos parâmetros dielétricos

Uma propriedade fundamental de todos os dielétricos é a polarização de suas partículas elementares, quando sujeitas à ação de um campo elétrico. Define-se por polarização um deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativas na direção do campo elétrico externo aplicado (SCHIMDT, 1979).

Baseado na grandeza da permissividade dielétrica é possível prever o comportamento de um material quanto a sua polarização. O mesmo é válido quanto para as perdas dielétricas (medida da energia dissipada pelo dielétrico), caso em que a polarização existente em um isolante traz consigo uma elevação de temperatura do mesmo, devido à transformação de orientação dos dipolos em calor.

Os capacitores cerâmicos tais como vidros, porcelanas, óxidos e nitretos são pertencentes à classe dos materiais conhecidos como dielétricos lineares. Nestes, o deslocamento elétrico ( $D$ ) aumenta proporcionalmente com o vetor campo elétrico ( $E$ ) (BUCHANAN, 1991; KINGERY et al., 1976). A constante de proporcionalidade é definida como permissividade dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ). Essa relação pode ser dada como:

$$D = \epsilon_o E_a = \epsilon_o \epsilon_r E \quad (2)$$

onde  $E_a$  é o campo aplicado e  $\epsilon_o$  a permissividade (constante dielétrica) do vácuo =  $8,85 \times 10^{-12}$  F/m.

O deslocamento elétrico descreve até que ponto o campo elétrico pode ser alterado pela presença do dielétrico. A constante dielétrica, por definição, é a medida da capacidade do material para armazenar carga em relação ao vácuo, logo é uma propriedade intrínseca de cada material (BUCHANAN, 1991).

A partir da equação 2 e da célula capacitiva ilustrada na Figura 7, expressões da constante dielétrica relativa ( $\epsilon_r$ ), carga total  $Q$  (Coulomb) e capacitância  $C$  (Farad) podem ser desenvolvidos como se segue:

$$\epsilon_r = \frac{D}{\epsilon_o} = \frac{Q/A}{\epsilon_o V/d} \quad (3)$$

Portanto,

$$Q = \varepsilon_0 \varepsilon_r' \frac{A}{d} V = CV \quad (4)$$

Onde

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r' \frac{A}{d} \quad (5)$$

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \quad (6)$$

e

$$\varepsilon_r' = \frac{C}{C_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (7)$$

Nas equações acima,  $A$  representa a área do dielétrico,  $d$  sua espessura,  $C_0$  e  $C$  são a capacitância no vácuo e no dielétrico, respectivamente,  $V$  é a voltagem impressa através do dielétrico e  $\varepsilon$  a permissividade do material (F/m).

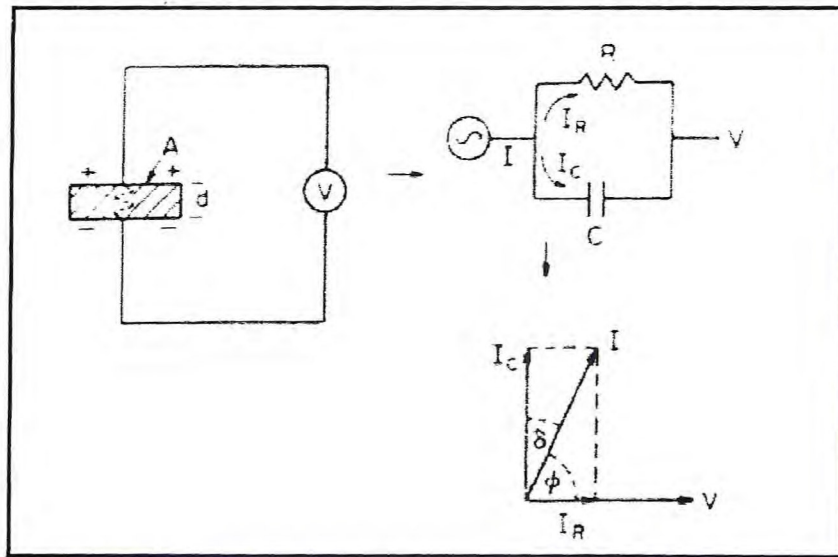


Figura 7: Diagrama do circuito equivalente

Para o caso de  $V$  ser senoidal, a equação 4 pode ser escrita como:

$$Q = CV_0 e^{i\omega t} \quad (8)$$

Portanto,

$$I = \frac{dQ}{dt} = i\omega CV = i\omega C_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r' V \quad (9)$$

onde  $\omega = 2\pi f$  ( $f$  = frequência) e  $I$  representam o fluxo de corrente na descarga do capacitor em um tempo  $t$ . Contudo, para um dielétrico real a corrente  $I$  possui



componentes de vetor  $I_C$  e  $I_R$ . Como está ilustrado na Figura 7 para as condições de uma perda dielétrica, representada pelo circuito análogo a uma resistência em paralelo com um capacitor. O vetor  $I_C$  representa uma corrente capacitiva proporcional ao armazenamento de carga no capacitor. A mesma é dependente da frequência e conduz a voltagem a  $90^\circ$ . A corrente  $I_R$  é uma corrente de condução, em campo alternado, em fase com a voltagem  $V$ , que representa a perda de energia ou energia dissipada no dielétrico. Esta condição pode ser representada pela constante dielétrica ou permissividade complexa, para lidar com a corrente de perda, como segue:

$$I = i\omega C_o \varepsilon_o (\varepsilon_r' - i\varepsilon_r'')V \quad (10a)$$

$$I = i\omega C_o \varepsilon_o \varepsilon_r' V + \omega C_o \varepsilon_o \varepsilon_r'' V \quad (10b)$$

$$I = I_C + I_R \quad (10c)$$

Da magnitude dessas correntes, o fator de dissipação ou tangente de perda ( $\text{tg } \delta_E$ ) pode ser definido como:

$$\text{tg } \delta_E = \frac{|I_R|}{|I_C|} = \frac{\omega C_o \varepsilon_o \varepsilon_r'' V}{\omega C_o \varepsilon_o \varepsilon_r' V} = \frac{\varepsilon_r''}{\varepsilon_r'} \quad (11)$$

A relação desse vetor, apresentado na Figura 7, mostra a fase do ângulo  $\phi$  como  $90 - \delta$  e a tangente de perda,  $\delta_E$ , representa o desvio da idealidade.

O produto da frequência angular ( $\omega$ ) pelo fator de perda relativo ( $\varepsilon_r''$ ) é igual à condutividade elétrica ( $\Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ ) em campo elétrico alternado:

$$\sigma = \omega \varepsilon_r'' = \omega \varepsilon_o \varepsilon_r' \text{tg } \delta_E \quad (12)$$

Essa condutividade elétrica é somada a todos os efeitos dissipativos e pode ser representada, na realidade, como uma condutividade ôhmica causada pela migração dos transportadores de carga. Os mesmos são referentes à energia de perda, que está associada à dependência da frequência (dispersão) de  $\varepsilon'$ , como no caso do atrito que acompanha a orientação dos dipolos (VON HIPPEL, 1995).

### 2.3.2 Espectroscopia de impedância

As medidas de impedância são rotineiramente usadas para caracterizar o comportamento dielétrico de materiais e é uma ferramenta essencial para descrever a condutividade elétrica de materiais iônicos, eletrônicos ou misturas de materiais cerâmicos. Através da análise de impedância, é possível resolver as contribuições e a influência referente a polarização e/ou dos diferentes fenômenos da condução elétrica que acontece na amostra em estudo. A resposta da amostra normalmente é expressa como comportamentos capacitivos e resistivos atribuídos predominantemente ao tamanho e contornos de grão ou aos defeitos presentes na interface amostra-eletrodo (MACDONALD, 1987).

A resposta de impedância de um material em campo alternado (AC) pode ser modelada por várias células paralelas de circuito R-C (resistência R e capacitância C), onde cada célula representa a contribuição da resposta global de um fenômeno possivelmente presente.

A impedância (Z) associada com uma célula R-C é dada por:

$$Z = Z_R - jZ_X = \frac{R}{1 + jRC\omega} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - j \frac{R(RC\omega)}{1 + (RC\omega)^2} \quad (13)$$

Resultando na relação  $Z_X^2 + (Z_R - R/2)^2 = (R/2)^2$ , que é a equação de círculo.

Semelhantemente, usando o módulo elétrico  $M = j\omega C_o Z$ , obtêm-se:

$$M = M_R + jM_X = \frac{-RC_o\omega(RC\omega)}{1 + (RC\omega)^2} + j \frac{RC_o\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (14)$$

que também leva a equação de um círculo  $M_X^2 + (M_R - C_o/2C)^2 = (C_o/2C)^2$ , onde  $C_o$  é capacitância da célula no vácuo (MACDONALD, 1987).

Os dados elétricos são apresentados rotineiramente sob formas que permitem a obtenção de informações úteis das amostras em estudo tais como a impedância complexa ( $Z_R$  versus  $Z_X$ ) ou espectros de perda ( $\epsilon$ , M, Z versus a frequência). Estas estão inter-relacionadas pelas equações:

$$M = j\omega C_o Z \quad (15)$$

$$\epsilon' = \frac{I}{M} = \epsilon_R + j\epsilon_X \quad (16)$$



$$Y = \frac{I}{Z} = j\omega C_o \varepsilon \quad (17)$$

$$\sigma = Y_R \frac{t}{A} \quad (18)$$

onde t e A são espessura e área da amostra, respectivamente.

No ajuste dos dados experimentais, as amostras podem ser representadas por circuito equivalentes que combinam resistores e capacitores, e indutores em alguns casos. A partir dos valores dos parâmetros determinados para R e C, são calculadas a resistividade, a condutividade e a permissividade relativa do material.

Os modelos de análise que utilizam circuitos equivalentes possuem grande aplicabilidade em diversos tipos de sistemas, e em particular em cerâmicas, onde é possível associar blocos de circuitos às contribuições de grão e contorno de grão, separadamente. As relaxações dielétricas de grão e contornos de grão obedecem ao mesmo formalismo matemático de um sistema composto por elementos RC paralelos ligados entre si em série. A impedância de cada bloco RC é dada pela equação 12 (MACDONALD, 1987).

Os processos de polarização ocorrem em cerâmicas para as quais não se pode utilizar o movimento harmônico forçado para aproximar o movimento de suas partículas. A aplicação de um campo elétrico alternado causa uma dispersão dos íons ao longo do material e uma redistribuição de carga espacial difusa do material. Esse processo leva um tempo considerável para a nova distribuição de carga estabelecer-se após a aplicação do campo. Esse tempo é chamado *tempo de relaxação* (SANTOS, 2009).

### 2.3.3 Propriedades magnéticas nos sólidos

Vários parâmetros podem ser usados para descrever as propriedades magnéticas dos sólidos. Um desses é a taxa da permeabilidade no material pela permeabilidade no vácuo, ou

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (19)$$

onde  $\mu_r$  é chamada de permeabilidade relativa. A permeabilidade de um material é a medida do quanto o material pode ser magnetizado, ou a facilidade com o que um

campo B pode ser induzido na presença de um campo externo (H) (CALLISTER, 1991).

Outra determinação de campo, chamada de magnetização do sólido (M), é definida pela expressão:

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (20)$$

Na presença de um campo H, os momentos magnéticos dentro do material tornam-se alinhados ao campo e isto é reforçado pelos seus campos magnéticos; o termo  $\mu_0 M$  na equação 20 mede esta contribuição (CALLISTER, 1991).

A magnitude de M é proporcional ao campo aplicado como mostra a equação abaixo:

$$M = \chi_m H \quad (21)$$

e  $\chi_m$  é a susceptibilidade magnética, onde  $\chi_m = \mu_r - 1$ .

Existem análogos magnéticos para cada um dos parâmetros do campo elétrico comentado anteriormente (ver item 2.3.1.1). Os campos B (indução magnética ou densidade do fluxo magnético) e H (força do campo magnético) são, respectivamente, análogos ao deslocamento elétrico (D) e ao campo elétrico (E), enquanto que a permeabilidade  $\mu$  está para o  $\epsilon$ . A magnetização (M) e a polarização (P) também são grandezas vetoriais correlatas (MOULSON e HERBERTH, 2003; CALLISTER, 1991; VON HIPPEL, 1995).

A energia pode ser dissipada dentro do material por vários mecanismos e, analogamente ao caso dielétrico, todo comportamento pode ser descrito com a ajuda da permeabilidade relativa complexa  $\mu_r^* = \mu_r' - j\mu_r''$ , onde  $\mu_r'$  e  $\mu_r''$  são a parte real e imaginária de  $\mu^*$ , respectivamente (MOULSON e HERBERTH, 2003). A tangente de perda magnética ( $\text{tg } \delta_M$ ) do material pode ser expressa pela equação 22 descrita abaixo:

$$\text{tg } \delta_M = \frac{\mu_r''}{\mu_r'} \quad (22)$$



### 2.3.3.1 Classificação dos materiais magnéticos

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são comumente classificados em:

- Diamagnéticos:  $\chi_m$  é pequena e negativa
- Paramagnéticos:  $\chi_m$  é pequena e positiva
- Ferromagnéticos:  $\chi_m$  é grande e positiva
- Ferrimagnéticos:  $\chi_m$  é grande e positiva
- Antiferromagnéticos:  $\chi_m$  é pequena e positiva

Os materiais ferromagnéticos assim como ferrimagnéticos são classificados como moles ou duros com base nas suas características de histerese (VALENZUELA, 1994; CALLISTER, 1991). O fenômeno da histerese magnética é definido como o atraso causado na variação da indução magnética (B), devido a variação no campo magnético (H).

A Figura 8 mostra a curva de histerese característica da magnetização dos materiais ferrimagnéticos pela aplicação de um campo externo. Nesta curva, os momentos dipolos alinham-se com o campo aplicado à medida que a intensidade aumenta. Quando o alinhamento é máximo, o material atinge a magnetização máxima, conhecida como *magnetização de saturação* ( $M_s$ ). Reduzindo-se o campo aplicado a zero, o material mantém uma magnetização residual, que é conhecida como *magnetização remanescente* ( $M_r$ ). Invertendo-se o campo, a magnetização se reduz a zero e a seguir é invertida até atingir novamente a saturação. O campo necessário para anular a magnetização é conhecido como *campo coercitivo* ( $H_c$ ) (MOULSON e HERBERTH, 2003; BUCHANAN, 1991).

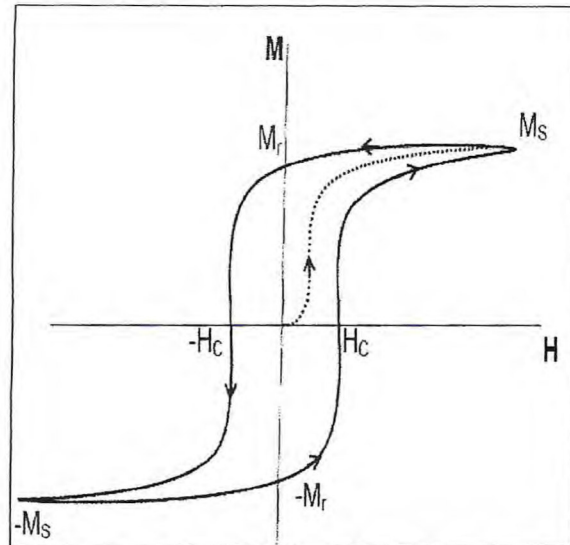


Figura 8: Curva de histerese para um material ferrimagnético, magnetização (M) versus campo aplicado (H)

#### 2.3.3.1.1 Materiais magnéticos moles

O tamanho e forma da curva de histerese para materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos é considerado uma característica importante. A área dentro da curva representa a perda da energia magnética por unidade de volume do material pelo ciclo de magnetização e desmagnetização. Esta perda de energia é manifestada como calor gerado dentro da espécie magnética e é capaz de elevar sua temperatura (CALLISTER, 1991).

Os materiais magnéticos moles são usados em dispositivos submetidos a campos magnéticos alternados, e nos quais a perda de energia deve ser baixa como, por exemplo, núcleo de transformadores. Por esta razão a área relativa dentro da curva de histerese deve ser pequena, como representada na Figura 9. Conseqüentemente, um material magnético mole deve ter alta permeabilidade inicial e uma coercividade baixa (MARQUES et al., 2003; SINNECKER, 2000; CALLISTER, 1991). Um material que possui essas propriedades pode atingir magnetização de saturação com aplicação de um campo magnético relativamente baixo (isto é, magnetiza-se e desmagnetiza-se facilmente) e ainda terá baixa perda de energia de histerese.



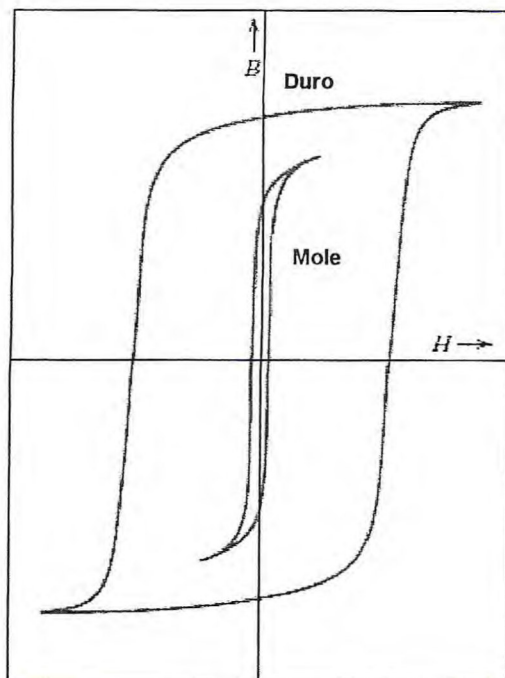


Figura 9: Esquema das curvas de histerese para materiais magnéticos moles e duros (Callister, 1991)

#### 2.3.3.1.2 Materiais magnéticos duros

Os materiais magnéticos duros são usados como magnetos permanentes, que deve ter uma alta resistência à desmagnetização. Em termos do comportamento da histerese, o material magnético duro tem uma elevada remanescência, coercividade e densidade de fluxo de saturação, bem como permeabilidade inicial baixa, e altas perdas de energia de histerese. A histerese típica deste material é mostrada na Figura 10. As duas características mais importantes em relação às aplicações para estes materiais são a coercividade e o “produto de energia”, designado como  $(BH)_{\max}$ . O  $(BH)_{\max}$  corresponde à área de maior retângulo B-H que pode ser construída dentro do segundo quadrante da curva de histerese (Figura 10). O valor  $(BH)_{\max}$  representa a energia necessária para desmagnetizar o magneto permanente; assim, quanto maior o  $(BH)_{\max}$  mais duro é o material em termos de suas características magnéticas (CALLISTER, 1991).

Novamente, o comportamento da curva de histerese está relacionado à facilidade com que os contornos dos domínios se movem; impedindo-se o movimento da parede do domínio, a coercividade e a suscetibilidade são aumentadas, tal que um grande campo externo é requerido para a desmagnetização. Além disso, estas características estão inter-relacionadas à

microestrutura do material (MARQUES et al., 2003; SINNECKER, 2000; CALLISTER, 1991).

Segundo Callister (1991) definem-se como domínios magnéticos regiões do material ferromagnético ou ferrimagnético em que todos os momentos atômicos ou iônicos estão alinhados na mesma direção. Domínios adjacentes estão separados por contornos de domínio ou paredes, na qual a direção da magnetização muda gradualmente.

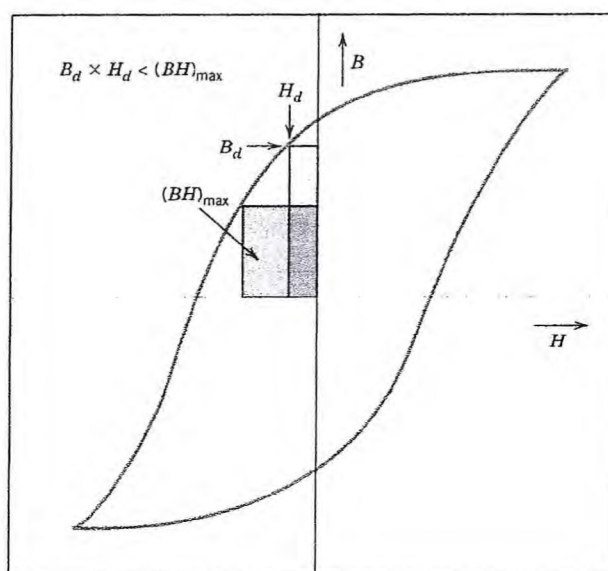


Figura 10: Esquema da curva de magnetização que mostra a histerese.

Na Figura 10, dentro do segundo quadrante são retratadas as duas energias do produto retangular B-H; a área do retângulo marcada  $(BH)_{\max}$  é a maior possível, a qual é maior do que área definida pelo  $B_d-H_d$  (CALLISTER, 1991).

## 2.4 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é a técnica que envolve emissão e absorção ressonante de raios gama ( $\gamma$ ) pelos núcleos de diversos elementos da tabela periódica. A espectroscopia Mössbauer fornece uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada (BLAND, 2002; KUZMANN et al., 2003; FILOT, 2007).

Essencialmente, o processo ressonante consiste na emissão de radiação gama por um núcleo excitado e na absorção dessa radiação por outro núcleo idêntico, sem perda de energia pelo recuo dos núcleos, se o emissor ou o absorvedor estiverem incorporados a uma matriz sólida. Para compensar eventuais



diferenças de energias ou desdobramentos das linhas devido às interações quadrupolares ou magnéticas dos núcleos, o emissor é colocado em movimento oscilatório longitudinal para que a radiação gama seja emitida com um intervalo de energia modulado através do efeito Doppler (BLAND, 2002; KUZMANN et al., 2003; FILOT, 2007).

Campos elétricos e magnéticos que se originam nos elétrons e cargas das vizinhanças mais próximas do núcleo ou do próprio átomo produzem perturbações nos níveis nucleares chamadas de interações hiperfinas nucleares (MÖSSBAUER, 2000; OLIVEIRA e GUIMARÃES, 2000; KUZMANN et al., 2003; FILOT, 2007).

Como a absorção ressonante nuclear é muito sensível a qualquer variação da energia dos níveis nucleares, a espectroscopia Mössbauer permite a análise da vizinhança eletrônica do núcleo, através das principais interações hiperfinas, que são:

- *Deslocamento Isomérico ( $\delta$ )*: originado pela interação monopolar entre prótons e elétrons (principalmente elétrons s) dentro do campo nuclear. Parâmetro relacionado com o estado de oxidação ou valência dos átomos que compõe a amostra;
- *Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ )*: originado pela interação elétrica quadrupolar entre o momento quadrupolo do núcleo e um campo elétrico não homogêneo no núcleo. Parâmetro relacionado com o potencial eletrostático local dos átomos;
- *Campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ )*: originado pela interação magnética de dipolo entre o momento de dipolo magnético nuclear e um campo magnético no núcleo. Parâmetro relacionado com os momentos magnéticos dos átomos envolvidos na ressonância.

## **2.5 Refinamento pelo Método de Rietveld**

O método de Rietveld pode ser aplicado na análise quantitativa de fases, ajuste de parâmetros de célula e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, distribuição de cátions incorporação de átomos e formação de vacâncias, posições atômicas e posições de ocupação (YOUNG, 1996; BISH e HOWARD, 1988; LUTTEROTTI e SCARDI, 1990; NORD, 1984; CERNY; 1995).

O método de Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e o padrão observado. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições dos picos, as posições atômicas e parâmetros térmicos para definição das intensidades, uma função analítica variando com o ângulo de Bragg para descrever a forma e largura dos picos, e a intensidade da radiação de fundo. Este padrão calculado é então comparado ao padrão observado, ponto por ponto e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados (FANCIO, 1999).

A principal vantagem deste método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos permite também a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios-X (FANCIO, 1999).

O método permite a definição das posições e intensidades das reflexões de Bragg, de modo que, mesmo havendo sobreposição dos picos, as intensidades das reflexões de cada fase podem ser avaliadas com boa precisão. A utilização de todo o padrão de difração possibilita uma maior precisão nos resultados da análise quantitativa, quando comparado aos métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas (FANCIO, 1999).

Para poder aplicar este método é necessário conhecer a estrutura das fases componentes da mistura com um bom grau de aproximação e possuir dados difratométricos de boa qualidade. O método de mínimos quadrados é utilizado para o refinamento de parâmetros de cela unitária e vários outros processos que envolvem muitas variáveis (GOBBO, 2003; PRINCE, 1996). A quantidade minimizada no refinamento é a função residual  $S_Y$  dada por:

$$S_Y = \sum_i W_i (Y_{io} - Y_{ic})^2 \quad (23)$$

Onde,

$W_i$  = o peso de cada intensidade dado por  $W_i = 1/Y_i$ ,

$Y_{io}$  = intensidade observada no  $i$ -ésimo passo,

$Y_{ic}$  = intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo.



O melhor ajuste será conseguido através dos mínimos quadrados para todos os  $Y_i$  simultaneamente.

O padrão difratométrico de um material cristalino pode ser entendido como um conjunto de picos, reflexões individuais, cada um com: altura, posição e área de integração do pico proporcional à intensidade de Bragg,  $I_k$ , sendo  $k$  o índice de Miller.

Esta intensidade é a quantidade fundamental do refinamento estrutural de difratograma. A intensidade  $I_k$  é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura,  $|F_k|$ .

A intensidade  $Y_{ci}$  de uma fase no difratograma é determinada pelo somatório do modelo estrutural  $|F_k|^2$  e outras contribuições na vizinhança da posição da reflexão calculada pela lei de Bragg mais a radiação de fundo (OLIVEIRA, 2005; YOUNG, 1996).

$$Y_{ci} = S_t \sum_k L_{pk} |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + Y_{bi} \quad (24)$$

onde:

$S_t$  é o fator de escala;

$k$  é o índice de Miller para reflexão de Bragg;

$L_{pk}$  representa a função polarização e função de Lorentz;

$\phi$  é a função do perfil de reflexão;

$P_k$  é a função de orientação preferencial;

$A$  é o fator de absorção;

$F_k$  é o fator de estrutura para a  $k$ -ésima reflexão de Bragg, e

$Y_{bi}$  é a intensidade da radiação de fundo na  $i$ -ésima interação.

Para várias fases a equação (24) torna-se

$$Y_{ci} = \sum_t S_t \sum_k L_{k,t} |F_{k,t}|^2 \phi_t(2\theta_i - 2\theta_{k,t}) P_{k,t} A_t + Y_{bi} \quad (25)$$

onde o índice  $t$  refere-se às fases.

### 2.5.1 Principais parâmetros de refinamento

Durante o refinamento pelo método de Rietveld, um conjunto de parâmetros variáveis é calculado e refinado em relação aos dados digitalizados do difratograma. Os referidos parâmetros são descritos abaixo:

- *Fator de escala (S)*: corresponde à correção de proporcionalidade entre o padrão difratométrico calculado e o observado.
- *Linha de base (background)*: é corrigida a partir de dados coletados no próprio difratograma e da interpolação entre estes pontos. É importante conhecer o comportamento da linha de base, já que esta fornece informações a respeito da presença de fases amorfas na amostra e pode ser incluída em uma rotina de quantificação das fases envolvidas.
- *Perfil de pico ( $N_A$  e  $N_B$ )*: conjunto de funções analíticas em que se modelam efeitos relacionados ao perfil. Algumas equações analíticas são propostas para corrigir estes efeitos, como o caso da equação Gaussiana, Lorentziana e a equação que corrige a assimetria.
- *Parâmetros de célula*: os parâmetros de célula podem ser corrigidos pela Lei de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ), onde o espaçamento  $d$  está relacionado aos índices de Miller  $h, k, l$ , portanto, aos parâmetros de célula ( $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ ). A indexação dos picos é feita levando-se em conta os parâmetros da célula e a intensidade calculada, o que mostra certa vantagem em relação a técnicas convencionais, pois todos os parâmetros que influenciam na discrepância dos valores de "d", são manipulados conjuntamente com os das intensidades.
- *Fator de estrutura ( $F_{hkl}$ )*: os parâmetros variáveis deste fator são: posições atômicas, fatores de temperatura isotrópicos ou anisotrópicos e o número de ocupação.
- *Deslocamento*: parâmetro de correção dos deslocamentos devido à fuga do ponto focal da óptica do difratômetro.
- *Orientação preferencial (PREF1)*: correção de problemas gerados na preparação de amostra.



Para que o refinamento seja considerado perfeito, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

### 2.5.2 Critérios de ajuste

Durante o processo de refinamento os parâmetros envolvidos na equação da intensidade (eq. 23), são ajustados até que o erro residual seja minimizado. Entretanto, para determinarmos se um mínimo é global ou local necessitamos de vários critérios. Os critérios quantitativos para avaliar um bom ajuste são feitos pelo acompanhamento dos R's, chamados de fatores de confiança. Esses fatores são definidos na Tabela 2 (YOUNG, 1996).

Tabela 2: Critérios de ajustes utilizados pelo Método de Rietveld

Equação*	Indicador
$R_F = \sum \left  (I_k(\text{"obs"}) )^{1/2} - (I_k(\text{calc}))^{1/2} \right  / \sum (I_k(\text{"obs"}))^{1/2}$	$R_F$ – fator de estrutura
$R_B = \sum  I_k(\text{"obs"}) - I_k(\text{calc})  / \sum I_k(\text{"obs"})$	$R_B$ – fator de Bragg
$R_P = \sum  Y_i(\text{"obs"}) - Y_i(\text{calc})  / \sum Y_i(\text{"obs"})$	$R_P$ - Padrão
$R_{wp} = \left\{ \sum  W_i(Y_i(\text{obs}) - Y_i(\text{calc})) ^2 / \sum W_i(Y_i(\text{obs}))^2 \right\}^{1/2}$	$R_{WP}$ – Padrão ponderado
$R_E = \left[ (N - P) / \sum W_i Y_{oi}^2 \right]^{1/2}$	$R_E$ = Esperado
$S = \left[ S_Y (N - P) \right]^{1/2} = R_{wp} / R_E$	Qualidade do refinamento Goodness of Fit (S)
$d = \sum_{i=2}^N (\Delta Y_i - \Delta Y_{i-1}) / \sum_{i=1}^N \Delta Y_i^2$	$d$ = Durbin-Watson
$\Delta Y_i = Y_{oi} - Y_{ci}$	

\*onde  $I_i$  é a intensidade para cada ponto do padrão de difração; N é o número de pontos experimentais e P é o número de parâmetros ajustados

O  $R_{WP}$  é o fator estatisticamente mais significativo de todos os outros mostrados e reflete melhor o progresso do refinamento, pois sua expressão analítica envolve a técnica dos mínimos quadrados, entre as intensidades calculadas e observadas. Alguns fatores que não estão relacionados com a qualidade do modelo usado podem aumentar ou diminuir o valor do  $R_{WP}$ , por exemplo: a presença de

outras fases no material aumenta o valor do  $R_{WP}$ , enquanto que um alto *background* o diminui (YOUNG, 1996; FANCIO 1999).

Segundo Fancio (1999) valores para  $R_{WP}$  na faixa de 2-10% são considerados bons resultados, porém valores típicos na faixa de 10-20% são os mais obtidos. Para avaliar a qualidade do ajuste compara-se o valor final de  $R_{WP}$  com o valor do erro esperado.

O critério estatístico que está relacionado com a boa qualidade do ajuste é o parâmetro  $S$ . Se o valor obtido for de  $S \leq 1,3$  geralmente considera-se que o refinamento é satisfatório. Para valores de  $S > 1,5$  indica que provavelmente há uma inadequação no modelo (OLIVEIRA, 2005; YOUNG, 1996).

O  $S$  deve estar próximo de 1 ao final do refinamento, significando que nada mais pode ser melhorado, pois o  $R_{wp}$  já atingiu o limite que se pode esperar para aqueles dados de difração medidos (PAIVA-SANTOS, 2002).

A estatística " $d$ " de Durbin-Watson é um teste fundamental para o refinamento no que diz respeito a correlação serial entre os valores sucessivos das intensidades. O valor desta estatística indica a qualidade do ajuste da forma e da área entre as funções de perfil calculadas e observadas. O valor final de " $d$ " deve ser próximo a 2 (YOUNG, 1996).

## **2.6 Antenas Ressonadoras Dielétricas (ARD)**

Antena pode ser definida como a região de transição entre a propagação de ondas guiadas em linhas de transmissão ou circuitos para propagação em meio livre (KRAUS, 1982;). Desta forma, a antena ocupa sempre o último lugar na cadeia de transmissão e o primeiro lugar na cadeia de recepção, daí a importância de seu estudo e de seu entendimento para as telecomunicações (BALANIS, 1997). Por ser um sistema que radia energia eletromagnética, a mesma pode ser caracterizada a partir do estudo da sua eficiência e distribuição da energia radiada através do campo, dentro do espectro conhecido (KRAUS, 1982).

O tipo de antena determina se a potência disponível será radiada em todas as direções ou em um determinado ângulo sobre o horizonte e qual o fator de ganho. Frequentemente, a escolha correta eliminará alguns inconvenientes, como por exemplo, interferências provenientes de outros dispositivos.



As antenas ressoadoras dielétricas (ARDs) são um tipo novo de antena miniaturizada, que tem sido alvo de grande interesse na comunidade científica e de vários setores industriais. Sua principal característica é a dependência do seu tamanho com as características do material que compõe o ressoador dielétrico e possuem grande liberdade nos ajustes de parâmetros dos sistemas através da alteração de dimensões, geometrias ou métodos de excitação (PETOSA, 2007; REANEY e IDDLES, 2006).

Os estudos com as ARDs começaram na década de 1980 por Long et al. (1983), Mcallister et al. (1983), Mcallister e Long (1984). As principais formas geométricas (cilíndrica, retangular, hemisférica etc.) são utilizadas até os dias atuais, como mostra a Figura 11. Das geometrias estudadas a cilíndrica oferece maior flexibilidade de configurações, onde a razão raio/altura controla a frequência de ressonância

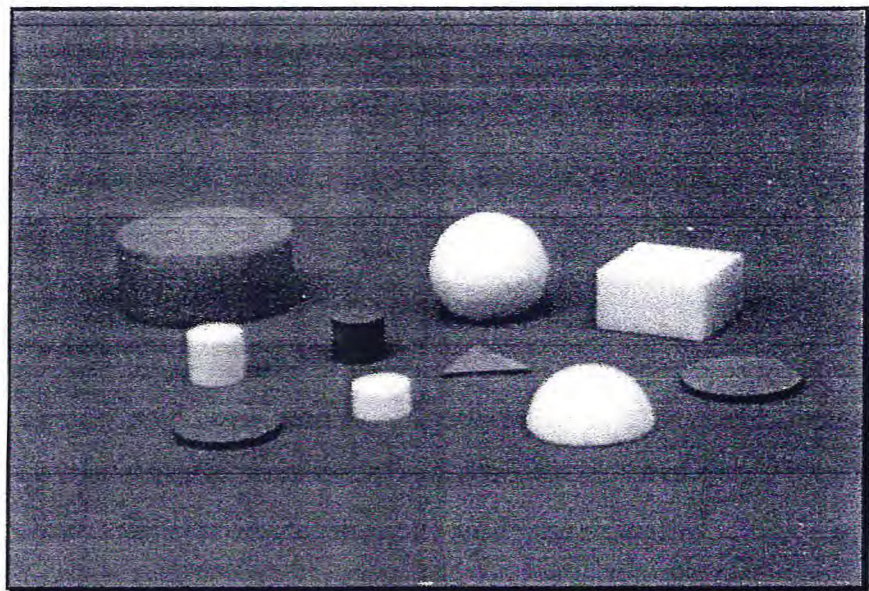


Figura 11: Diferentes geometrias para os RDs, com as formas cilíndrica, retangular, hemisférica, esférica e as de baixo perfil: discos circulares e triangulares (Luk e Leung, 2003).

A ARD é fabricada a partir de um material com baixa perda e elevada permissividade dielétrica ( $\epsilon'$ ) em microondas. Geralmente esse material é de composição cerâmica, sendo denominado de ressoador dielétrico (RD).

O design de uma ARD em uma geometria qualquer deve satisfazer várias especificações, incluindo a frequência de operação ( $f_0$ ), a distribuição de campo



dentro do ressoador, o campo radiado e também a largura de banda (BW). Como o RD é geralmente menor em tamanho, peso e custo do que uma cavidade metálica equivalente pode-se facilmente incorporá-lo em circuitos integrados de microondas e aplicá-los em linhas de transmissão planares (POZAR, 1998). As perdas por condutividade são ausentes nestes materiais. Contudo, as perdas dielétricas geralmente aumentam com o aumento da  $\epsilon_r'$ . Algumas das características das antenas ressoadoras dielétricas (ARD) são citadas abaixo (LUK e LEUNG, 2003; PETOSA, 2007).

- Tamanho do ARD deve ser proporcional a  $\lambda_0 / \sqrt{\epsilon_r'}$
- Uma ampla faixa de  $\epsilon_r'$  pode ser utilizada (de 8 até acima de 100), permitindo um bom planejamento para o controle do tamanho físico da ARD e de sua largura de banda;
- As ARDs podem ser construídos para operar em uma ampla faixa de freqüências (de 1,3 GHz até 40 GHz);
- Os mecanismos de alimentação devem ser simples, flexíveis e facilmente controlados. Diferentes espécies de linha de transmissão são disponíveis para o acoplamento da ARD.
- Vários modos podem ser excitados com a ARD, os quais podem possuir perfis similares a pequenos dipolos elétricos e magnéticos, permitindo diferentes perfis de radiação.

### 2.6.1 Medida elétrica em microondas

A configuração adotada para medir as propriedades dielétricas dos RDs está apresentada na Figura 12, onde o RD é colocado entre duas placas condutoras paralelas e excitado por meio de uma sonda elétrica com acoplamento ótimo. Uma outra sonda é usada como dispositivo receptor para detectar o sinal proveniente do ressoador. Dependendo da freqüência e da natureza da excitação do campo, muitos modos podem ser possíveis nesse experimento (AUDA e KAJFEZ, 1990). Os modos do ressoador são classificados em duas categorias principais; elétrico transverso (TE) e magnético transverso (TM). Além deles, pode aparecer o modo eletromagnético híbrido (HEM) (AUDA e KAJFEZ, 1990). Cada um desses três grupos possui uma variedade infinita de modos individuais. Os índices subscritos em



cada modo ( $TE_{mnp}$ ) se referem a variações nas direções azimutal ( $m = \phi$ ), radial ( $n = r$ ) e axial ( $p = z$ ). Geralmente, os modos utilizados para aplicações em que o ressoador é o elemento radiante são os  $TM_{01\delta}$ ,  $TE_{01\delta}$  e  $HE_{11\delta}$ , o valor de  $\delta$  no subscrito pode variar de zero até um (para valores elevados de  $\epsilon'$ ) (PETOSA, 2007). O modo de operação depende da geometria do ressoador e do perfil da radiação solicitado (WU et al., 2001).

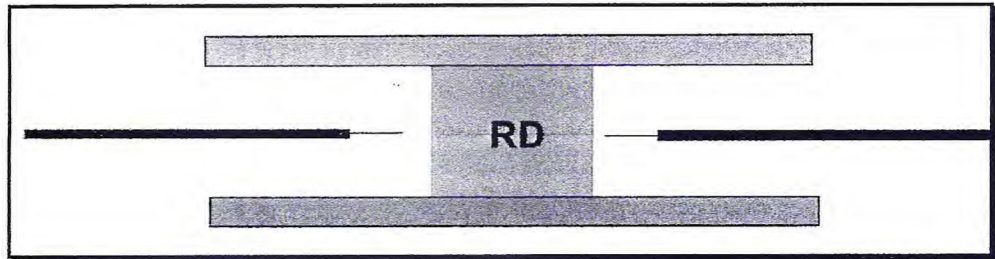


Figura 12: Configuração de um RD entre as placas condutoras paralelas e as sondas.

A frequência de ressonância é medida para um ressoador de raio e altura conhecidos, pelo método de transmissão, de um dado modo, preferencialmente o  $TE_{011}$  (AUDA e KAJFEZ, 1990). O espectro da Figura 13 ilustra o perfil dos modos obtidos em um analisador de rede para um ressoador padrão ( $Al_2O_3$  - Damaskos, Inc.), onde os picos indicam as frequências em que ocorrem a ressonância da amostra. Destes, o modo  $TE_{011}$  ou sua variante ( $TE_{01\delta}$ ) é o tipo de oscilação que carrega consigo a maior porção de energia, e por isso, é o mais adequado para aplicação em telecomunicação (CASTRO e NONO, 1999).

Com o valor da medida da frequência de ressonância ( $f_r$ ) determina-se  $\epsilon'_r$ , e a tangente de perda dielétrica ( $tg \delta_E$ ) e o fator de qualidade (Q). Esse procedimento foi primeiramente introduzido por Hakki e Coleman (1960). Para determinar a  $\epsilon'_r$  é essencial encontrar as soluções da equação de campo eletromagnético, obtida a partir das equações de Maxwell. Estas foram detalhadas por Kobayashi e Katoh (1985). Contudo, utiliza-se o *software Courtney* da Damaskos, Inc., para realizar estes cálculos, onde estão inseridas as equações derivadas por Hakki e Coleman (1960), que também são capazes de determinar a  $tg \delta_E$  no mesmo arranjo de placas paralelas. Courtney mediu a  $\epsilon'_r$  para vários materiais e encontrou resultados

bastante consistentes. Ele pode estimar uma precisão de  $\pm 1$  MHz para a medida de frequência e um erro menor que 0,3% para o cálculo da  $\epsilon_r'$  (AUDA e KAJFEZ, 1990).

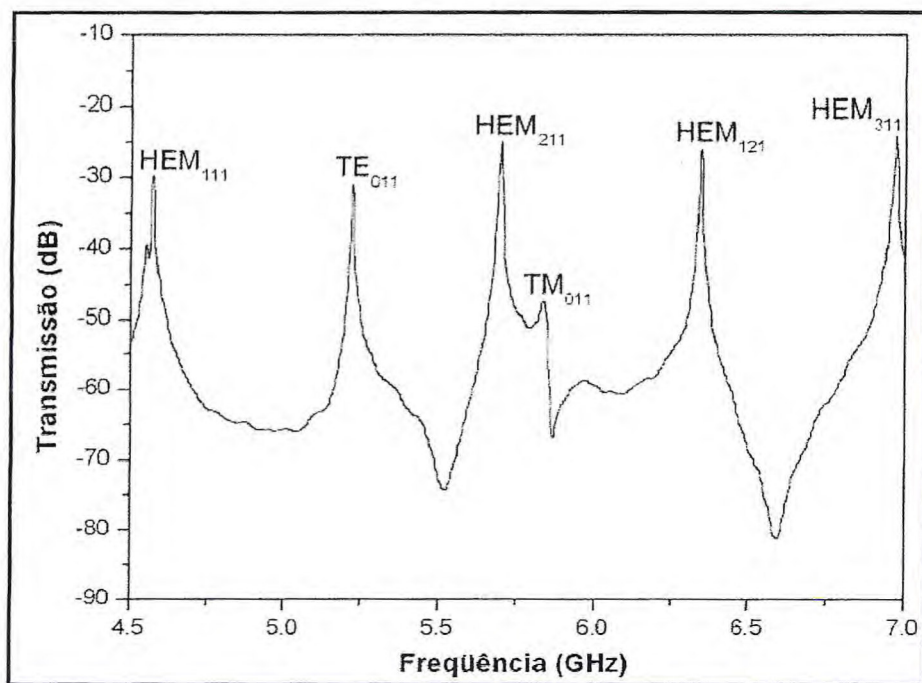


Figura 13: Medida experimental de um ressonador padrão ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  - Damaskos, Inc.) com os modos de ressonância transmitidos.

As propriedades elétricas, mecânicas e físicas das cerâmicas usadas comercialmente dependem acentuadamente da temperatura (SCHMIDT, 1979). Como esses materiais podem estar sujeitos a esse tipo de variação, torna-se imprescindível conhecer os limites térmicos de um material e qual a variação das propriedades citadas em função da temperatura e da sua capacidade de conduzir calor. É possível observar o deslocamento da frequência de ressonância medida em função da temperatura do experimento, pois os valores de  $\epsilon_r'$  e  $\text{tg } \delta_E$  também se alteram. Essa variação é representada pelo coeficiente de temperatura da frequência de ressonância ( $\tau_f$ ) que é determinado pela equação abaixo:

$$\tau_f = \frac{1}{f_o} \frac{\Delta f}{\Delta t} \text{ (ppm / } ^\circ\text{C)} \quad (26)$$

onde  $\Delta f$  é a diferença entre as frequências final e inicial,  $\Delta t$  é a variação de temperatura e  $f_o$  é a frequência de ressonância no início do processo. A abreviação "ppm" (partes por milhão) é empregada para denotar o termo  $10^6$  (CASTRO e NONO, 1999).



### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 *Geral*

Sintetizar a hexaferrita tipo M  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  com  $0 \leq x \leq 1$  e estudar suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas através da modificação de sua estrutura pela substituição dos íons  $Ba^{2+}$  pelo íons de  $Sr^{2+}$ , para prováveis aplicação em dispositivos magnetos-eletrônicos na faixa de rádio frequência e microondas, assim como em outras prováveis aplicações.

#### 3.2 *Específicos*

- ❖ Obtenção da liga ferrimagnética  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  pela substituição de  $Ba^{2+}$  por  $Sr^{2+}$  na estequiometria desejada.
- ❖ Identificar a estrutura do material e as fases neles presentes por difração de raios-x, espectroscopia de infravermelho, e espectroscopia Mössbauer;
- ❖ Determinar e estudar as propriedades magnéticas (permeabilidade magnética, magnetização de saturação, magnetização remanescente, campo coercivo);
- ❖ Determinar e estudar as propriedades dielétricas (permissividade dielétrica, tangente de perda dielétrica, resistividade dielétrica) na região de rádio frequência e microondas.
- ❖ Determinar a morfologia do material por análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM);
- ❖ Aplicação da liga ferrimagnética como antena ressoadora magnética.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

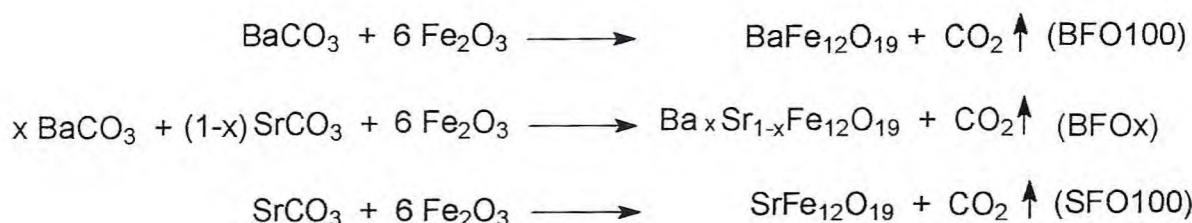
### 4.1 Matéria-Prima

- Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Aldrich (99% pureza);
- Carbonato de Bário ( $\text{BaCO}_3$ ), Aldrich (99% pureza);
- Carbonato de estrôncio ( $\text{SrCO}_3$ ), Aldrich (99% pureza).

### 4.2 Síntese da Hexaferrita $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Os óxidos e carbonatos que formam a hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) foram estequiometricamente pesados, moídos por 1 hora no moinho planetário Fritsch Pulverisette 6, com uma velocidade de 370 rpm, usando-se esferas de aço inoxidável com 10 mm de diâmetro. Em seguida, os pós das amostras foram calcinados a  $1000\text{ }^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

As reações químicas para obtenção das hexaferritas são descritas abaixo:



As amostras foram nomeadas de acordo com a concentração de bário presente em  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  como mostrado na Tabela 3.

Tabela 3: Nomenclatura das amostras da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

Amostras	% Ba	Nomenclatura
$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$	100	BFO100
$\text{Ba}_{0,90}\text{Sr}_{0,10}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	90	BFO90
$\text{Ba}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	75	BFO75
$\text{Ba}_{0,60}\text{Sr}_{0,40}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	60	BFO60
$\text{Ba}_{0,45}\text{Sr}_{0,55}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	45	BFO45
$\text{Ba}_{0,30}\text{Sr}_{0,70}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	30	BFO30
$\text{Ba}_{0,15}\text{Sr}_{0,85}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$	15	BFO15
$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	0	SFO100



### 4.3 Caracterização da Hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

#### 4.3.1 Espectroscopia de infravermelho (DRIFTS)

As análises foram realizadas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier, modelo VERTEX-70, utilizando o acessório de refletância difusa (DRIFTS). Os discos da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  com espessura de 1 mm e diâmetro 12 mm, prensados com uma pressão de 197 MPA, sinterizados a 1100°C/5h, foram colocados diretamente sobre o acessório. Os espectros foram obtidos no modo transmitância na faixa de 600 – 200  $cm^{-1}$ .

#### 4.3.2 Difração de raios-x

Os difratogramas dos pós (calcinados e sinterizados) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  foram obtidos em um difratômetro Rigaku Dmax-B, configurado numa geometria do tipo Bragg-Brentano, usando uma fonte de radiação  $K\alpha$  do elemento Cu (40 Kv e 25 mA,  $\lambda = 0,1542$  nm). O intervalo angular em  $(2\theta)$  foi de 20 - 80° com velocidade de 0,5°/min.

##### 4.3.2.1 Identificação das fases das amostras de $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Para a identificação das fases das amostras  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  foi utilizado o programa X'Pert HighScore e o banco de dados ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database – Banco de Dados de Estruturas Cristalinas Inorgânicas*) para obtenção do grupo espacial e parâmetros de rede das referidas amostras.

##### 4.3.2.2 Refinamento pelo método Rietveld

Os difratogramas de todas as amostras foram refinadas pelo método Rietveld (1969), com auxílio do programa DBWS 9807.

A estratégia utilizada para o refinamento de todas as outras amostras foi refinar primeiramente os parâmetros instrumentais: fator de escala, fator de deslocamento da amostra, background, parâmetro W do FWHM (FWHM -“Full Width at the Half Maximum” – largura do pico a meia altura), fator de assimetria e os parâmetros de perfil ( $N_A$  e  $N_B$ ). Logo em seguida foram refinados os parâmetros estruturais: parâmetros de rede (ou célula), posições atômicas, parâmetros térmicos

(seguimos a seguinte ordem parâmetros térmicos isotrópicos (individual e global), parâmetros térmicos anisotrópicos) e por fim os parâmetros V e U da FWHM, nesta ordem.

O tamanho de cristalito ( $L_c$ ) foi calculado usando a Equação de Scherrer (AZÁRROF e BUERGUER, 1958).

$$L_c = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (27)$$

onde k é o coeficiente de forma (valores entre 0,9 e 1),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura total a meia altura máxima (FWHM) de cada fase e  $\theta$  é o ângulo de difração. Para esse propósito foram escolhidos 3 picos da  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  em  $30,33^\circ$  (110),  $32,12^\circ$  (107) e  $34,11^\circ$  (114) de acordo com o grupo espacial da cerâmica. O LaB<sub>6</sub> (SEM 660 – National Institute of Standard Technology) foi utilizado como amostra padrão para determinar a largura instrumental e logo após calcular o tamanho de cristalito.

#### 4.3.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos com espectrômetro FAST (ConTec) Mössbauer Systems, modelo MR-351. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente, com  $2 \text{ mg/cm}^2$  de amostra pulverizada, utilizando uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$  em matriz de Ródio. O programa NORMOS (escrito por R. A. Brand e distribuído por *Wissenschaftliche Elektronik GmbH*, Alemanha) foi utilizado para os ajustes dos sítios de ferro na estrutura das hexaferritas e para determinação dos parâmetros hiperfinos. Todos os valores de deslocamento isomérico foram relativos ao ferro metálico ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

#### 4.3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras foram prensadas em forma de discos, coladas em uma placa metálica com uma tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200) e recobertas com uma camada de carbono (BAL-TEC Carbon Thread) de aproximadamente, 30 nm de espessura, em um depositador de camada condutora por evaporação BAL-TEC modelo SCD050 Sputter Coater.



A micrografia e a composição das amostras de hexaferritas foram obtidas em microscópio eletrônico de varredura, PHILIPS XL-30, equipado com detector EDAX-CDU, operando com um grupo de elétrons primários com energia variando de 12 a 20 keV.

As medidas de densidade dos discos cerâmicos da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  foi realizado pelo método de Arquimedes.

#### 4.3.6 Espectroscopia de impedância

As amostras foram prensadas em forma de discos a uma pressão uniaxial de 197 MPa, com um diâmetro de 12 mm e espessura de 1 mm, sinterizadas a 1100°C/5h, e lentamente resfriadas a temperatura ambiente. Em seguida os discos foram pintados e os eletrodos foram colados em ambos os lados com uma tinta condutora de prata (Joint Metal PC-200).

As medidas da parte real ( $\epsilon_r'$ ) e imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da permissividade dielétrica, assim como a tangente de perda dielétrica ( $tg \delta_E$ ), foram realizados em um analisador de impedância HP419A, equipado com o acessório *Test Fixture* HP 16047D, na faixa de frequência 100 Hz a 40 MHz a temperatura ambiente.

Para caracterização dielétrica em função da temperatura foi utilizado uma estufa ICAMO, modelo ST200, com um controlador Coel, HW4200, com um sensor de temperatura PT-100, de precisão de 0,1° C, acoplada a um analisador de impedância de SOLARTRON – SI120, na faixa de frequência 100 Hz a 32 MHz, e nas temperaturas de 298 K – 373 K.

#### 4.3.7 Propriedades magnéticas

##### 4.3.7.1 Permeabilidade magnética ( $\mu_r'$ ) e tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ )

As medidas da parte real ( $\mu_r'$ ) e imaginária ( $\mu_r''$ ) da permeabilidade magnética, assim como a tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ ) foram realizadas em um acessório para material magnético AGILENT 16454A acoplado ao analisador de impedância HP 4291A, na faixa de frequência de 1 MHz a 1,5 GHz em temperatura ambiente. Todas as amostras foram prensadas em forma de toróides (197 MPa),

com diâmetro externo de 12 mm, diâmetro interno de 6,40 mm e espessuras de aproximadamente 1 mm e sinterizadas a 1100°C/5h.

#### 4.3.7.2 Curva de Histerese

Foi utilizado um magnetômetro (Superconducting Quantum Interference Device – SQUID) utilizando um Sistema para Medidas de Propriedades Magnéticas (MPMS) XL, para medir o momento magnético ( $\mu_m$ ) em função da força do campo magnético. As curvas de histerese magnética foram obtidas usando 1024 pontos para cada amostra, em uma temperatura de 300 K. As medidas foram convertidas para magnetização ( $\mu_m/g$ ) contra força do campo aplicado (Oe).

#### 4.3.8 Medida elétrica em microondas

As propriedades dielétricas na região de microondas foram obtidas utilizando o experimento desenvolvido por Hakki e Coleman (1960). Esse método trabalha com os modos  $TE_{011}$  e  $TE_{01\delta}$  oriundos do acoplamento eletromagnético que ocorre nos chamados ressoadores dielétricos (RDs). O modo  $TE_{011}$  geralmente é mais utilizado por sua fácil identificação (DUBE et al., 1997).

As medidas foram realizadas em um analisador de rede HP 8716ET, munido de dois cabos coaxiais conectados aos respectivos “probes” de transmissão e recepção, juntamente com um sistema Hakki-Coleman, modelo “300C Courtney Ressonator” da Damaskos, Inc., na faixa de frequência de 50 MHz a 13,5 GHz. Os valores de permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ), tangente de perda dielétrica ( $\tan \delta_E$ ) e fator de qualidade (Q) foram obtidos da frequência de ressonância do modo  $TE_{011}$ , para cada amostra em temperatura ambiente, utilizando-se o *Software Courtney* da Damaskos, Inc.

Para determinação do coeficiente da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) foi utilizado o sistema Hakki-Coleman adaptado a uma estufa ICAMO, modelo ST200, com um controlador Coel, HW4200, com sensor de temperatura PT-100, de precisão de 0,1° C, acoplado ao analisador de rede HP8716T, onde os picos das frequências de ressonância do modo  $TE_{011}$  em função da temperatura foram medidos de 298 K a 373 K. Os cálculos foram realizados a partir da regressão linear da curva obtida pelo experimento.



#### 4.3.8.1 Preparo dos RDs para medidas elétricas em microondas

As amostras de RDs da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  foram obtidas com geometria de aproximadamente 2:1 (2 Diâmetro : 1 Espessura). Foram prensadas com uma pressão uniaxial de 197 MPa, com um diâmetro de 17 mm e espessura de 8 mm, sinterizadas a 1100°C/5h, e lentamente resfriado a temperatura ambiente. Essas dimensões são desejáveis para se obter um melhor acoplamento eletromagnético do modo  $TE_{011}$  com o ressoador dielétrico e um maior confinamento da radiação, aumentando assim o fator de qualidade.

#### 4.3.8.2 Configuração da antena ressoadora dielétrica (ARD)

Os ressoadores foram excitados por uma antena monopolo (fio metálico) sobre um plano de terra de acordo com o experimento relatado por Long et al. (1983). A configuração da ARD cilíndrica é mostrado na Figuras 14. O plano de terra foi feito de cobre, com as dimensões de 35,5 cm x 30 cm x 2,14 mm. O RD foi excitado por uma sonda proveniente de um cabo coaxial de 9 mm de comprimento. Essa sonda foi ligada ao plano de terra através de um conector SMA. Na Figura 14 o RD possui raio  $a$ , altura  $h$  e permissividade dielétrica  $\epsilon'_r$ . O alimentador está localizado ao longo do eixo  $x$ , na posição  $x=a$  e  $\varphi=0$ .

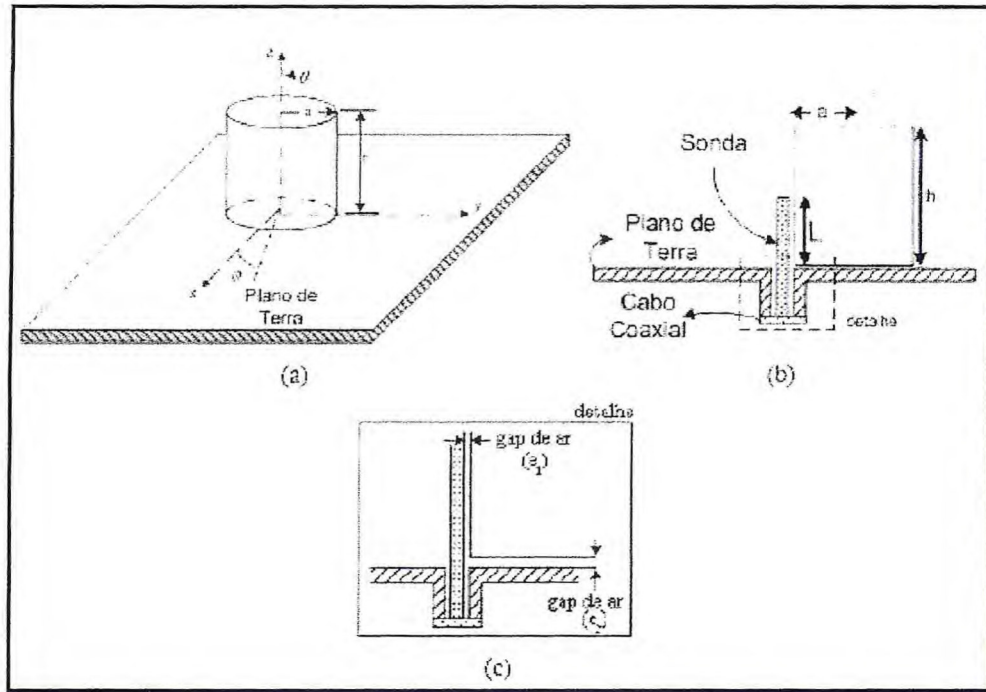


Figura 14: Geometria da ARD cilíndrica: (a) RD sobre o plano de terra, (b) corte transversal explicitando os componentes da antena (RD, sonda, plano de terra e cabo coaxial) e (c) gaps de ar lateral ( $e_1$ ) e horizontal ( $e_2$ ).

A ARD cilíndrica utilizada nesta configuração operou no modo  $HE_{11\delta}$ , de acordo como citado pela literatura (LUK e LENG, 2003; ROCHA et al., 2006). Para cada amostra foi adquirido o parâmetro experimental de impedância e perda de retorno ( $S_{11}$ ). A perda de retorno foi definida como:

$$S_{11} = \frac{z - 1}{z + 1} \quad (28)$$

onde  $z = Z/R_c$ . Os valores de perda de retorno indicam a razão do quanto de energia fornecida para o ressoador é devolvida ao analisador de rede. Valores de perda de retorno próximos de 0 dB indicam que toda energia é devolvida a fonte. À medida que o valor vai diminuindo o ressoador não devolve a energia. A frequência de ressonância do ressoador na antena ( $f_0$ ) é o valor de frequência em que a perda de retorno foi mínima, como está exemplificado na Figura 15.



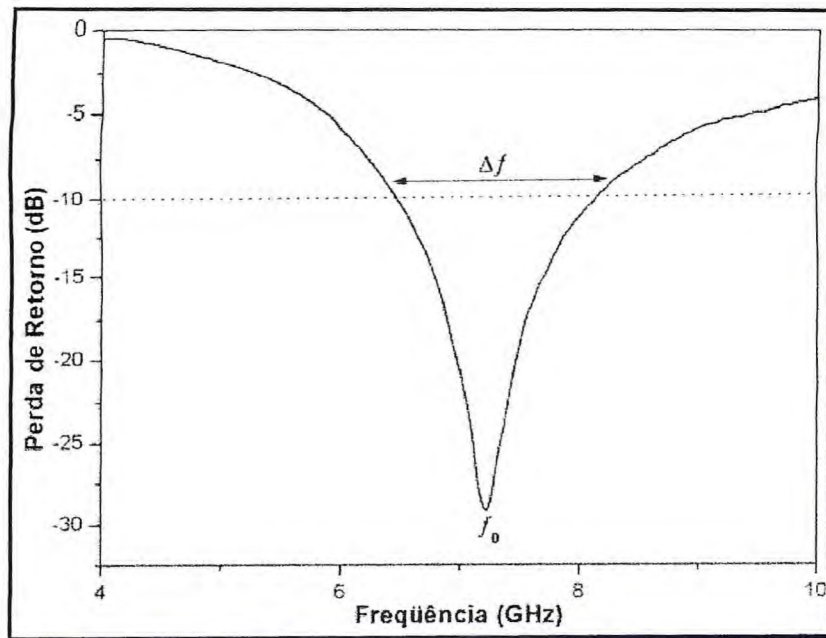


Figura 15: Perda de retorno em função da frequência para uma ARD.

A largura de banda (BW) de uma ARD depende das dimensões físicas e da permissividade do dielétrico utilizado (SHUM e LUK, 1995). A BW é relacionada com o fator de qualidade  $Q$  através da equação

$$BW = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{s-1}{\sqrt{s}Q} \quad (29)$$

onde  $\Delta f$  se refere à variação de frequência medida em -10dB e  $s$  é o VSWR ("Voltage Standing Wave Ratio" - Voltagem Padrão de Ondas de Rádio) desejado na entrada da ARD.

#### 4.3.8.3 Simulação numérica

Três métodos foram utilizados para calcular a frequência de ressonância: a fórmula convencional do guia de onda dielétrico, aproximação numérica através de ajuste de curva (KISHK et al., 1993) e simulação numérica utilizando o Programa HFSS ("High Frequency Structure Simulator" – Simulador de Estrutura em Alta Frequência).

No modelo de um guia de onda dielétrico cilíndrico, excitado no modo  $HE_{11\delta}$ , considerou-se como condições de contorno, as paredes perfeitamente magnéticas. A  $f_0$  pode ser escrito como

$$f_o = \frac{2,997 \times 10^8}{2\pi \sqrt{\mu_r \epsilon_r'}} \sqrt{\left(\frac{1,841}{a}\right)^2 + \left(\frac{\pi}{2h}\right)^2} \quad (30)$$

O valor de  $\epsilon_r'$  estimado pela equação 29 e o valor estimado do método de Hakki-Coleman são utilizados como ponto de partida para simulação no HFSS. Todas as simulações foram realizadas utilizando este software. Com o mesmo podem-se estimar parâmetros importantes da antena, como, por exemplo, diagramas de radiação, diretividade, ganho, dentre outros.

Iniciou-se a simulação através da geometria e dos dados de constante dielétrica e perdas obtidas através do método de Hakki-Coleman. Além de  $\epsilon_r'$ , os gaps de ar lateral ( $e_1$ ) e horizontal ( $e_2$ ) foram variados procurando a melhor combinação que se aproximasse dos dados experimentais.

#### 4.4 *Locais das Realizações das Análises*

- **Espectroscopia de infravermelho:** Laboratório de Infravermelho do Departamento de Física – UFC
- **Raios-x:** Laboratório de Raios-X do Departamento de Física – UFC
- **Espectroscopia Mössbauer:** Laboratório de Espectroscopia Mössbauer do Departamento de Engenharia de Materiais – UFC
- **Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Energia Dispersiva de raios-X (EDX):** Laboratório de Caracterização de Materiais - LACAM do Departamento de Engenharia de Materiais – UFC
- **Curva de Histerese:** Instituto de Investigações em Materiais (IIM) - Universidade Nacional Autônoma do México – UNAM.
- **Preparação das amostras, Medidas Elétricas e Magnéticas:** Laboratório de Ciências e Engenharia de Materiais – LOCEM - UFC



## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 *Espectroscopia de Infravermelho (DRIFTS) da Hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$*

A Figura 16 mostra os espectros de infravermelho dos discos da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sintetizados a 1100°C/5 h.

Embora as hexaferritas sejam muito conhecidas, poucos estudos têm sido relatados sobre espectroscopia vibracional das hexaferritas de bário, e raramente sobre a hexaferrita de estrôncio. Por isso, para análise dos resultados obtidos no infravermelho da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ , será usado alguns resultados encontrados na literatura para as hexaferritas (BELLOTTO et al., 1995; RAM, 1995; RAM e RAM, 1996; SIVAKUMAR et al., 2004; MARTINEZ-GARCIA, 2001; HUANG et al., 2003; ELKADY et al., 2000; SALUNKNE et al., 2004).

A partir do estudo de teoria de grupo proposto por Kreisel et al. (1998) para  $BaFe_{12}O_{19}$ , e baseado na simetria do grupo  $D_{6h}$ , a hexaferrita de bário apresenta 30 modos ativos no infravermelho, como pode ser visto na representação irreduzível:

$$\Gamma_{\text{Infravermelho}} = 13 A_{2u} + 17 E_{1u} .$$

Para materiais iônicos como o óxido de  $Fe^{3+}$ , os modos ativos no infravermelho são vibrações da rede cristalina envolvendo a participação de todos os átomos. Por isto é difícil propor uma atribuição das bandas experimentais a um modo vibracional particular das unidades da estrutura básica do sólido. Em muitos casos, métodos simplificados podem ser usados como o proposto por Tarte (1967), em que ele comparou o espectro de infravermelho de ferritas com aluminatos inorgânicos, e observou que grupos tetraédricos e octaédricos absorvem em frequências diferentes, e concluiu que poliedros condensados absorvem em frequências maiores do que poliedros isolados.

Como a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  foi sintetizada por um método diferente das citadas nas literaturas acima, é importante ressaltar que as frequências de absorções assim como a intensidade das bandas no espectro de infravermelho podem variar em função do tamanho de partícula, forma, estado de agregação. Ram e Ram (1996) observaram que as frequências assim como a intensidades das

bandas variaram significativamente em função do tamanho da partícula e/ou o volume da fração do cristalito da  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  no vidro.

As bandas localizadas em  $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$  no espectro da amostra BFO100, podem ser atribuídas às vibrações dos íons de oxigênios do bloco espinélico (bloco S), conforme descrito por Colomban e Lucazeau (1980), os dois modos associados com as vibrações dos íons de oxigênios do bloco espinélico são esperados na faixa de  $300\text{-}100 \text{ cm}^{-1}$ . Enquanto a banda localizada em  $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação Fe-O no tetraedro, e a localizada em  $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação Fe-O nos octaedros, e banda em  $542 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação Ba-O, indicando assim a formação da hexaferrita  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  (BFO100) (ELKADY et al., 2000; HUANG et al., 2003; RAM, 1995).

No espectro da amostra SFO100, também foi observada as duas bandas de absorções em  $\sim 280 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 300 \text{ cm}^{-1}$ , que também podem ser atribuídas às vibrações dos íons de oxigênios do bloco espinélico (bloco S) na amostra SFO100 (COLOMBAN e LUCAZEAU, 1980). A banda localizada em  $\sim 360 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação Fe-O no tetraedro, e a banda em  $\sim 432 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento da ligação Fe-O nos octaedros, e banda em  $547 \text{ cm}^{-1}$  é atribuída a deformação angular da ligação Sr-O, indicando a formação da hexaferrita  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  (SFO100) (SIVAKUMAR et al., 2004; ELKADY et al., 2000; MARTINEZ-GARCIA et al., 2001).

Como pode ser verificado nos espectros das amostras intermediárias, as frequências das bandas de absorções, não sofreram deslocamentos significativos com a substituição dos átomos de Ba por Sr. As frequências das bandas relacionadas as ligações de Fe-O, Ba-O e Sr-O nas referidas amostras ficaram próximas as observadas em BFO100 e SFO100. Verificou ainda um pequeno aumento na intensidade das bandas localizadas entre  $250 \text{ cm}^{-1}$  -  $300 \text{ cm}^{-1}$  gradualmente com a diminuição da concentração de bário, assim como um pequeno aumento na largura das bandas localizadas em  $\sim 330 \text{ cm}^{-1}$  e  $\sim 425 \text{ cm}^{-1}$  (Figura 16).

Em todas as amostras não foram identificadas bandas de absorção referentes ao  $\text{SrCO}_3$  e  $\text{BaCO}_3$ , como foi observado por Martinez-Garcia et al. (2001) e Huang et al. (2003).



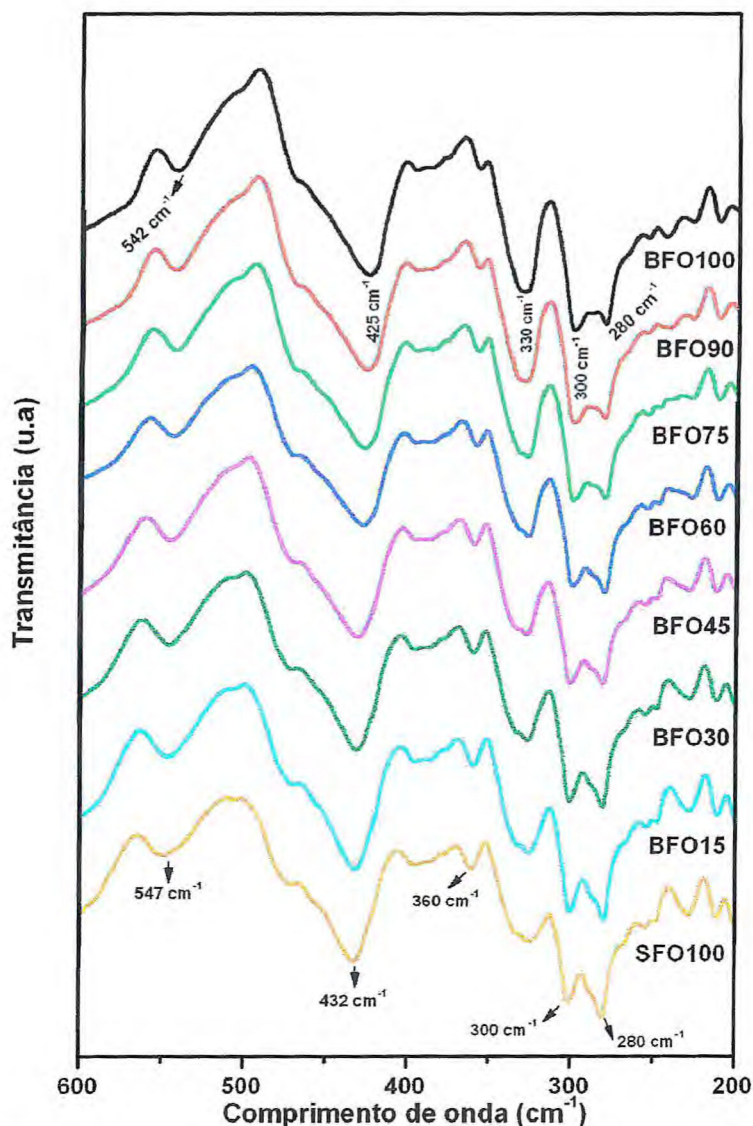


Figura 16: Espectros de infravermelho (DRIFTS) dos discos das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizados  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

## 5.2 Difração de Raios-x da Hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Os difatogramas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinada à  $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$  são mostrados na Figura 17.

Os dados de difração mostraram a predominância da estrutura magnetoplumbico em  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ , com simetria hexagonal, grupo espacial  $P6_3/mmc$ , evidenciados pelos picos de maiores intensidade entre  $30^\circ$  e  $40^\circ$  ( $hkl = 107$  e  $114$ ). Com exceção da amostra BFO100, todas as outras apresentaram pequenas quantidades de uma segunda fase, a hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) identificada pelo pico em  $2\theta = 33,11^\circ$  ( $hkl = 104$ ), como pode ser visto na Figura 17.

A Figura 18 apresenta as difrações de raios-x das hexaferrites  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizadas à  $1100^\circ/5h$ . Como pode ser visto não ocorreu nenhuma alteração nos padrões de raios-x das amostras após a sinterização. Ocorrendo somente uma diminuição na intensidade do pico em  $33,11^\circ$  (hematita)

A presença da hematita também foi observado por Wang et al. (2004), no seu estudo de substituição de Sr por La na hexaferrita de  $SrFe_{12}O_{19}$ , obtida pela síntese hidrotérmica. O pico de difração da  $\alpha-Fe_2O_3$  foi observado nas amostras calcinadas de  $1150^\circ C-1250^\circ C/2h$ , entretanto eles verificaram que com o aumento da temperatura para  $1300^\circ C/2h$  o pico desapareceu. O mesmo comportamento foi observado por Thompson et al. (2005) nas difrações de raios-x da  $SrCo_xTi_xFe_{(12-2x)}O_{19}$  quando as amostras foram calcinadas durante 1 h e 5h a  $1100^\circ C$ .

Yen-Pein et al. (2003) observaram que os padrões de difrações de raios-x da  $SrFe_{12}O_{19}$  obtida pelo processo de combustão induzida por microondas em diferentes temperaturas ( $850-1000^\circ C$ ) apresentaram picos de difração da  $\alpha-Fe_2O_3$ .

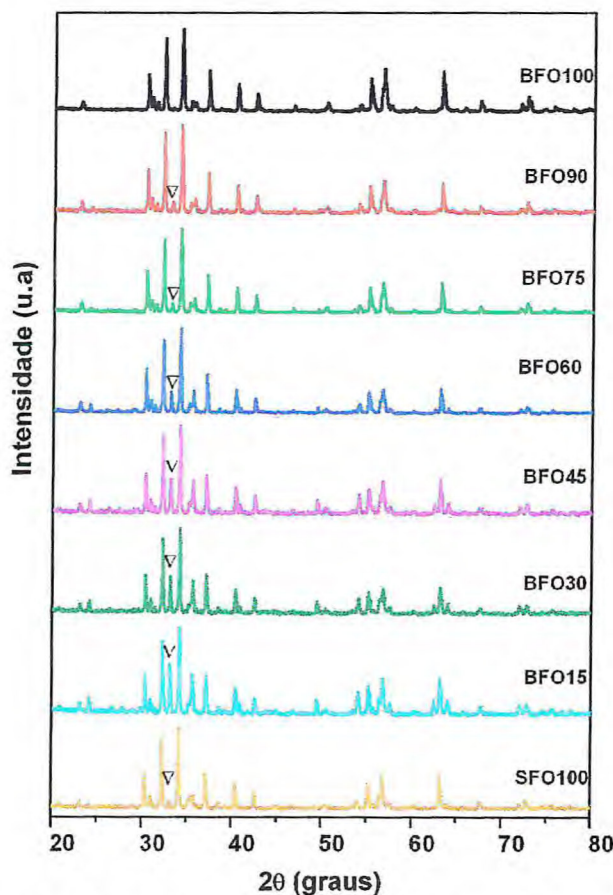


Figura 17: Difração de raios-X das amostras de  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinadas a  $1000^\circ C/24h$ ,  $\nabla = \alpha-Fe_2O_3$



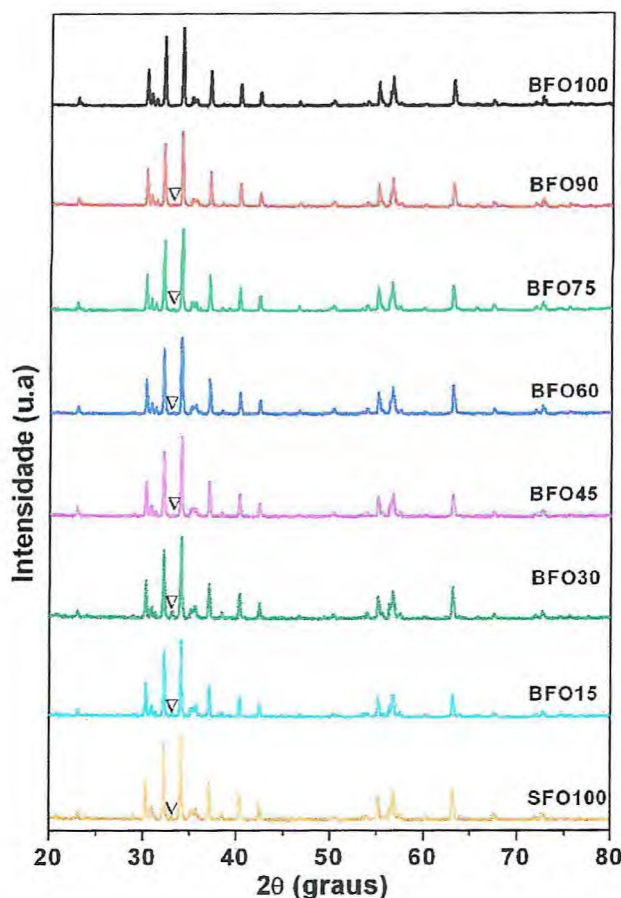


Figura 18: Difração de raios-X das amostras de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  sinterizadas à  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$ ,  $\nabla = \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

### 5.2.1 Refinamento dos difratogramas da $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

O refinamento das amostras da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  foi realizado usando-se os dados cristalográficos obtidos nos arquivos de entrada (ICF) do banco de dados ICSD. Para a amostra BFO100 foi utilizado o padrão JCPDS número 84-0757. Todos os picos de difração da amostra coincidiram com o padrão existente, confirmando assim a presença de uma única fase na amostra BFO100 ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) (Figura 19). Entretanto para a amostra SFO100, os picos de difração foram identificados com o padrão JCPDS número de 84-1531, e também pode ser visto um pico de difração em  $33,11^\circ$  correspondente a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (hematita), JCPDS número 87-1166 (Figura 20), confirmando assim a presença de duas fases na amostra SFO100 ( $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

Para o refinamento das amostras intermediárias utilizou-se um padrão ( $\text{La}_{0,7}\text{Na}_{0,3}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ), JCPDS número 80-0348, que possui uma estrutura isoforma da

$Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ , uma vez que não existe nenhum padrão de difração de raios-x registrado para esse composto. Os picos de difrações das referidas amostras coincidiriam com os picos do padrão e também observou-se a presença de um pico em  $33,11^\circ$  referente a hematita, confirmando assim a presença de duas fases nas amostras ( $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  e  $\alpha-Fe_2O_3$ ), conforme pode ser visto na Figura 21.

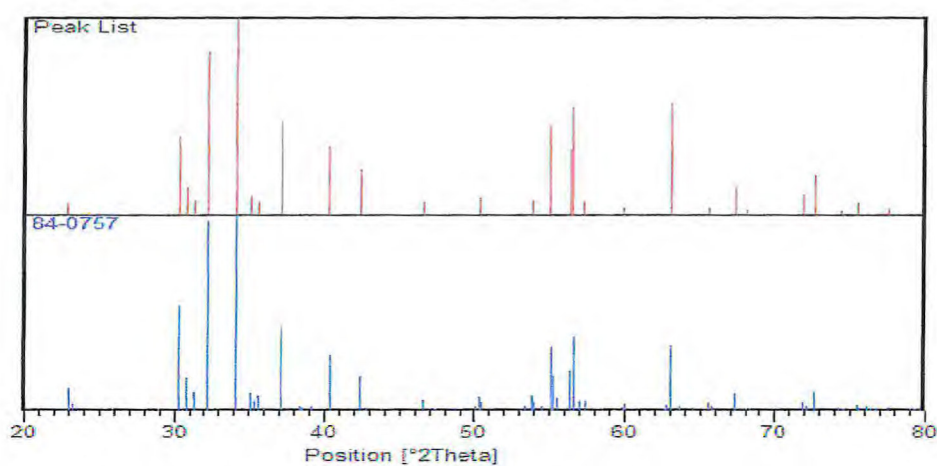


Figura 19: Identificação da amostra BFO100 (peak list) com o padrão de difração de raios-x nº 84-0757 ( $BaFe_{12}O_{19}$ )

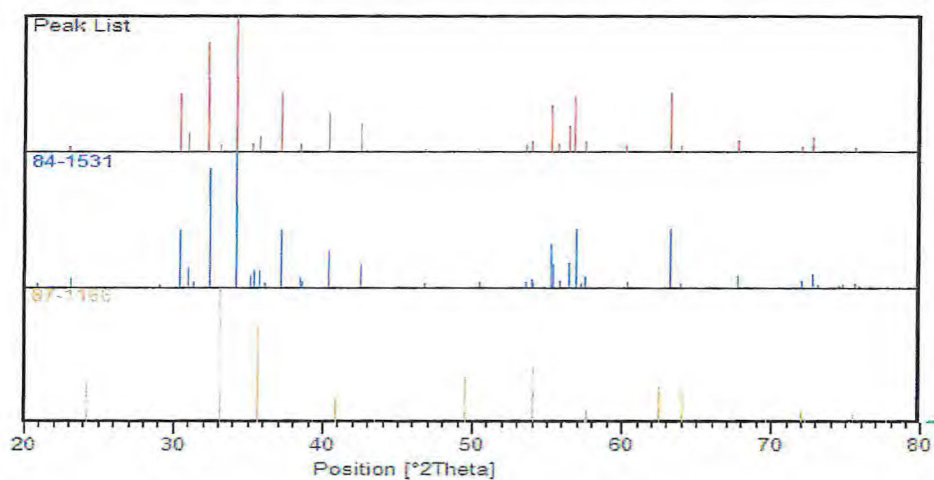


Figura 20: Identificação da amostra SFO100 (peak list) com os padrões de raios-x dos padrões nº 84-1531 ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) e nº 87-1166 ( $\alpha-Fe_2O_3$ )



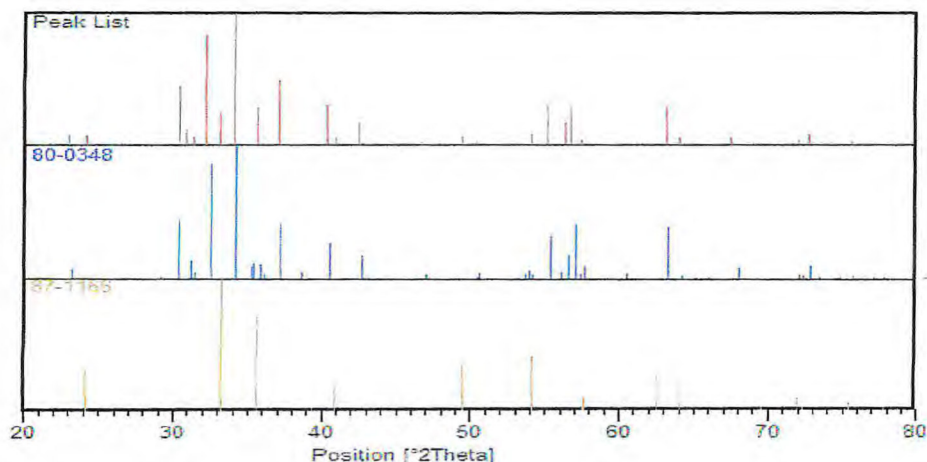


Figura 21: Identificação da amostra BFO<sub>x</sub> (peak list) com os padrões de raios-x dos padrões nº 84-0348 (La<sub>0,7</sub>Na<sub>0,3</sub> Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>) e nº 87-1166 (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Na Figura 22 é apresentado o ajuste da intensidade (linha vermelha) feito pelo programa DBWS-9807, aplicado aos pontos experimentais (pontos pretos) das amostras calcinadas. Os principais parâmetros obtido no refinamento Rietveld para hexaferrita Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> são mostrados na Tabela 4.

Como pode ser observado na Tabela 4, com exceção da amostra BFO100 que apresentou concentração 100% em massa, em todas as outras verificou-se a presença de duas fases: a fase principal da hexaferrita com concentrações entre 70 - 98 % massa, e da hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), cuja concentração em massa variou entre 2 - 27%, sendo que a amostra que apresentou maior concentração da hematita foi BFO15, como poder observado na Figura 22b.

Como pode ser observado na Tabela 4, os valores de R<sub>wp</sub> obtidos no refinamento das amostras ficaram na faixa entre 14 - 19 %. As amostras que tiveram os menores valores foram BFO100 (14,77%) e SFO100 (16,39%), provavelmente porque no refinamento utilizou-se o padrão adequado para as referidas amostras.

Todas as amostras da hexaferrita Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> obtiveram valores de S próximos de 1 (1,00 - 1,15), logo o refinamento foi satisfatório, confirmando assim que os valores de R<sub>wp</sub> obtidos atingiram o limite esperado para os dados das difrações experimentais.

o valor ideal deve estar em torno de 2 (YOUNG ,1996; HILL e FLACK, 1987; DURBIN e WATSON, 1971; 1951; 1950). No entanto, todas as amostras estudadas apresentaram valores um pouco abaixo do valor ideal, entre 1,30 – 1,90 (Tabela 3).



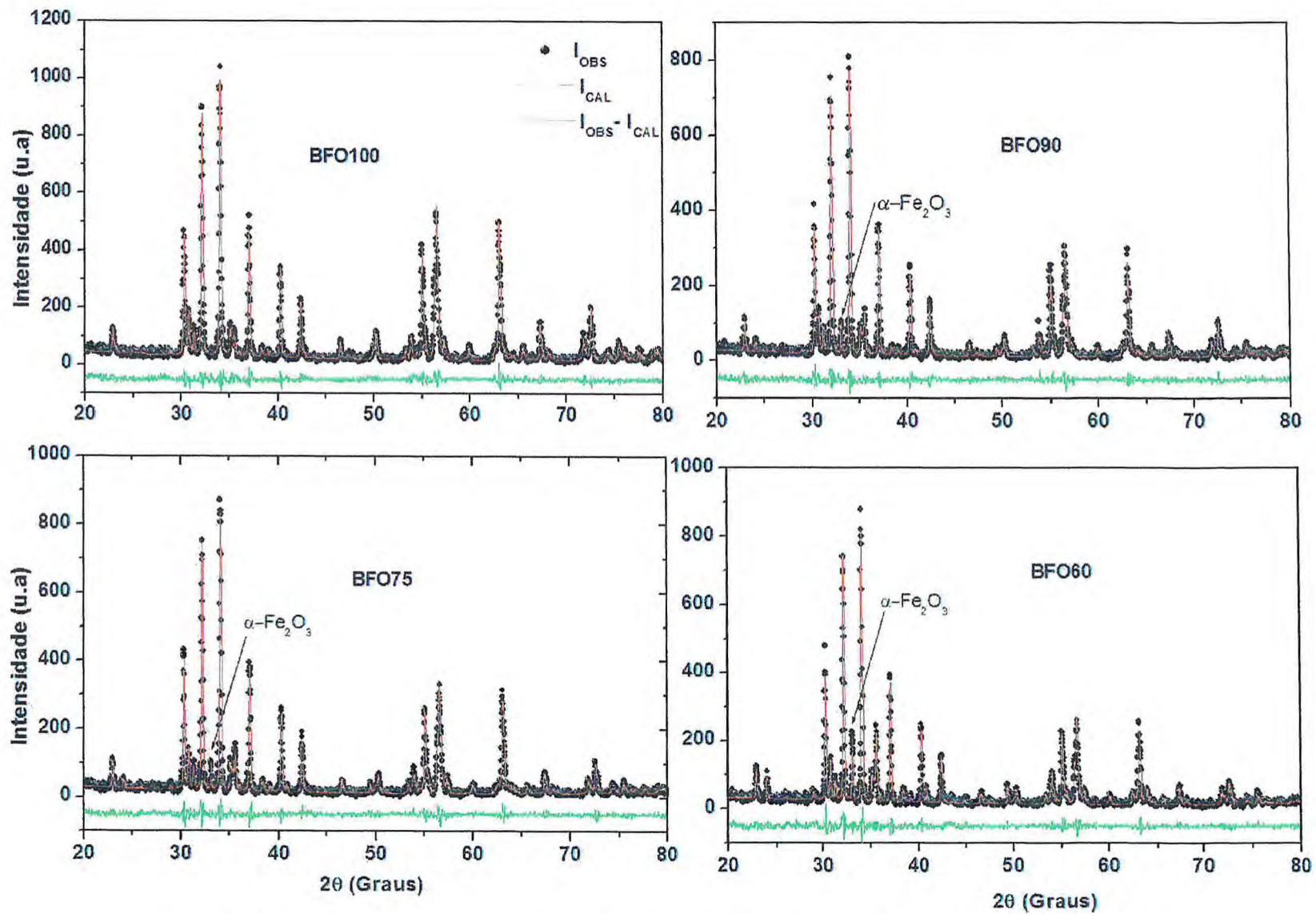


Figura 22: a) Refinamento de Rietveld para hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinadas a 1000°C/24h

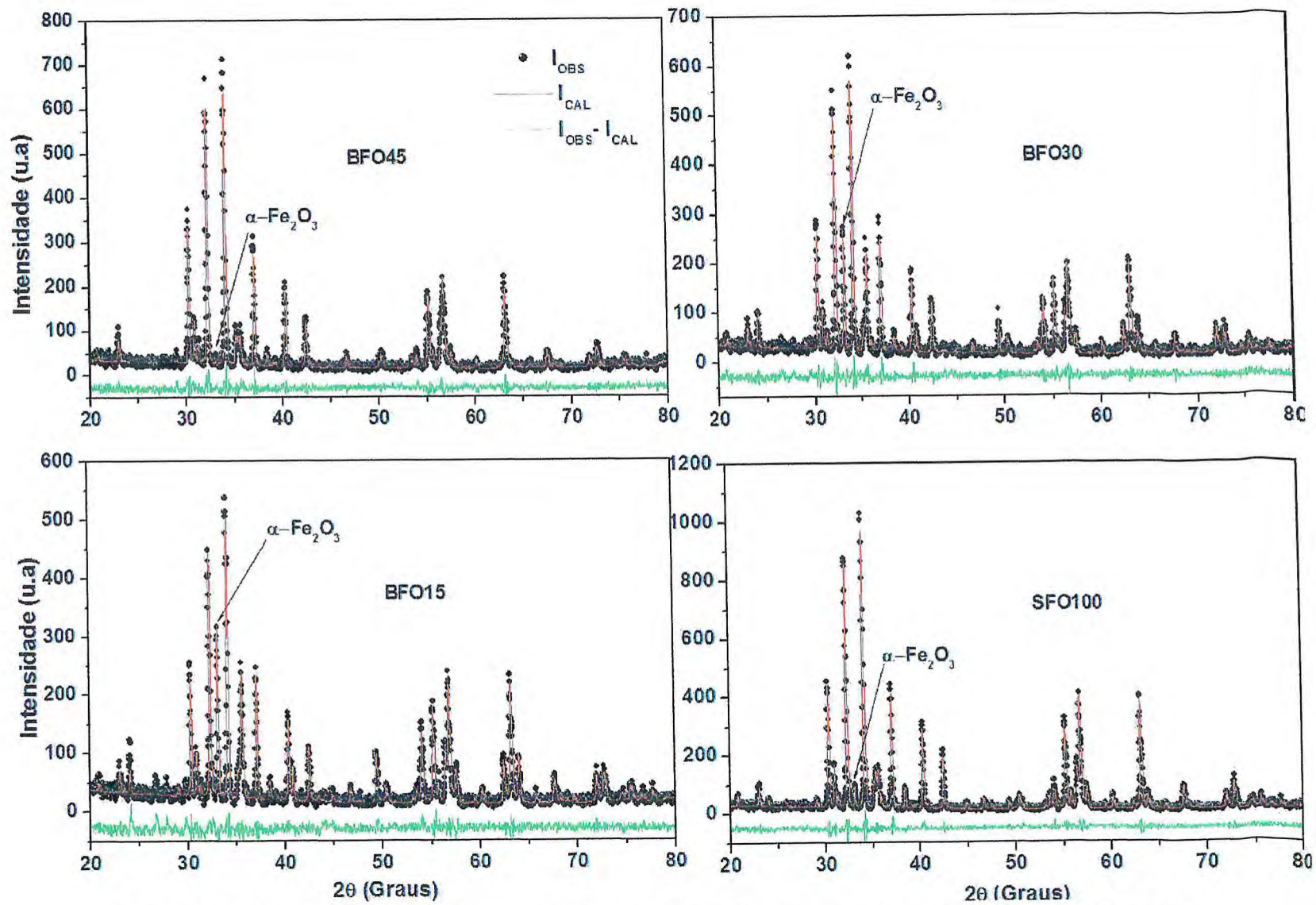


Figura 22: b) Refinamento de Rietveld para hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$



Tabela 4: Parâmetros obtidos no Refinamento de Rietveld da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Amostras	Massa (%)	$R_{WP}$ (%)	$R_{EXP}$ (%)	S	$d_{WD}$	V ( $\text{\AA}^3$ )	$L_c$ (nm)*		
							Planos cristalográficos (hkl)		
							110	107	114
<b>BFO100</b>	100	14,77	13,11	1,12	1,60	697,005	50,97	52,08	53,25
<b>BFO90</b>	95,48	17,70	16,15	1,10	1,85	696,130	56,80	57,04	57,31
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	4,52								
<b>BFO75</b>	94,62	18,01	15,71	1,14	1,58	695,099	56,80	57,04	57,31
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	5,38								
<b>BFO60</b>	88,16	17,10	15,30	1,11	1,52	693,955	57,53	58,16	58,43
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	11,84								
<b>BFO45</b>	80,13	18,46	16,47	1,11	1,39	693,038	54,05	53,96	53,90
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	19,87								
<b>BFO30</b>	80,93	17,69	16,32	1,08	1,49	692,035	56,44	56,70	56,96
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	19,07								
<b>BFO15</b>	73,45	18,55	16,23	1,13	1,51	691,032	54,72	55,64	56,96
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	26,55								
<b>SFO100</b>	97,27	16,39	15,20	1,07	1,58	689,949	65,13	65,90	66,20
$\alpha$ - $Fe_2O_3$	2,73								

\* $L_c$  = tamanho de cristalito

As amostras da hexaferrita apresentaram tamanho médio de cristalito ( $L_c$ ) na faixa de 52 – 66 nm, sendo que a amostra com maior tamanho de cristalito foi SFO100 (65,74 nm) e com menor tamanho foi a BFO100 (52,09 nm).

O tamanho de cristalito obtido para a amostra SFO100 está acima do valor encontrado por Thompson et al. (2005), em torno de 45,30 nm, obtido pelo método sol-gel e calcinado à 1100°C/5h. E foi menor do que o valor encontrado por Yen-Pein et al. (2003), aproximadamente 75 nm, obtido pelo processo de combustão em microondas e calcinada 1000°C/2h.

O  $L_c$  da amostra BFO100 está dentro faixa de  $L_c$  encontrado por Rezlescu et al. (1999), de 50 - 330 nm, para hexaferrita de bário obtida por cristalização em vidro, em temperaturas de 200-800°C/2h.

A variação do volume da célula em função da composição da  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  é mostrado na Figura 23. Como pode ser visto o volume da célula vai diminuindo à medida que a concentração dos íons  $Sr^{2+}$  vai aumentando na hexaferrita, indicando que está ocorrendo à substituição dos íons de  $Ba^{2+}$  pelo  $Sr^{2+}$ .

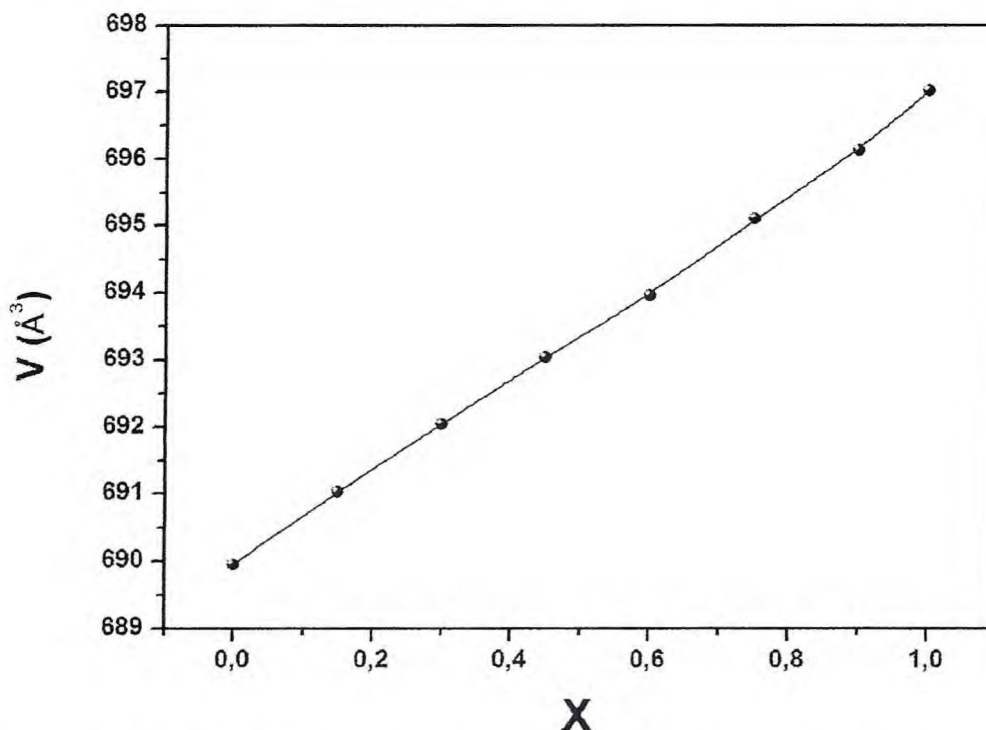


Figura 23: Variação do volume de célula ( $\text{\AA}^3$ ) em função da composição da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .



A variação dos parâmetros de célula **a** e **c** em função da composição da  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  é mostrado na Figura 24. O parâmetro de célula **c** (eixo principal) diminui à medida que aumenta a concentração de  $\text{Sr}^{2+}$ , essa diminuição confirma que os íons  $\text{Sr}^{2+}$  estão entrando no sítio do  $\text{Ba}^{2+}$  na hexaferrita, porque o raio iônico do  $\text{Sr}^{2+}$  (116 pm) é menor do que do  $\text{Ba}^{2+}$  (136 pm), enquanto que o parâmetro de célula **a** sofre uma variação não tão linear como **c**, o que pode ser atribuído ao tamanho de cristalito das amostras ou a mudança de energia de troca depois da substituição do íon  $\text{Sr}^{2+}$ , porém o mecanismo precisa ser estudado com mais detalhe. Comportamento semelhante foi observado por Fang et al.(2005), em seu estudo de substituição dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  por íons de  $\text{Cr}^{3+}$  na hexaferrita de estrôncio ( $\text{SrFe}_{12-x}\text{Cr}_x\text{O}_{19}$ ).

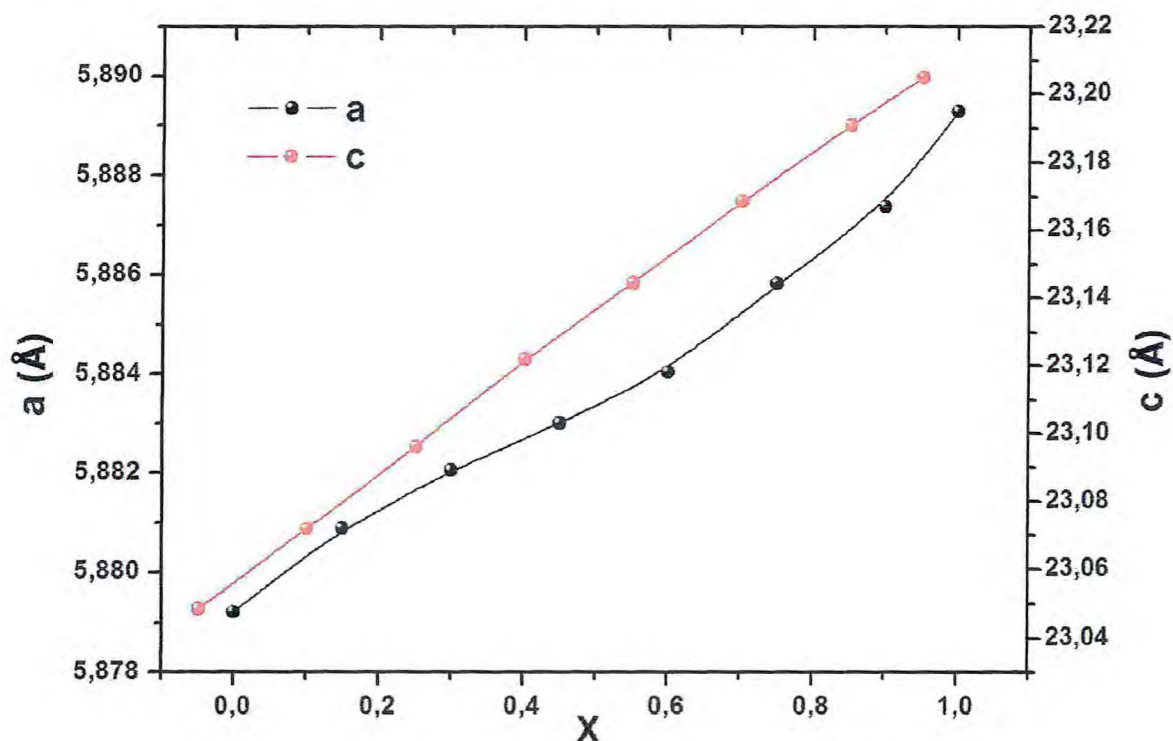


Figura 24: Variação dos parâmetros de célula **a** e **b** em função da composição da  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Sistema hexagonal  $a = b \neq c$ .

González-Angeles et al. (2005) observaram que na hexaferrita  $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Zn}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$  obtida por moagem mecânica e calcinação a  $1050^\circ\text{C}/90$  min, o tamanho de partícula teve uma tendência contraditória com o aumento de concentração. Tendo alcançado uma diminuição de 14% para  $x = 0,2$  (69,13 nm) e um aumento de 28% com o nível de substituição, atingindo um valor de 102,96 nm ( $x = 0,6$ ).

Também observaram que para concentrações de  $x = 0 - 0,3$ , o parâmetro de célula  $a$  aumentou lentamente, enquanto o parâmetro  $c$  praticamente permaneceu constante, no entanto, para concentrações acima de  $0,3$ , o parâmetro  $c$  diminuiu e o parâmetro  $a$  aumentou. Os autores relacionaram o pequeno aumento observado no volume de célula aos raios iônicos do  $Zn^{2+}$  e  $Ti^{4+}$  serem maior do que o raio do  $Fe^{3+}$ . Wartewig et al. (1999) descrevem um aumento quase linear para ambos os parâmetros de rede com relação a substituição crescente.

Vale ressaltar que foi realizado o refinamento de Rietveld das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizada  $1100^\circ C/5h$ . Os resultados obtidos confirmaram que não ocorreu nenhuma alteração nas fases das amostras, conforme mostrado na Figura 18.

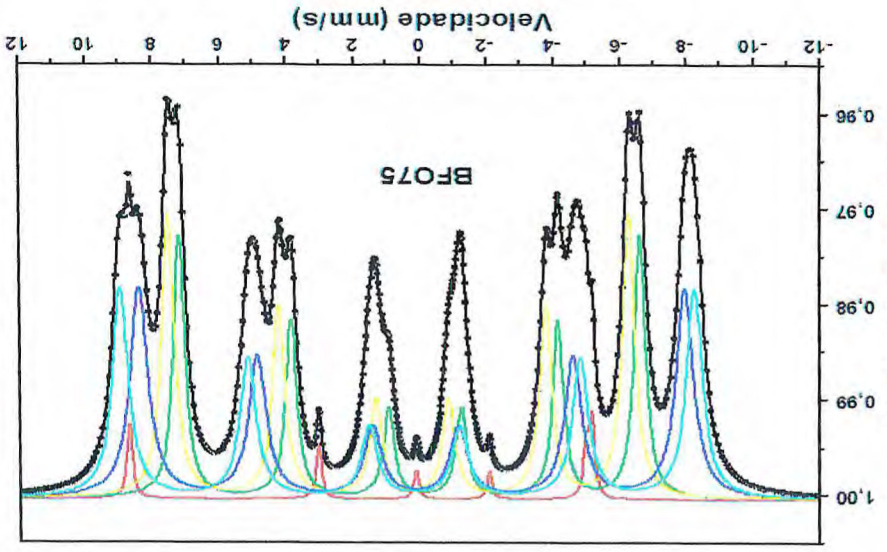
### **5.3 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  são apresentados na Figura 25. Estes foram ajustados em cinco sextetos que correspondem aos cinco diferentes sítios do  $Fe^{3+}$  ( $4f_2$ ,  $2a$ ,  $12k$ ,  $4f_1$  e  $2b$ ) (SANKARANARAYANAN e KHAN, 1996; VALENZUELA, 1994; EVANS et al., 1987). Os parâmetros hiperfinos da  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  são mostrados na Tabela 5.

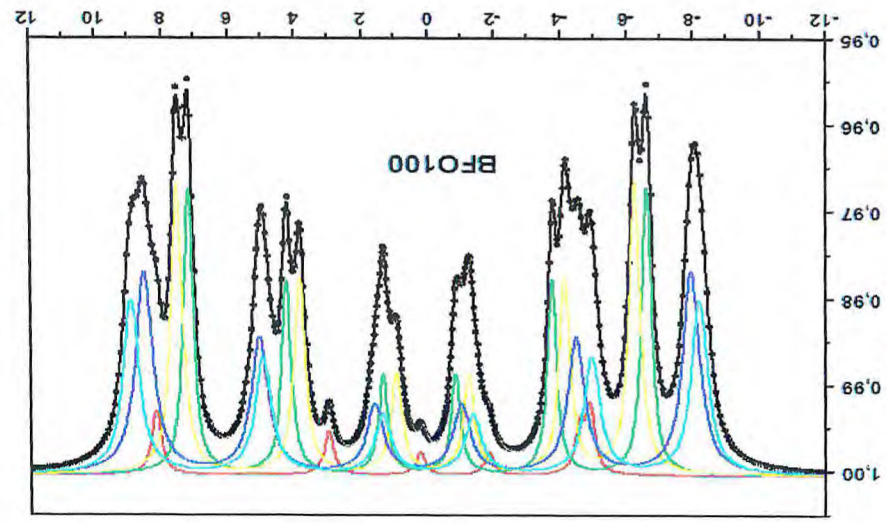
As Figuras 26-28 apresentam as variações do deslocamento isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e do campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ) em função da composição da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .



Intensidade Relativa (%)

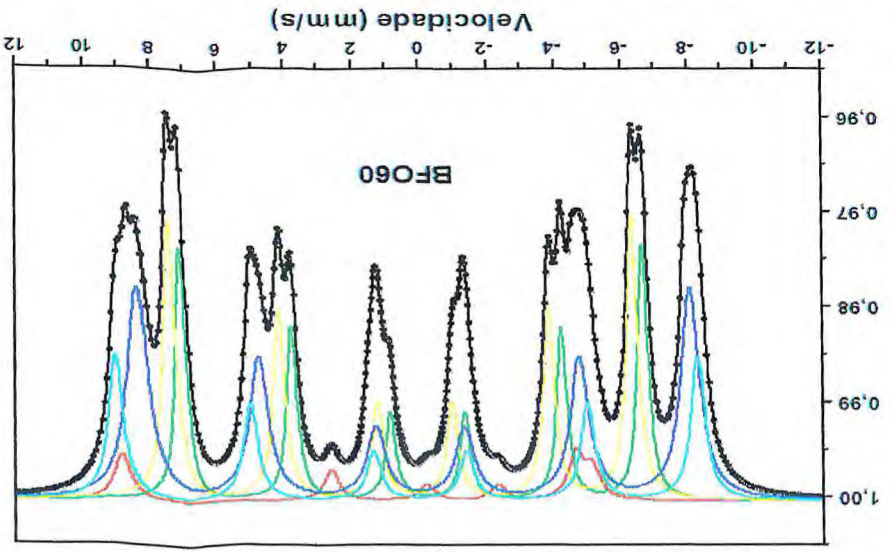


Intensidade Relativa (%)



— 2b — 12K — 2a — 4f<sub>2</sub> — 4f<sub>1</sub>

Intensidade Relativa (%)



Intensidade Relativa (%)

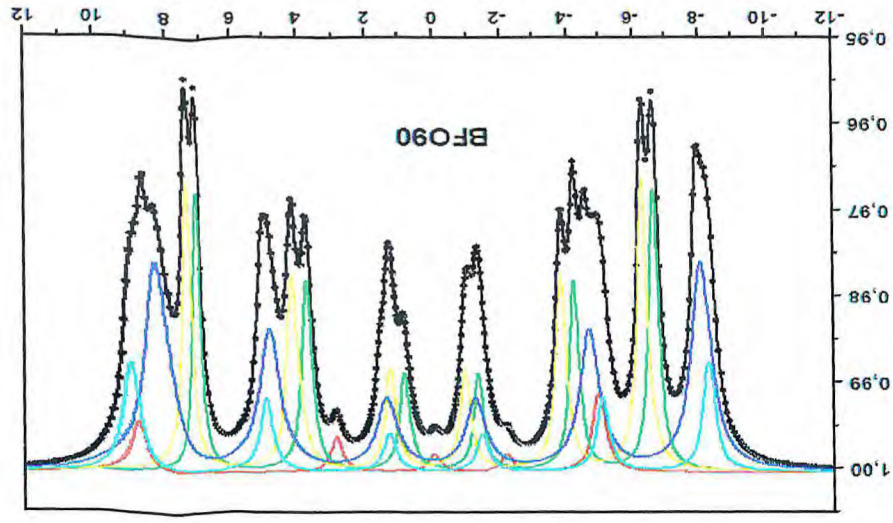


Figura 25: a) Espectro Mössbauer das amostras de Ba<sup>x</sup>Sr<sup>1-x</sup>Fe<sup>12</sup>O<sup>19</sup> sintetizadas a 1100°C/5h.

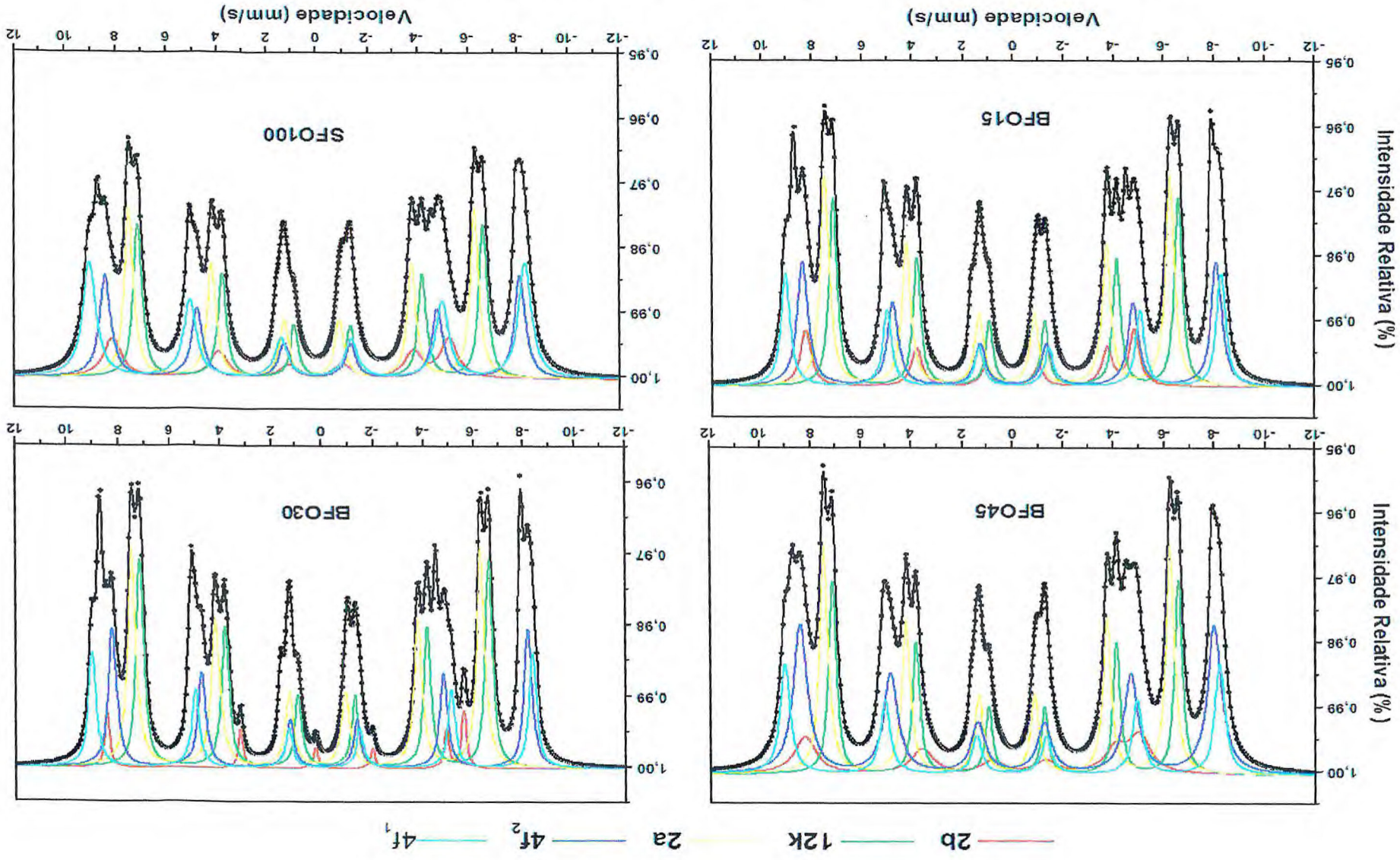


Figura 25: b) Espectro Mössbauer das amostras de Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> sintetizadas a 1100°C/5h



Tabela 5: Parâmetros hiperfinos obtidos para  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizada à  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$  no espectro Mössbauer medido a temperatura ambiente.

Amostras	Sítios	$\delta$ (mm/s)*	$\Delta$ (mm/s)*	$H_{\text{hf}}$ (Tesla)*	$R_A$ (%)*
BFO100	12k	0,323	0,295	42,58	41,00
	4f1	0,131	0,659	44,19	7,30
	4f2	0,238	0,281	54,05	24,80
	2a	0,047	0,052	51,13	13,80
	2b	0,200	1,903	42,56	6,40
BFO90	12k	0,320	0,227	42,00	8,10
	4f1	0,211	0,530	43,70	49,00
	4f2	0,240	0,369	54,30	12,70
	2a	0,220	0,134	51,60	16,30
	2b	0,250	2,700	41,40	1,90
BFO75	12k	0,322	0,288	42,34	23,00
	4f1	0,210	0,592	44,09	25,20
	4f2	0,240	0,265	54,35	13,30
	2a	0,203	0,150	51,95	36,20
	2b	0,260	2,630	41,82	1,30
BFO60	12k	0,330	0,272	42,47	21,80
	4f1	0,200	0,579	44,06	27,90
	4f2	0,244	0,213	54,40	20,20
	2a	0,160	0,153	51,85	24,50
	2b	0,270	2,710	41,76	2,50
BFO45	12k	0,329	0,277	42,48	37,50
	4f1	0,190	0,630	44,00	10,70
	4f2	0,239	0,300	54,40	16,70
	2a	0,127	0,018	51,80	22,20
	2b	0,299	2,600	41,80	7,40
BFO30	12k	0,343	0,343	42,16	18,40
	4f1	0,188	0,600	43,83	34,10
	4f2	0,238	0,155	54,39	11,60
	2a	0,060	0,046	51,78	14,20
	2b	0,301	2,550	41,78	3,70
BFO15	12k	0,324	0,283	42,33	33,50
	4f1	0,156	0,603	43,95	18,00
	4f2	0,238	0,237	54,40	14,20
	2a	0,058	0,133	51,66	17,80
	2b	0,242	2,554	41,62	3,800
SFO 100	12k	0,259	0,049	43,19	19,70
	4f1	0,235	0,809	43,15	27,00
	4f2	0,230	0,214	53,41	28,10
	2a	0,220	0,074	51,30	22,30
	2b	0,217	2,665	41,32	2,90

\*deslocamento isomérico ( $\delta$ ); desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ), campo magnético hiperfino ( $H_{\text{hf}}$ ) e área relativa dos subespectros ( $R_A$ ).

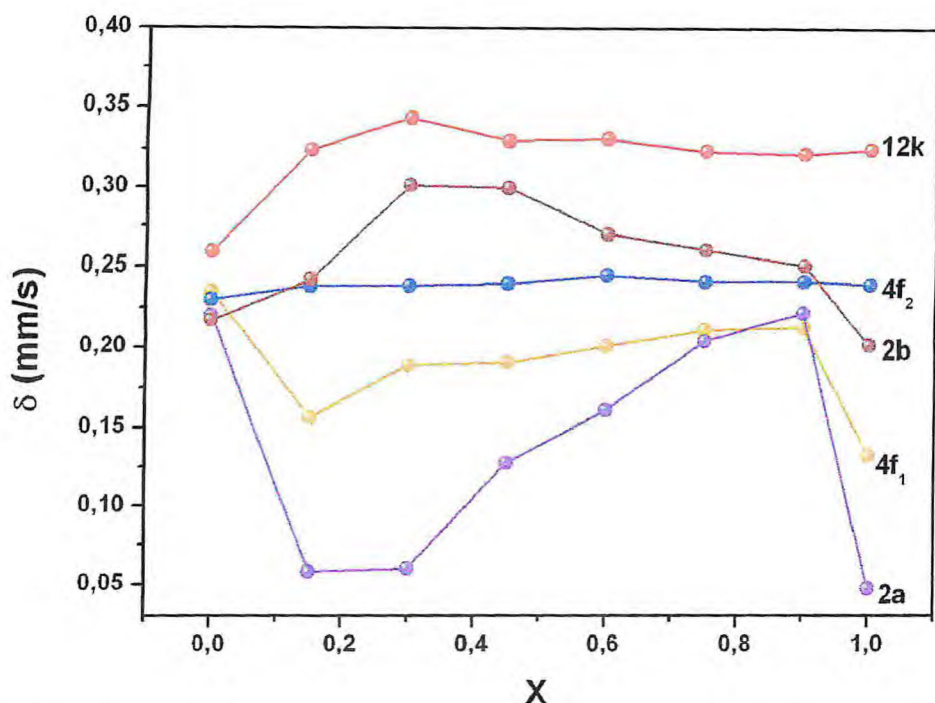


Figura 26: Variação do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) em função da composição da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

De acordo com os valores do deslocamento isomérico ( $\delta$ ) obtidos em todas as amostras (0,04 mm/s – 0,35 mm/s), os íons de ferro presentes nas hexaferritas, estão no estado de oxidação  $Fe^{+3}$ . Dyar (1985) obteve valores de desdobramento isomérico para  $Fe^{+2}$  na faixa de 0,9 - 1,5 mm/s.

Kuzmann et al. (2003) verificaram que o ferro na coordenação tetraédrica pode ser distinguido da coordenação octaédrica, com base no seu menor  $\delta$ , o que reflete uma covalência alta.  $\delta$  menor que 0,3 mm/s pode ser descrito como configuração de spin alto do  $Fe^{3+}$  na coordenação tetraédrica.

Com base no estudo de Kuzmann et al. (2003), verificou-se que os valores obtidos de  $\delta$  para sítio tetraédrico ( $4f_1$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  estão abaixo de 0,3 mm/s, podendo assumir que o  $Fe^{3+}$  nesse sítio encontra-se em configuração de spin alto.

Como pode ser observado na Figura 26 o sítio octaédrico (2a) teve maior variação com o aumento da concentração de Ba, cujo valor de  $\delta$  permaneceu constante no início ( $x = 0,15$  e  $0,30$ ) e aumentou com o aumento de  $x$ .



Segundo Evans et al. (1987), não existe nenhum dado de comparação para  $\delta$  ou campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ), para a bipirâmide trigonal do  $Fe^{3+}$  no sítio 2b. No entanto, existe uma correlação geral entre o número de coordenação e o  $\delta$ , logo poderia ser esperado que o  $\delta$  do  $Fe^{3+}$  (2b) ocupasse uma posição intermediária entre o  $Fe^{3+}$  (12k) e  $Fe^{3+}$  (4f<sub>1</sub>). Mas neste caso, a correlação geral entre o  $\delta$  e número de coordenação para  $Fe^{3+}$  de óxidos deveria ser aplicado com precauções, porque não há nenhuma mudança significativa na separação internuclear do sítio octaédrico para o bipirâmide trigonal na hexaferrita ( $MFe_{12}O_{19}$ ). Porém, os valores relativos ao  $\delta$  do sítio 2b não pode ser predito com confiança. Assim, talvez seja uma coincidência que o  $\delta$  (2b) seja menor do que  $\delta$  (4f<sub>2</sub>) em ambos compostos ( $BaFe_{12}O_{19}$  e  $SrFe_{12}O_{19}$ ). Além disso, os valores relativos de  $\delta$  não podem ser inteiramente atribuídos aos efeitos estáticos das ligações, pois o  $\delta$  (2b) é reduzida a 300 K, pelo acentuado efeito Doppler de segunda ordem, como resultado de seu movimento dinâmico no plano equatorial da bipirâmide trigonal (RENSEN (1969) citado por EVANS et al., 1987).

Como mostra a Figura 26, o  $\delta$  do sítio 2b da amostra BFO100 (0,20 mm/s) é levemente menor do que o  $\delta$  do sítio 2b da amostra SFO100 (0,22 mm/s). Esta diferença pode estar relacionada ao ambiente cristalográfico e químico do sítio 2b. Portanto, como o sítio 2b está mais próximo dos íons do metal ( $M^{2+}$ ), é esperado que este seja fortemente influenciado pela natureza desses íons (LILOT (1983) citado por EVANS et al., 1987). Pode-se observar também que todas as amostras intermediárias, apresentaram  $\delta$  (2b) maior do que os extremos (BFO100 e SFO100).

Com exceção das amostras BFO100 e SFO100, onde  $\delta$  (2b) <  $\delta$  (4f<sub>2</sub>), todas as demais amostras apresentaram  $\delta$  (2b) >  $\delta$  (4f<sub>2</sub>). Como relatado por Evans et al. (1987), este comportamento pode está relacionado a influências dos íons de  $Sr^{2+}$  e  $Ba^{2+}$  (Tabela 5 e Figura 26).

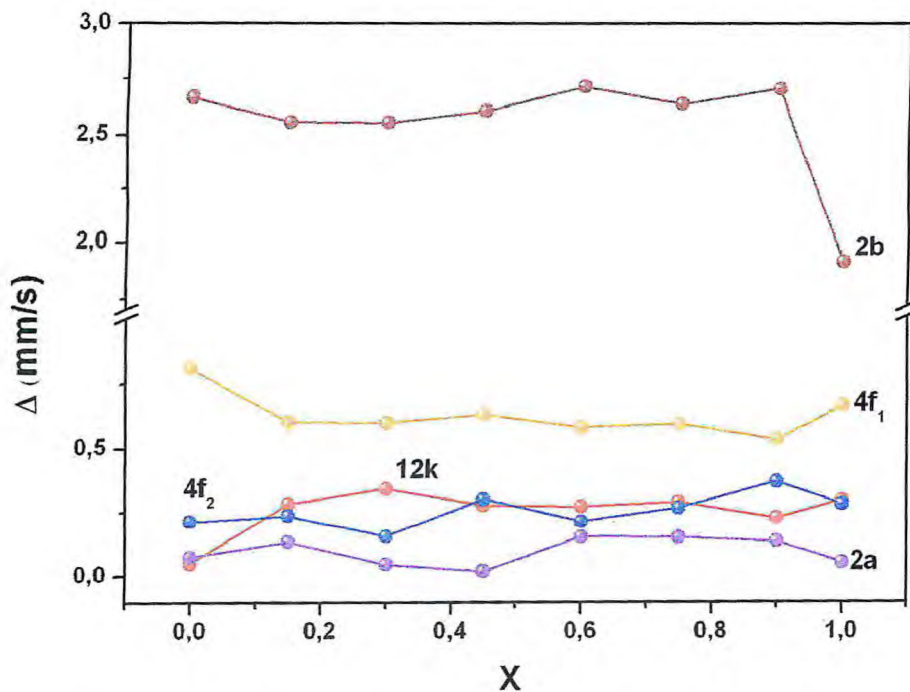


Figura 27: Variação do desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) em função da composição da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .

Na Figura 27 observou-se que não ocorreram grandes variações no desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) com a redução da concentração de Ba na hexaferrita. Entretanto, observa-se que o valor de  $\Delta$  da amostra BFO100, no sítio 2b ( $\Delta = 1,90$  mm/s) foi muito menor do que da amostra SFO100 ( $\Delta = 2,67$  mm/s).

O valor do  $\Delta$  para a amostra BFO100 está próximo do valor encontrado de  $\Delta = 1,12$  mm/s por Meaz e Bender (2003), e maior do que os encontrados por Grusková et al. (2002) e Gao et al. (2003) de  $\Delta = 0,21$  mm/s e  $0,32$  mm/s respectivamente, porém menor do que o encontrado por Pal et al. (2004) de  $\Delta = 2,36$  mm/s. Essa diferença provavelmente esteja relacionada com métodos e as temperaturas utilizadas na síntese da hexaferrita.

Já o valor encontrado para a amostra SFO100 está de acordo com os valores encontrados de  $\Delta = 2,30$  mm/s,  $2,28$  mm/s e  $2,02$  mm/s (LECHEVALLIER et al., 2004; THOMPSON e EVANS, 1993; ELKADY et al., 1998), respectivamente, para a hexaferrita de estrôncio.

Na Figura 28 verificou-se que os valores de  $H_{hf}$  são praticamente constantes em todos os sítios para as composições intermediárias, exceto para BFO90 onde



verificou-se que o valor de  $H_{hf}$  é mais baixo em relação as outras composições, principalmente nos sítios 2b (41,4 T), 12k (42 T) e 4f<sub>1</sub>, e (43,7 T).

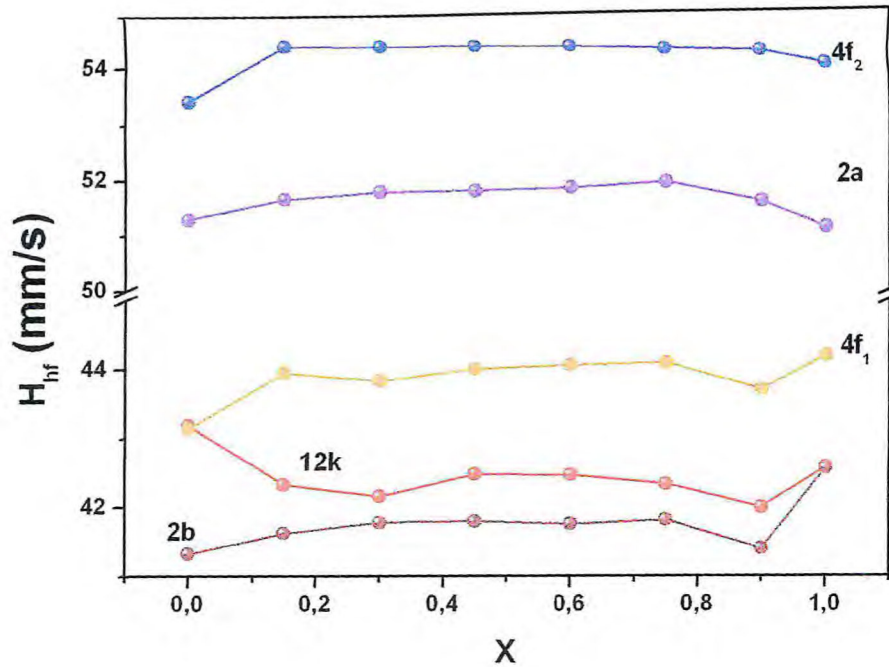


Figura 28: Variação do campo magnético hiperfino ( $H_{hf}$ ) em função da composição da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

#### 5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As figuras 29 e 30 apresentam as micrografias das amostras calcinadas e sinterizadas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ , respectivamente.

As amostras calcinadas apresentaram grãos distribuídos de forma heterogênea, aglomerados em diferentes massas, com formas agudas e alguns deles apresentando formas hexagonais, com dimensões que variaram de 200 - 295 nm. A amostra que apresentou menor tamanho de grão foi a SFO100 (203,60 nm) e a com maior tamanho foi a BFO100 (294,43 nm), como pode visto na Figura 29.

As amostras sinterizadas apresentaram grãos com tamanhos maiores que as calcinadas e mais unidos, com dimensões que variaram de 220 - 340 nm. A amostra que apresentou menor tamanho de grão foi a SFO100 e a com maior tamanho foi a BFO45. A Tabela 6 apresenta variação do tamanho do grão com a temperatura de sinterização.



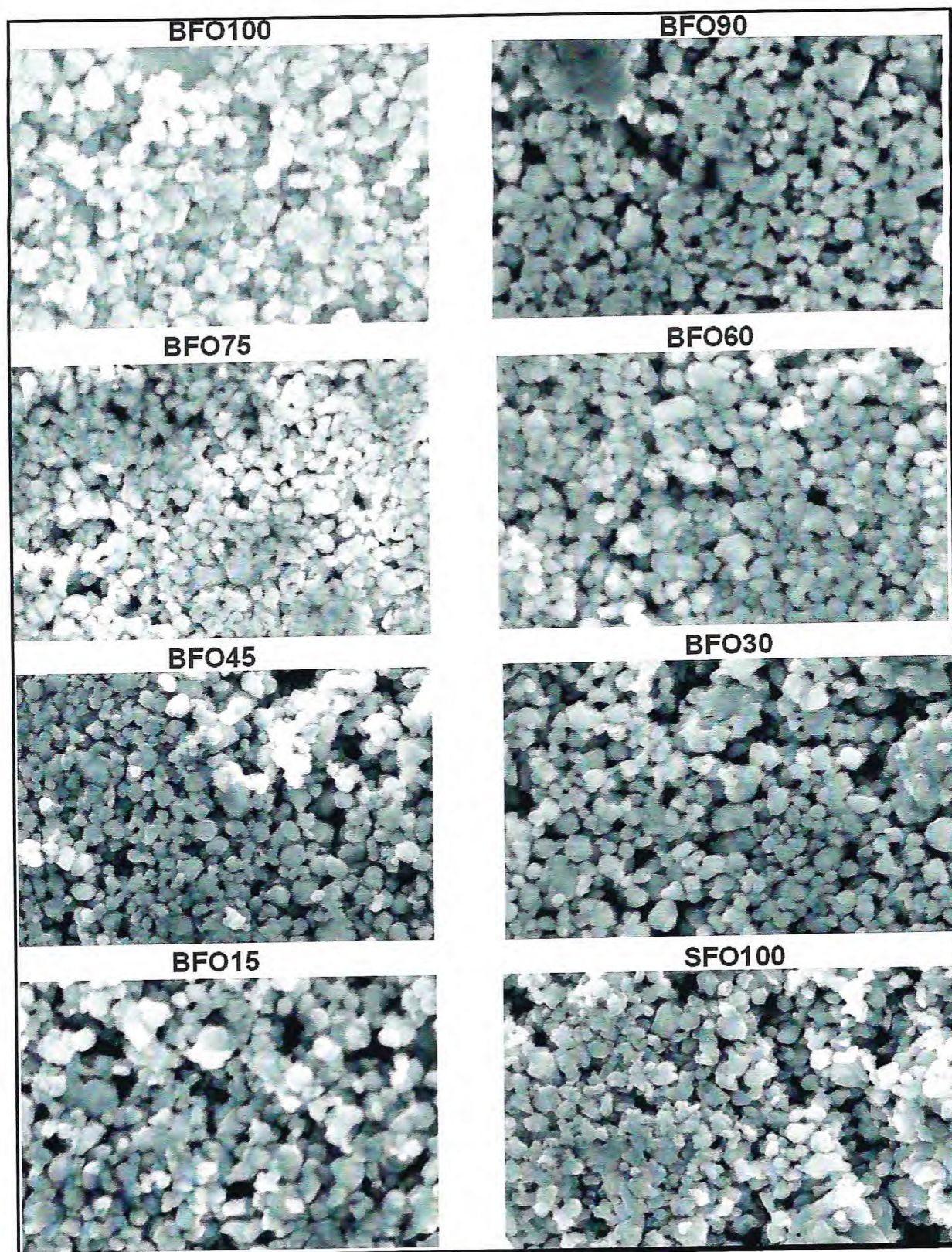


Figura 29: Micrografia das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$  com ampliação de  $15000\times$ .



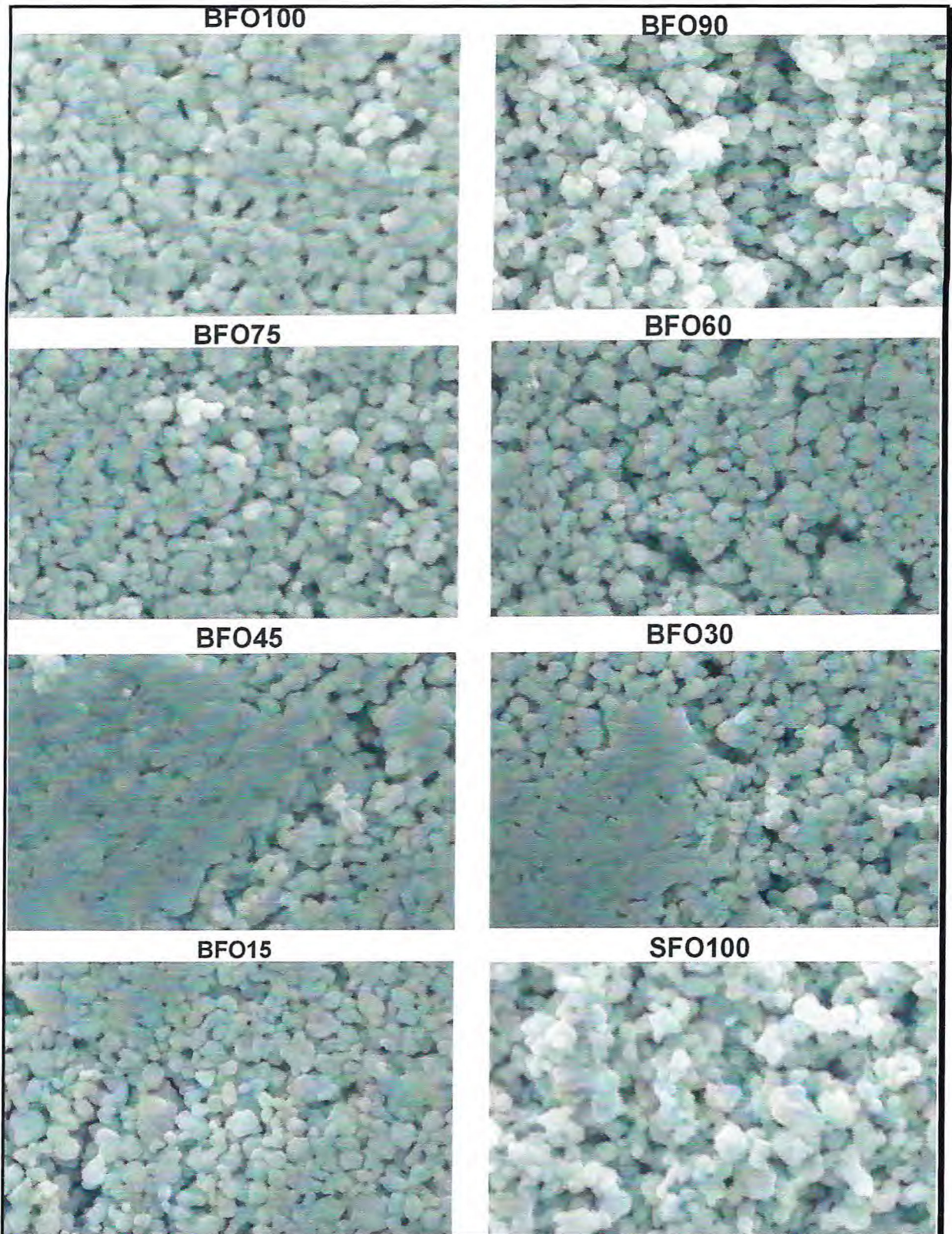


Figura 30: Micrografia das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizada a 1100°C/5h com ampliação de 15000x.



Tabela 6: Variação do tamanho de grão das amostras de  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  com a temperatura de calcinação e sinterização.

<b>Amostras</b>	<b>Calcinação 1000°C/24h</b>	<b>Sinterização 1100°C/5h</b>
<b>BFO100</b>	294,43 ± 73,98	304,80 ± 96,45
<b>BFO90</b>	219,80 ± 39,49	273,40 ± 29,62
<b>BFO75</b>	284,00 ± 59,18	298,44 ± 70,07
<b>BFO60</b>	257,80 ± 28,87	297,30 ± 57,59
<b>BFO45</b>	251,30 ± 60,57	337,00 ± 52,43
<b>BFO30</b>	228,80 ± 50,36	237,40 ± 67,10
<b>BFO15</b>	292,00 ± 72,91	301,00 ± 98,68
<b>SFO100</b>	203, 60 ± 34,72	228, 80 ± 73,64

O tamanho de grão obtido para a amostra SFO100 sinterizada de ~ 229 nm está próximo do valor encontrado por Ataie e Heshmati-Manesh (2001) de 230 nm para hexaferrita de estrôncio obtida por co-precipitação e calcinada a 900°C/45 min.

O tamanho de grão da amostra BFO100 sinterizada (~305 nm) encontra-se dentro da faixa encontrada por Huang et al. (2003) para a hexaferrita de bário (60 – 400 nm) obtida pela técnica de combustão de gel, com calcinação da amostra a 850°C/1h.

Os espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) das amostras calcinadas são apresentadas na Figura 31. Como já era esperado, o ferro (Fe), estrôncio (Sr), bário (Ba) e oxigênio (O) foram os principais elementos encontrados nas amostras.

A Tabela 7 apresenta os valores teórico e experimentais do percentual de massa atômica dos elementos Ba e Sr retirados do EDX das amostras. Os valores teóricos foram calculados respeitando a estequiometria de cada componente da amostra.



Tabela 7: Valores teóricos e experimentais (EDX) do percentual de massa atômica dos constituintes da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinadas  $1000^\circ C/24h$ .

Amostras	Teórico (% massa)	Experimental (% massa)
<b>BFO100</b>		
Ba	12,36	14,04
<b>BFO90</b>		
Ba	11,17	13,35
Sr	0,80	2,28
<b>BFO75</b>		
Ba	9,37	11,02
Sr	2,00	3,04
<b>BFO60</b>		
Ba	7,55	7,95
Sr	3,21	4,38
<b>BFO45</b>		
Ba	5,70	7,05
Sr	4,45	6,11
<b>BFO30</b>		
Ba	3,83	4,39
Sr	5,70	7,11
<b>BFO15</b>		
Ba	1,93	3,79
Sr	6,97	7,60
<b>SFO100</b>		
Sr	8,25	10,20

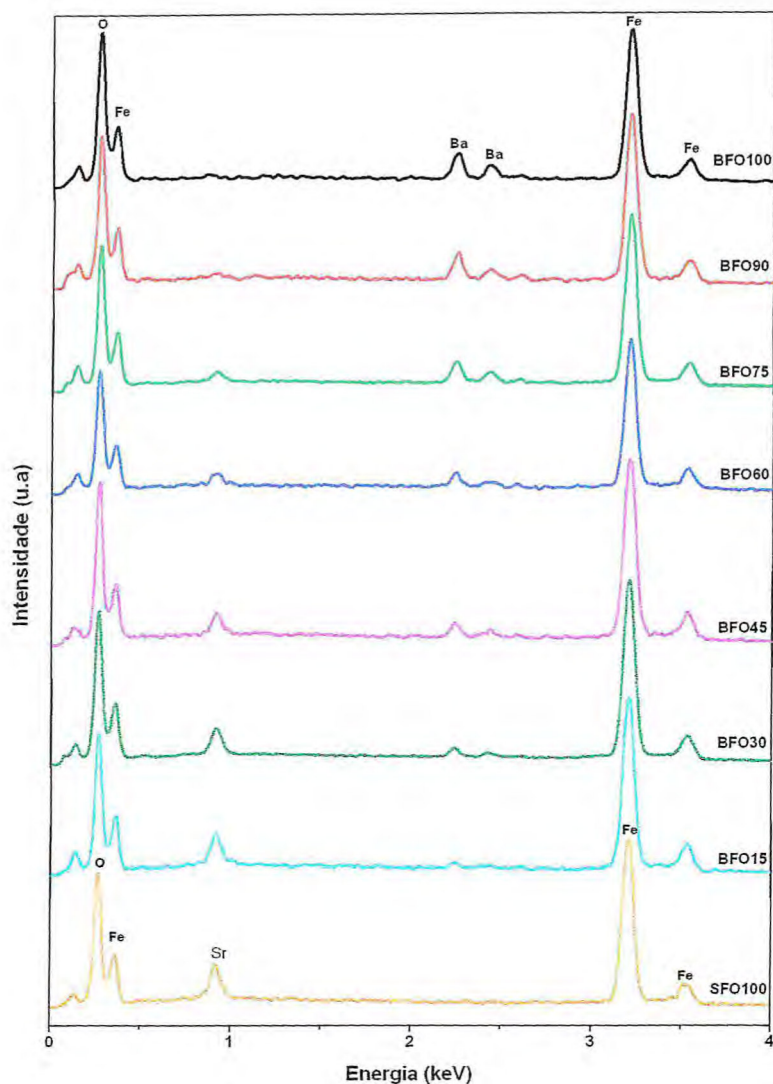


Figura 31: Espectros de energia dispersiva de raios-X (EDX) das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  calcinadas a  $1000^\circ\text{C}/24\text{h}$ .

#### 5.4.1 Densidade da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

A Tabela 8 apresenta os dados de densidade da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizadas obtidos pelo método de Arquimedes e pelo refinamento usando o método de Rietveld.

A amostra que apresentou a menor densidade relativa foi a BFO45 (86,31%) e com maior densidade foi a BFO90 (97,90%). Os valores experimentais e teóricos obtidos para a amostra BFO100 de  $4,98 \text{ g/cm}^3$  e  $5,36 \text{ g/cm}^3$  respectivamente, estão próximos dos valores encontrados por Feng e Jen (2002) de  $5,17 \text{ g/cm}^3$  e  $5,27 \text{ g/cm}^3$  respectivamente.



Os valores das densidades teóricas obtidas para as amostras BFO100 e SFO100 estão de acordo com valores encontrados por Goldman (2006) para as hexaferritas de bário ( $d = 5,30 \text{ g/cm}^3$ ) e de estrôncio ( $d = 5,12 \text{ g/cm}^3$ ).

Vale ressaltar que não foi utilizado nenhum tipo de dopante ou fundente para a sinterização dos discos das amostras, por isso considera-se bastante satisfatório os valores obtidos na densidade, com percentuais de densidade relativa na faixa de 86 – 98%.

Tabela 8: Densidade obtida pelos Métodos de Arquimedes e Rietveld para as amostras de  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  sinterizadas.

Amostras	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ (Arquimedes)	$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)}$ (raios-x, Rietveld)	$\rho_{\text{relativa}}$ %
<b>BFO100</b>	$4,98 \pm 1,112$	5,36	93,96
<b>BFO90</b>	$5,12 \pm 0,996$	5,29	97,90
<b>BFO75</b>	$4,96 \pm 0,809$	5,25	94,66
<b>BFO60</b>	$4,99 \pm 0,674$	5,23	95,05
<b>BFO45</b>	$4,54 \pm 0,325$	5,20	86,31
<b>BFO30</b>	$4,84 \pm 0,832$	5,40	92,02
<b>BFO15</b>	$4,85 \pm 0,483$	5,60	92,03
<b>SFO100</b>	$4,46 \pm 0,302$	5,38	87,45

## 5.5 Espectroscopia de Impedância

### 5.5.1 Propriedades dielétricas da $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ a temperatura ambiente

Os valores da permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ), tangente de perda dielétrica ( $tg \delta_E$ ) da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  nas frequências de 100 Hz, 1KHz e 1 MHz são mostrados na Tabela 9. A variação da permissividade dielétrica (parte real e parte imaginária), tangente de perda dielétrica e resistividade dielétrica ( $\rho$ ) em função da frequência são mostrados nas Figuras 32-34 respectivamente.

Como pode ser visto na Figura 32, quando se inicia a substituição na ferrita de bário ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) a permissividade dielétrica diminui rapidamente ( $x = 0,90$ ), e em seguida aumenta gradativamente com o aumento da concentração dos íons de estrôncio ( $\text{Sr}^{2+}$ ) na estrutura da hexaferrita, atingindo um valor mínimo para a amostra BFO90 ( $\text{Ba}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ) e um máximo para BFO15 ( $\text{Ba}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ),

em toda faixa de frequência (Tabela 9). Comportamento semelhante foi observado para a tangente de perda dielétrica (Figura 33).

A amostra BFO100 apresentou valores de permissividade dielétrica (735,64, 394,85 e 52,04 respectivamente) maiores do que a SFO100 (227,52, 120,72 e 19,09 respectivamente) na faixa de frequência de 100 Hz, 1 kHz e 1 MHz, conforme pode ser visto na Tabela 9.

A resistividade dielétrica da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  aumenta consideravelmente com o início da substituição dos íons de  $Ba^{2+}$ , e em seguida vai diminuindo gradativamente com o aumento das concentrações dos íons de  $Sr^{2+}$  em toda a faixa frequência estudada. Atingindo um valor máximo de  $7,28 \times 10^5 \Omega.m$  (BFO90) e um mínimo de  $1,06 \times 10^5 \Omega.m$  (BFO15), como pode ser visto na Figura 35. Observou-se também que a resistividade dielétrica diminuiu para todas as amostras com o aumento da frequência, mas os valores permaneceram dentro da faixa  $10^{-1}$  até  $10^6 \Omega.m$  indicada para ferritas à temperatura ambiente citada por Moulson (2003).



Tabela 9: Permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ), tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta_E$ ) da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  em 100 Hz, 1kHz e 1 MHz.

Amostras	100 Hz		1 kHz		1MHz	
	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta_E$	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta_E$	$\epsilon_r'$	$\text{tg } \delta_E$
<b>BFO100</b>	738,83 ± 4,50	4,13 ± 1,18	393,11 ± 2,47	1,10 ± 0,28	54,06 ± 2,86	0,74 ± 0,01
<b>BFO90</b>	104,22 ± 2,35	2,07 ± 0,66	57,43 ± 3,93	0,81 ± 0,01	12,80 ± 0,29	0,22 ± 0,06
<b>BFO75</b>	126,42 ± 1,67	2,82 ± 1,04	71,86 ± 0,57	0,87 ± 0,08	15,50 ± 0,40	0,26 ± 0,01
<b>BFO60</b>	180,85 ± 0,59	2,38 ± 1,80	101,17 ± 0,88	0,97 ± 0,21	17,66 ± 0,86	0,40 ± 0,08
<b>BFO45</b>	277,12 ± 2,21	3,58 ± 0,32	132,64 ± 1,27	1,23 ± 0,23	23,15 ± 1,02	0,41 ± 0,01
<b>BFO30</b>	437,16 ± 3,01	3,40 ± 0,40	225,07 ± 0,28	1,20 ± 0,35	38,68 ± 1,15	0,51 ± 0,01
<b>BF015</b>	465,55 ± 5,74	4,51 ± 1,29	217,24 ± 0,04	1,36 ± 0,33	40,31 ± 1,56	0,52 ± 0,01
<b>SFO100</b>	227,48 ± 0,08	4,55 ± 0,93	119,86 ± 1,22	1,55 ± 0,66	19,39 ± 0,42	0,45 ± 0,08

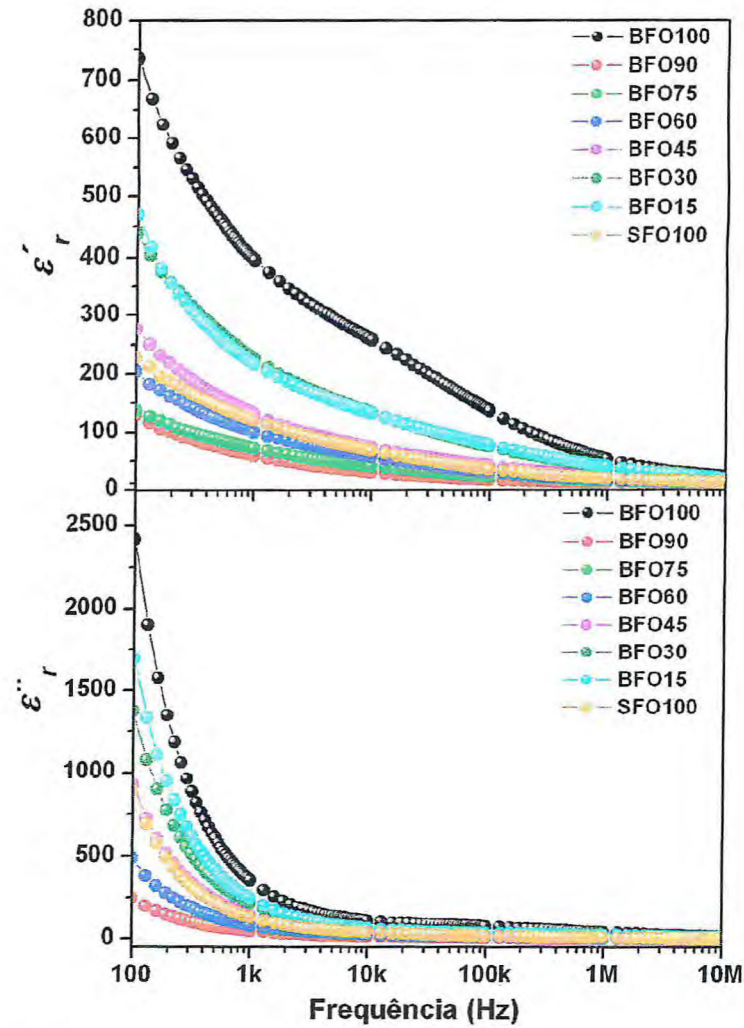


Figura 32: Permissividade dielétrica parte real ( $\epsilon_r'$ ) e parte imaginária ( $\epsilon_r''$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

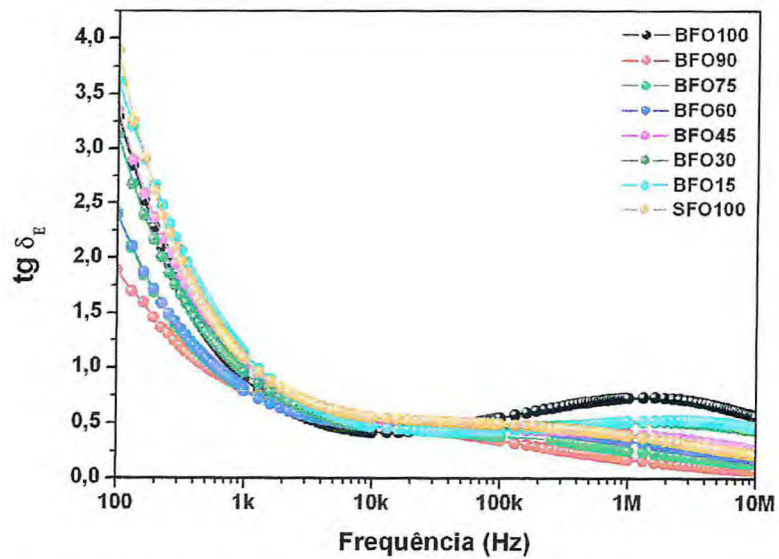


Figura 33: Tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta_E$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$



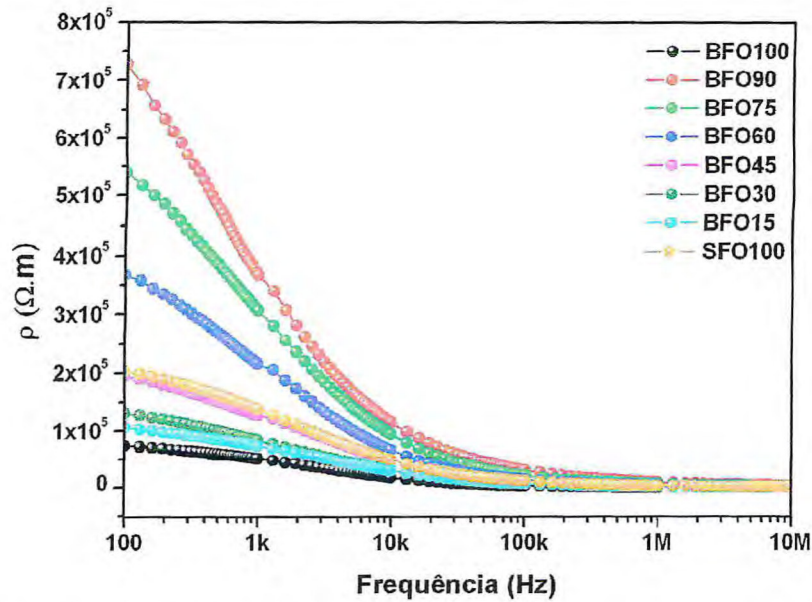


Figura 34: Resistividade dielétrica ( $\rho$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

### 5.5.2 Propriedades dielétricas da $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ em função da temperatura

A partir dos dados experimentais plotados no plano complexo de impedância, pode-se verificar a influência dos efeitos dos grãos e contorno de grão nas propriedades dielétricas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ . Este fato geralmente resulta na presença de dois semicírculos separados no gráfico de  $Z' \times Z''$ , onde um representa o efeito dos grãos em altas frequências, enquanto o outro representa o efeito dos contornos de grão em baixa frequências (Figura 35). Este tipo de comportamento elétrico pode ser explicado através do circuito equivalente RC (resistência R e capacitância C) que consiste na combinação paralela de circuitos RC conectados em série (MCDONALD, 1987). Estes semicírculos iniciam a partir da origem, indicando que não há resistência em série ( $R_s$ ) ligada ao circuito equivalente RC.

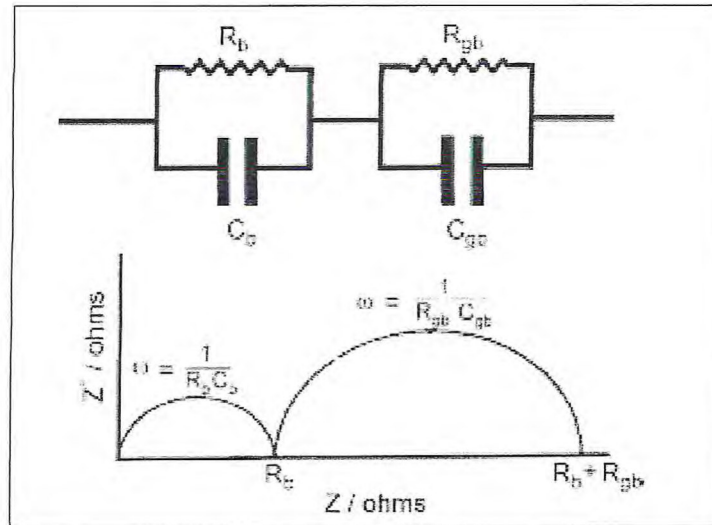


Figura 35: Circuito equivalente RC

Como os resultados das propriedades dielétrica das amostras da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  com a variação de temperatura apresentaram comportamento semelhantes, escolheu-se quatro amostras (BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100) para representar os resultados obtidos nesse estudo.

A Figura 36 mostra o gráfico do plano de impedância complexo (parte real da impedância  $Z'$  versus a parte imaginária da impedância  $Z''$ ) na faixa de temperatura de 298 K - 373 K para a hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ . Na temperatura de 298 K as amostras apresentam apenas um semicírculo, mais com o aumento da temperatura as curvas se tornaram mais definidas mostrando uma combinação de dois semicírculos. Cada um desses semicírculos estão associados com a resposta elétrica de uma região nas amostras. Isto indica que as propriedades dielétricas da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  estão relacionadas com as contribuições da condutividade, do grão e contorno de grão implícitos na curva de impedância. Como a temperatura aumenta, o ponto que intercepta o eixo real ( $Z'$ ) muda na direção da origem indicando a diminuição na resistividade elétrica e aumento na condutividade elétrica das amostras.



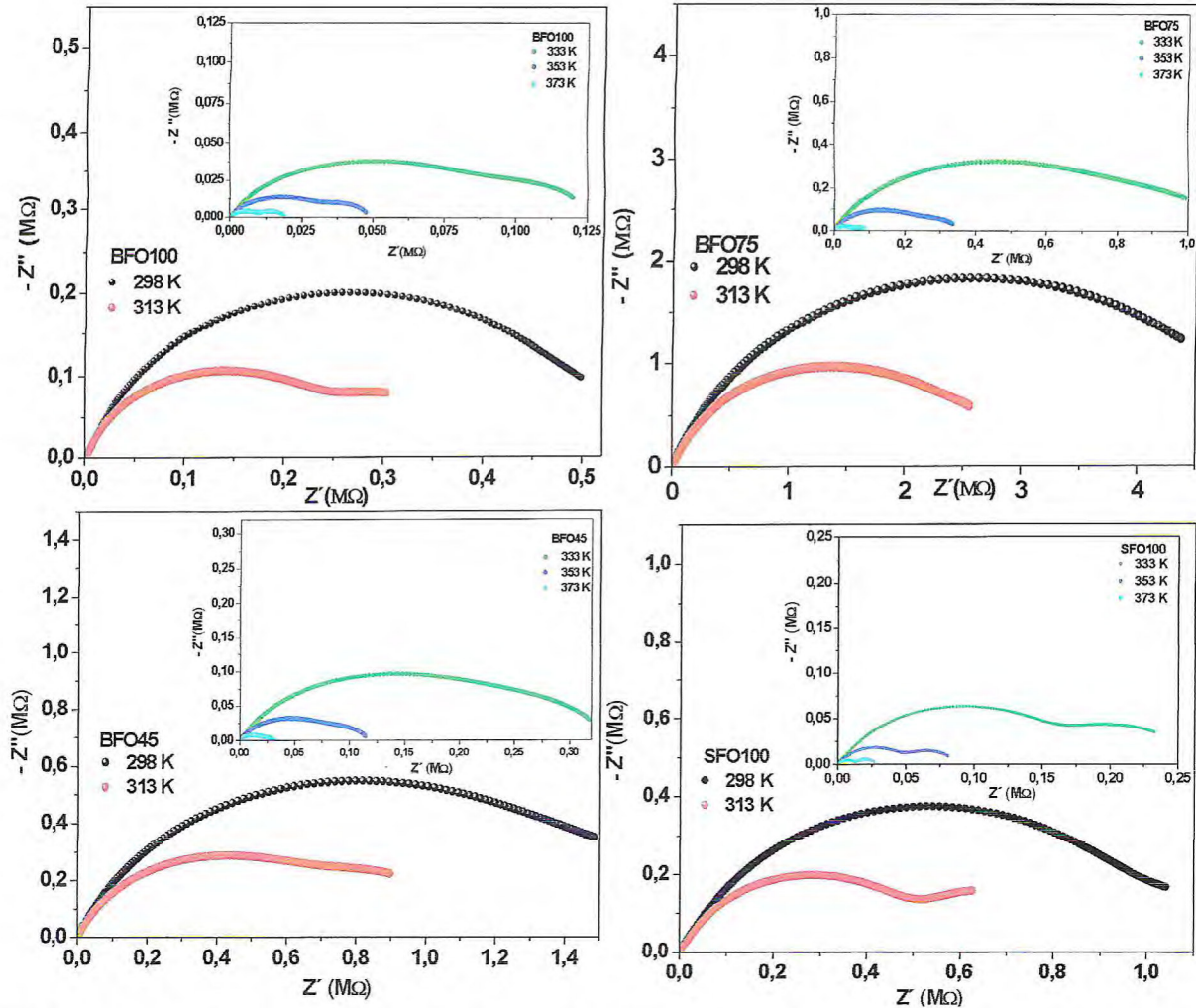


Figura 36: Gráficos do plano de impedância complexo na faixa de temperatura de 298 K - 373 K para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100.

As formas das curvas apresentadas na Figura 36 sugerem que a 298 K as propriedades elétricas das amostras sofrem maior influência dos contornos de grão, caracterizado pela presença de um único semicírculo. Porém na faixa de 313 K a 373 K, as propriedades dielétricas sofreram influências tanto dos contornos de grão como do grão, caracterizadas pela presença de dois semicírculo, o primeiro na região de alta frequência e outro na região de baixa frequência respectivamente. Portanto, as propriedades dielétricas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  pode ser representada pelo circuito equivalente mostrado na Figura 35.

A Figura 37 mostra a variação de impedância imaginária ( $Z''$ ) em função da frequência da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  na faixa de temperatura de 298 K – 373 K, onde observa-se uma diminuição no valor máximo de  $Z''$  e seu deslocamento para frequências maiores com o aumento da temperatura. A mudança na frequência da

posição do pico com a mudança de temperatura sugere a presença de processos de relaxações no material dependentes da temperatura (JONSCHER, 1983).

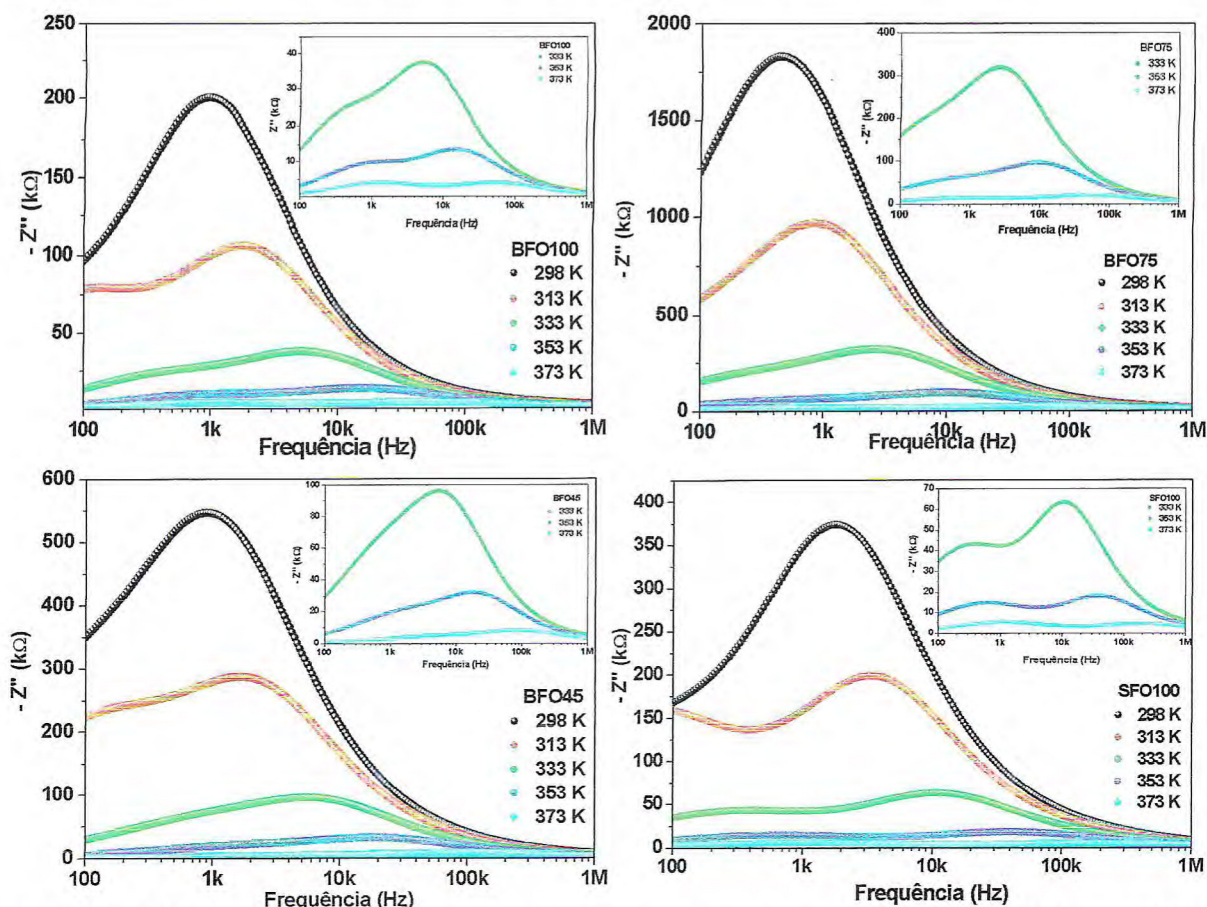


Figura 37: Variação de  $Z''$  com a frequência para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na faixa de temperatura 298 K – 373 K.

A Figura 38 mostra a variação da condutividade elétrica alternada ( $\sigma_{AC}$ ) em função da frequência e temperatura para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100. Verificou-se que a condutividade em todas as amostras mostrou uma dispersão com relação à frequência. Em baixa frequência a condutividade tornou-se independente da frequência e seu valor corresponde à condutividade em corrente contínua ( $\sigma_{DC}$ ). Em frequências relativamente maiores a condutividade começa a aumentar com o aumento da frequência (ABO EL ATA e ATTIA, 2003).

A dispersão na  $\sigma_{AC}$  foi observada antes para outras ferritas (GUYOT, 1980; KUANG et al., 1989). Para ferritas policristalinas a  $\sigma_{AC}$  pode ser explicada com base na polarização interfacial formada devido à estrutura heterogênea da ferrita. De acordo com o modelo de Maxwell e Wagner e a teoria fenomenológica de Koops (1951), a ferrita atuaria como um capacitor multicamadas, em que as amostras de



ferrita são caracterizadas por uma microestrutura constituída de espessas camadas condutoras, os grãos (com condutividade  $\sigma_1$ , constante dielétrica  $\epsilon_1$  e espessura  $d_1$ ), separadas por finas camadas resistivas, os contornos de grãos (com  $\sigma_2$ ,  $\epsilon_2$  e  $d_2$ ). A impedância desse capacitor multicamadas pode ser representada como

$$Z^{-1} = R^{-1} + J \omega C \quad (32)$$

onde  $\omega$  é frequência angular ( $\omega = 2\pi f$ ), R e C são resistência e capacitância em paralelo do material, respectivamente. De acordo com essa equação, acima de uma certa frequência, o inverso da impedância ( $Z^{-1}$ ) da multicamada diminui, e portanto a  $\sigma_{AC}$  da ferrita se eleva com o aumento com a frequência (ABO EL ATA e ATTIA, 2003; SMITH e WIJN, 1959).

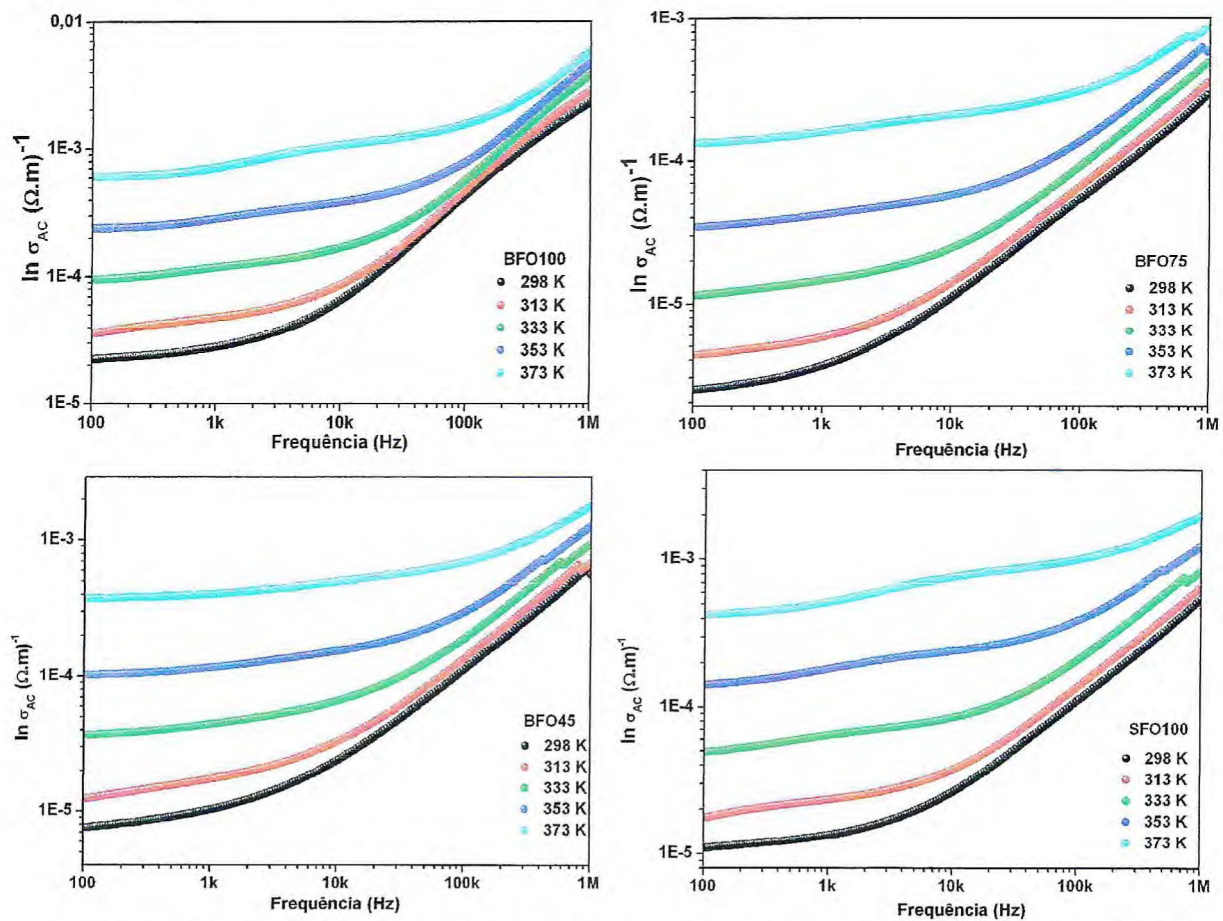


Figura 38: Variação da condutividade para as amostras BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na faixa de temperatura 298 K – 373 K.

A Figura 39 mostra a variação da condutividade ( $\ln \sigma_{AC}$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  pelo inverso da temperatura ( $1000/T$ ) em diferentes frequências. Observa-se que  $\sigma_{AC}$  aumenta em função da temperatura e da frequência. Esse aumento pode ser atribuído à mudança na mobilidade e na frequência de saltos (hopping) dos transportadores de carga (elétrons) com o aumento da temperatura (ABO EL ATA e ATTIA, 2003).

A variação linear de  $\sigma_{AC}$  em toda faixa de temperatura, confirma que as propriedades de transporte nos materiais são ativados termicamente e seguem a equação de Arrhenius (equação 32), como foi observado por Abo El Ata e Attia (2003) para hexaferrita tipo Y ( $Ba_2Ni_{2-x}Zn_xFe_{12}O_{22}$ ).

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (33)$$

onde  $\sigma$  é condutividade,  $\sigma_0$  é o fator pré-exponencial constante,  $E_a$  é a energia de ativação para a condutividade,  $k$  é constante de Boltzmann ( $8,62 \times 10^{-5}$  eV / K). Na Tabela 10 encontram-se os valores da  $E_a$  para condutividade elétrica AC da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  obtidos do gráfico de Arrhenius (Figura 39).



Tabela 10: Energia de ativação ( $E_a$ ) da condutividade elétrica AC para hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  em diferentes frequências.

Amostras	Energia de Ativação (eV)									
	100 Hz	R*	1 kHz	R*	10 kHz	R*	100 kHz	R*	1 MHz	R*
BFO100	0,43	-0,99	0,42	-1,00	0,35	-0,98	0,15	-0,93	0,12	-1,00
BFO90	0,53	-0,98	0,48	-0,97	0,34	-0,95	0,21	-0,97	0,16	-0,99
BFO75	0,50	-0,99	0,48	-0,98	0,36	-0,96	0,21	-0,96	0,13	-0,99
BFO60	0,50	-0,99	0,48	-0,99	0,39	-0,97	0,21	-0,96	0,14	-0,99
BFO45	0,50	-0,99	0,46	-0,99	0,38	-0,98	0,22	-0,96	0,15	-0,99
BFO30	0,51	-0,99	0,47	-0,99	0,39	-0,97	0,21	-0,94	0,13	-0,99
BFO15	0,43	-0,98	0,42	-0,97	0,38	-0,97	0,22	-0,94	0,13	-0,99
SFO100	0,47	-0,99	0,47	-0,99	0,43	-0,98	0,27	-0,96	0,16	-0,97

R\* = Coeficiente de correlação linear

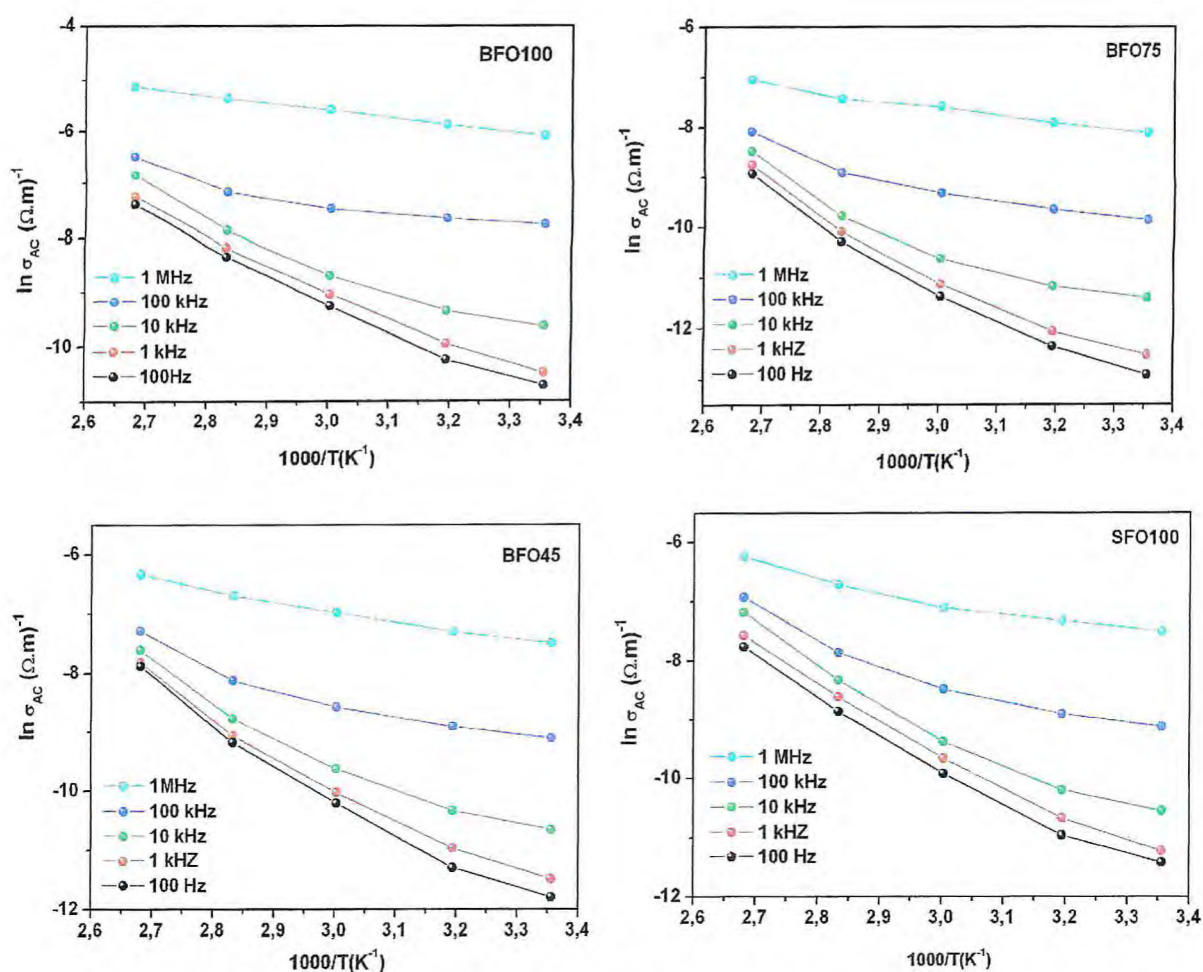


Figura 39: Variação da condutividade ( $\ln \sigma_{ac} \times 1000/T$ ) com a temperatura para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 em diferentes frequências.

A Figura 40 mostra a variação do módulo imaginário ( $M''$ ) com a frequência nas temperaturas de 298 K-373 K, na qual pode-se observar dois picos de relaxação bem definidos nessa faixa temperatura: o primeiro pico na faixa de 100 Hz - 100 kHz e o segundo na faixa de 1 MHz - 10 MHz. A altura do primeiro pico aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura, enquanto a altura do segundo diminui com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído a uma forte relação entre o mecanismo de condução e a polarização dielétrica nas ferritas (RABINKIN e NOVIKOVA (1960) e IWAYCHI (1971) citados por ABO EL ATA e ATTIA, 2003). Com o aumento da temperatura, o número de transportadores de carga aumenta, resultando em um intervalo maior de acúmulo de carga de polarização, e conseqüentemente um aumento nos parâmetros dielétricos ( $\sigma$ ,  $\epsilon$  etc.). A frequência dos picos de  $M''$  ( $f_{M''}$ ), onde estes são máximos, foram calculados para cada temperatura. A dependência da frequência dos picos de relaxação do módulo



imaginário ( $f_{M''}$ ) para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 são apresentadas na Figura 42. Pode-se verificar que a frequência aumenta com o aumento da temperatura. A relação linear entre  $\ln f_{M''}$  e  $1000/T$  segue a equação de Arrhenius para módulo imaginário que é dada por:

$$f_{M''} = f_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}} \quad (34)$$

onde  $f_0$  é o fator pré-exponencial constante,  $k$  é a constante de Boltzmann, e  $E_a$  é a energia de ativação do processo de relaxação. A energia de ativação ( $E_a$ ) foi calculada da inclinação da reta da Figura 41 para cada composição da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  e são mostradas na Tabela 11.

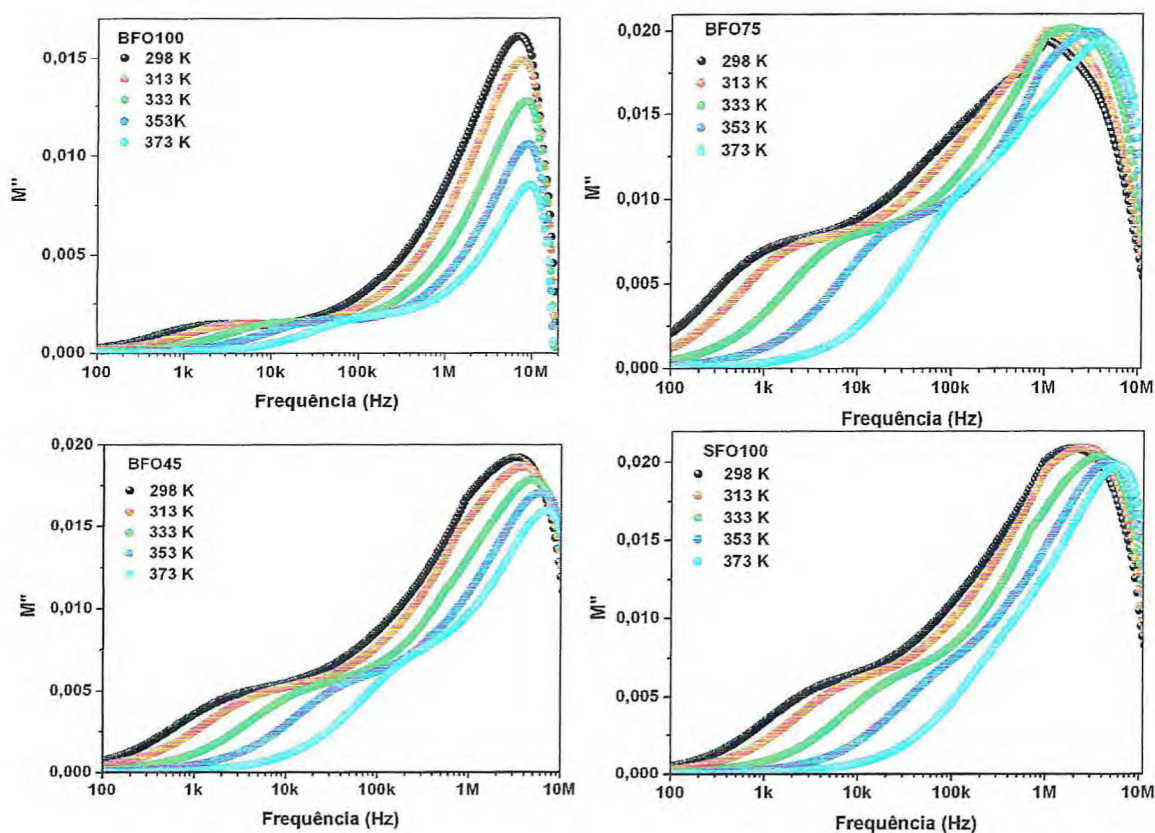


Figura 40: Variação do módulo imaginário ( $M''$ ) com a frequência para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 em diferentes temperaturas.

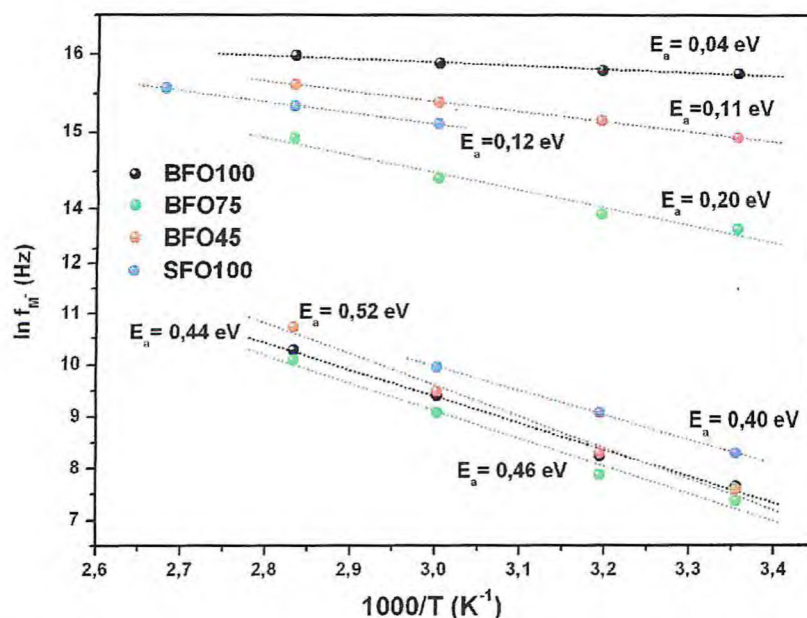


Figura 41: Dependência da frequência de relaxação ( $\ln f_{M''}$ ) de  $M''$  com a temperatura para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100.

Tabela 11: Energia de ativação ( $E_a$ ) dos processos de relaxação no módulo imaginário da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .

Amostras	$E_a$ (eV)			
	1ª Relaxação	$R^*$	2ª Relaxação	$R^*$
BFO100	0,44	-1,00	0,04	-1,00
BFO90	0,30	-1,00	0,22	-1,00
BFO75	0,46	-0,99	0,20	-0,99
BFO60	0,41	-1,00	0,18	-1,00
BFO45	0,52	-0,99	0,11	-1,00
BFO30	0,49	-1,00	0,05	-1,00
BFO15	0,44	-0,99	0,04	-0,99
SFO100	0,40	-1,00	0,12	-1,00

$R^*$  = Coeficiente de correlação linear

A variação da energia de ativação ( $E_a$ ) com a composição da  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  é apresentada na Figura 42. Como pode ser observado a  $E_a$  aumentou gradualmente com o aumento da concentração dos íons de  $Ba^{2+}$  até 45% no primeiro processo, porém a partir de 60% houve uma redução, principalmente nas amostras BFO90 e BFO60 ( $E_a = 0,30$  eV e  $E_a = 0,41$  eV respectivamente). Enquanto no segundo processo a variação da  $E_a$  foi proporcional ao aumento da concentração de  $Ba^{2+}$ .



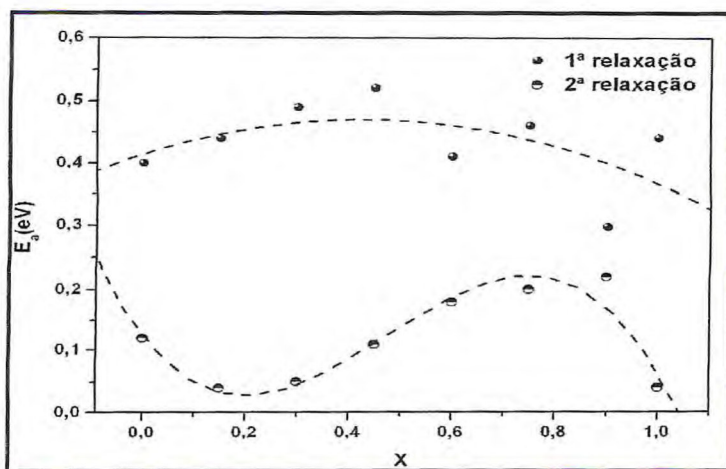


Figura 42: Variação da  $E_a$  com a composição da  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .

Para verificar se o primeiro processo de relaxação do módulo imaginário é devido à condutividade elétrica DC ( $\sigma_{DC}$ ), fez-se o gráfico de Arrhenius para a condutividade na frequência de 100 Hz (Figura 43), onde o valor da condutividade é independente da frequência.

Os valores da energia de ativação encontrados no gráfico da Figura 43 para a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  estão próximos aos valores da  $E_a$  obtidos no primeiro processo de relaxação do módulo imaginário (ver Tabela 12), o que indica que este processo é devido à variação da condutividade DC ( $\sigma_{DC}$ ) com a temperatura. Enquanto que segundo processo de relaxação provavelmente é mais influenciado pela condutividade elétrica AC.

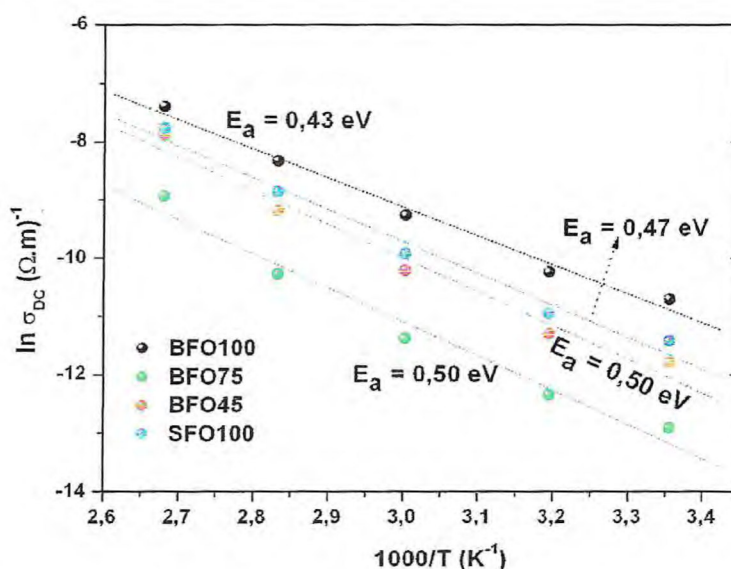


Figura 43: Gráfico de Arrhenius para a condutividade  $\sigma_{DC}$  para BFO100, BFO75, BFO45 e SFO100 na frequência de 100 Hz

Tabela 12: Energia de ativação ( $E_a$ ) obtida do gráfico de  $\ln \sigma_{DC} \times 1000/T$  ( $K^{-1}$ ) na frequência de 100 Hz para hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .

Amostras	$E_a$ (eV)	$R^*$
BFO100	0,43	-0,99
BFO90	0,53	-0,98
BFO75	0,50	-0,99
BFO60	0,50	-0,99
BFO45	0,50	-0,99
BFO30	0,51	-0,99
BFO15	0,43	-0,98
SFO100	0,47	-0,99

$R^*$  = Coeficiente de correlação linear

## 5.6 Propriedades Magnéticas

### 5.6.1 Permeabilidade magnética ( $\mu_r'$ ) e tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ )

As Figuras 44-45 mostram a parte real ( $\mu_r'$ ) e imaginária ( $\mu_r''$ ) da permeabilidade magnética e a tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ ) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  em função da frequência. Os valores encontrados para  $\mu_r'$  e  $tg \delta_M$  são resumidos na Tabela 13. A amostra SFO100 apresentou  $\mu_r'$  maior do que a amostra BFO100, em toda faixa de frequência estudada. A substituição dos íons de  $Ba^{2+}$  por  $Sr^{2+}$  não ocasionou grandes modificações nos valores de permeabilidade magnética da liga da hexaferrita. Em 100 MHz amostras BFO30 e BFO15 atingiram um valor máximo ( $\mu_r' = 1,40$ ) enquanto as BFO90, BFO60 e BFO45 um valor mínimo ( $\mu_r' = 1,28$ ). O valor de  $\mu_r'$  para todas as amostras aumentaram com o aumento da frequência (Figura 44, Tabela 13).

Os valores obtidos de  $\mu_r'$  para a amostra BFO100 de 1,22 – 1,70 (Figura 44 e Tabela 13), estão próximos aos verificados por Jacobo et al. (1998),  $\mu_r' = 1,47$ , para a hexaferrita de bário sinterizada a 1100°C/2h,  $d = 3,7 \text{ g/cm}^3$ , na mesma faixa de frequência.

As amostras BFO100 e SFO100 apresentaram valores  $\mu_r'$ , em 1,5 GHz (1,70 e 1,87 respectivamente) maior que os encontrados por Bahadoor (2005), de 1,08 e 1,06, respectivamente em uma faixa de frequência muito maior (8 – 12 GHz).



Em 100 MHz, a amostra BFO45 apresentou menor  $\text{tg } \delta_M$  ( $5,0 \times 10^{-3}$ ) e variou entre  $2,8 \times 10^{-2}$  a  $7,2 \times 10^{-2}$  para demais amostras.

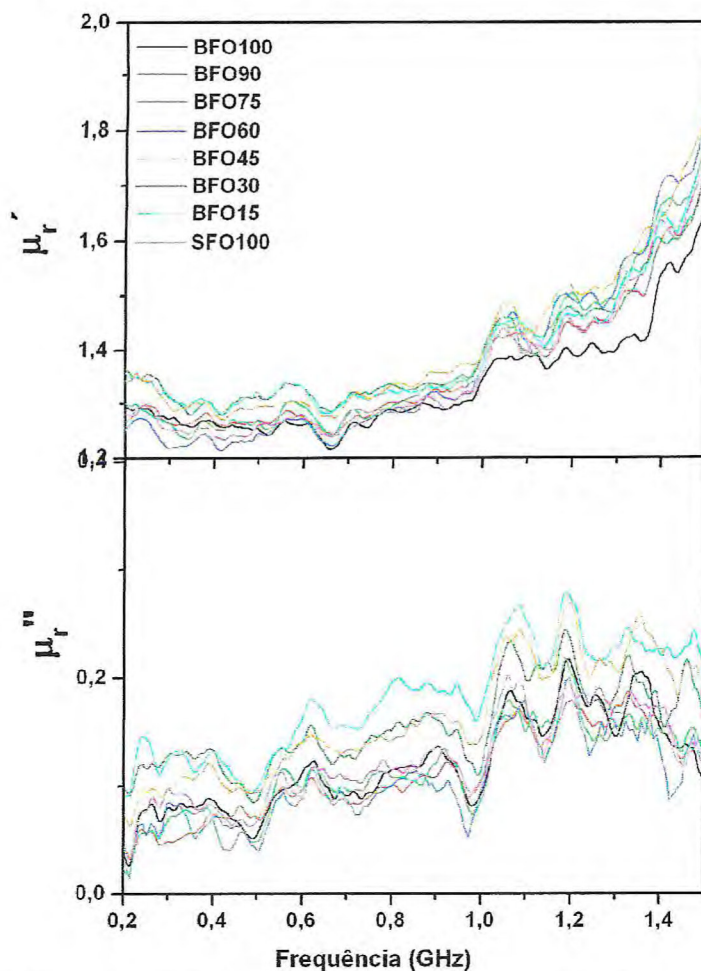


Figura 44: Permeabilidade magnética parte real ( $\mu_r'$ ) e parte imaginária ( $\mu_r''$ ) da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$

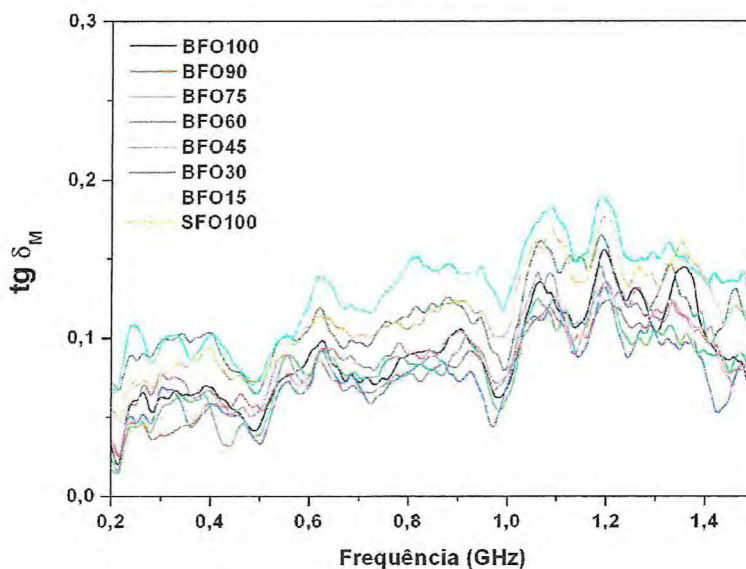


Figura 45: Tangente de perda magnética ( $\delta_M$ ) da hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ .

Tabela 13: Permeabilidade magnética ( $\mu_r'$ ) e tangente de perda magnética ( $tg \delta_M$ ) das amostras da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizadas a 1100°C/5h.

Amostras	100 MHz		1,0 GHz		1,5 GHz	
	$\mu_r'$	$tg \delta_M$	$\mu_r'$	$tg \delta_M$	$\mu_r'$	$tg \delta_M$
<b>BFO100</b>	1,22 ± 0,15	6,3x10 <sup>-2</sup> ± 0,007	1,37 ± 0,070	6,9x10 <sup>-2</sup> ± 0,011	1,70 ± 0,02	4,3x10 <sup>-2</sup> ± 0,055
<b>BFO90</b>	1,21 ± 0,10	5,4x10 <sup>-2</sup> ± 0,004	1,36 ± 0,030	8,4x10 <sup>-2</sup> ± 0,015	1,76 ± 0,00	6,7x10 <sup>-2</sup> ± 0,000
<b>BFO75</b>	1,25 ± 0,16	2,8x10 <sup>-2</sup> ± 0,003	1,42 ± 0,010	5,8 x10 <sup>-2</sup> ± 0,007	1,83 ± 0,01	4,5x10 <sup>-2</sup> ± 0,003
<b>BFO60</b>	1,26 ± 0,03	4,7 x10 <sup>-2</sup> ± 0,005	1,41 ± 0,060	8,2x10 <sup>-2</sup> ± 0,031	1,88 ± 0,04	4,2 x10 <sup>-2</sup> ± 0,024
<b>BFO45</b>	1,27 ± 0,02	5,0 x10 <sup>-3</sup> ± 0,004	1,36 ± 0,045	7,6x10 <sup>-2</sup> ± 0,001	1,81 ± 0,00	6,0 x10 <sup>-2</sup> ± 0,020
<b>BFO30</b>	1,32 ± 0,11	3,6 x10 <sup>-2</sup> ± 0,026	1,42 ± 0,053	9,4x10 <sup>-2</sup> ± 0,055	1,79 ± 0,09	8,4x10 <sup>-2</sup> ± 0,005
<b>BFO15</b>	1,27 ± 0,18	7,2 x10 <sup>-2</sup> ± 0,074	1,40 ± 0,069	1,30x10 <sup>-1</sup> ± 0,035	1,81 ± 0,04	8,5x10 <sup>-2</sup> ± 0,014
<b>SFO100</b>	1,26 ± 0,14	3,5x10 <sup>-2</sup> ± 0,040	1,40 ± 0,035	1,10x10 <sup>-1</sup> ± 0,013	1,87 ± 0,01	7,5x10 <sup>-2</sup> ± 0,010



### 5.6.2 Curva de Histerese

A Figura 46 apresenta a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ . Os valores da magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) de todas as amostras são mostrados na Tabela 14.

A substituição dos íons de  $Ba^{2+}$  pelos íons de  $Sr^{2+}$  na hexaferrita ocasionou uma pequena variação nos valores do campo coercivo, que atingiu um valor máximo na amostra BFO30 (4,50 kOe) e um mínimo na amostra BFO90 (4,11 kOe).

Como descrito por Ding et al. (1998, 1996; 1995a, b), a hexaferrita  $BaFe_{12}O_{19}$  nanocristalina possui coercividade entre de 5-6 kOe na faixa de temperatura de 700-1000°C. A diminuição no  $H_c$  da amostra BFO100 talvez seja devido ao crescimento do tamanho de cristal após a sinterização a 1100°C/5h, como foi observado também por Wang et al. (2000).

A coercividade da amostra SFO100 ( $SrFe_{12}O_{19}$ ) é maior do que da amostra BFO100 ( $BaFe_{12}O_{19}$ ), como pode ser visto na Tabela 14. Este comportamento é semelhante ao encontrado por Ding et al. (1996) para  $BaFe_{12}O_{19}$  e  $SrFe_{12}O_{19}$  com coercividades de 4,7 kOe e 5,8 kOe respectivamente, moídas mecanicamente e calcinadas a 1000°C/1h, com grãos de tamanho  $\sim 3 \mu m$ . Os valores de coercividade obtidos para BFO100 e SFO100, com grãos de tamanho de 0,23  $\mu m$  e 0,30  $\mu m$  respectivamente (Tabela 6) foram menores do que os encontrados por Ding et al. (1995a, b) para as mesmas amostras com coercividade de 6,0 e 7,1 kOe respectivamente, moídas mecanicamente e calcinadas a 900°C com tamanho de 1  $\mu m$ . Resultados semelhantes foram obtidos por Stäblein (1982), Carmona et al. (1991), Kojima (1992) e Ataie e Heshmati-Manesh (2001), para hexaferritas de bário e de estrôncio sintetizadas por outros métodos, em que eles verificaram redução no  $H_c$  com o aumento do tamanho de grãos.

De acordo com Callister (1991) e Bertotti (1998) materiais magnéticos duros apresentam coercividade de aproximadamente 3,77 kOe. Como pode ser verificado na Tabela 14 as ligas (amostras com  $x \neq 0$  e 1), apresentaram coercividade na faixa de 4,11 – 4,50 kOe, portanto estes materiais podem ser considerados mais duros do que a amostra BFO100.

Tabela 14: Propriedades magnéticas da hexaferita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizadas  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

Amostras	$M_s$ (uem/g)*	$H_c$ (kOe)*	$M_R$ (uem/g)*	$H_{MAX}$ (kOe)*
<b>BFO100</b>	59,79	3,90	33,80	17,20
<b>BFO90</b>	59,26	4,11	33,20	17,31
<b>BFO75</b>	58,66	4,19	33,47	17,33
<b>BFO60</b>	56,70	4,40	31,71	17,32
<b>BFO45</b>	60,37	4,22	34,63	17,24
<b>BFO30</b>	57,82	4,50	32,65	17,30
<b>BFO15</b>	59,69	4,22	33,36	17,29
<b>SFO100</b>	59,01	4,46	35,55	17,23

\* $M_s$  = magnetização de saturação;  $M_R$  = magnetização remanescente;  $H_c$  = campo coercivo;  $H_{MAX}$  = campo magnético máximo aplicado.

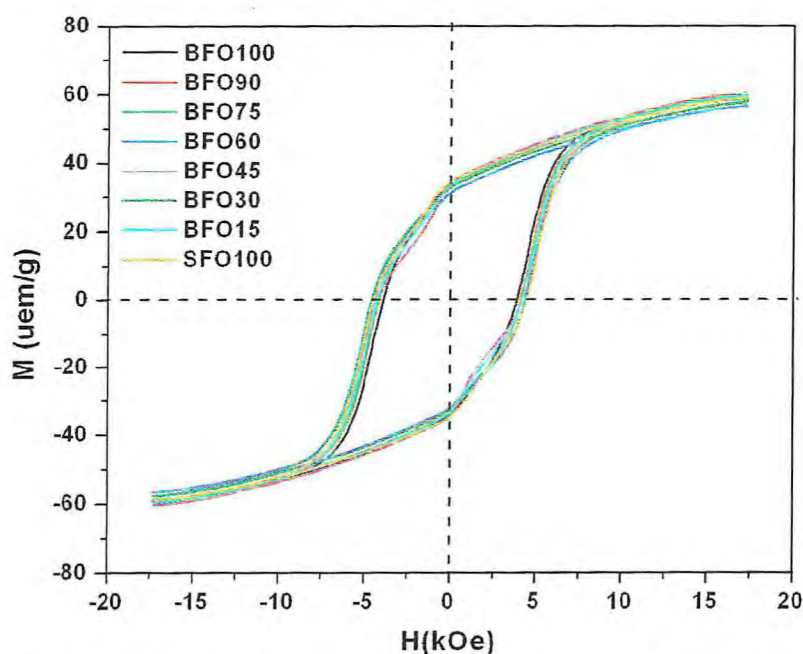


Figura 46: Curva de histerese das amostras de  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  sinterizadas a  $1100^\circ\text{C}/5\text{h}$ .

A magnetização de saturação ( $M_s$ ) das amostras BFO100 e SFO100 de 59,79 uem/g e 59,01 uem/g respectivamente estão abaixo dos valores encontrados por Ding et al. (1996) para as mesmas amostras,  $M_s = 69,84$  uem/g e 74,2 respectivamente.

Yen-Pein et al. (2003) encontraram o valor de  $M_s = 62$  uem/g para  $SrFe_{12}O_{19}$  obtida por combustão em microondas e calcinadas a  $1000^\circ\text{C}/2\text{h}$ , os autores



estudaram as propriedades magnéticas ( $M_s$ ,  $M_r$  e  $H_c$ ) em diferentes temperaturas, e observaram que a  $M_s$  aumentou com o aumento da temperatura de calcinação (850-1000°C), como resultado do aumento da cristalinidade. E eles observaram também que o  $H_c$  diminuiu drasticamente com o aumento da temperatura de 4,49 kOe para 1,95 kOe.

González-Angeles et al. (2005) obtiveram o valor de  $M_s = 60$  uem/g,  $H_c = 4,79$  kOe e  $M_r = 34,8$  uem/g para  $BaFe_{12}O_{19}$  sintetizada por moagem mecânica, e calcinada a 1050°C/1:30 h. Estes valores estão acima dos valores encontrados para a amostra BFO100 (59,79 uem/g, 3,90 kOe e 33,80 uem/g respectivamente). Essa diferença talvez seja devido ao processo de sinterização da amostra a 1100°C/5h, que ocorreu em tempo maior.

### **5.7 Medidas Elétricas da Hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ em Microondas (MW)**

Os resultados das medidas de permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) e a tangente de perda dielétrica ( $\text{tg } \delta_E$ ) em microondas obtidas pelo método Hakki e Coleman (1960) e da frequência ressonante do modo  $TE_{011}$  são mostrados na Tabela 15.

Como a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  é um material ferrimagnético, utilizou-se os valores da permeabilidade magnéticas ( $\mu'_r$ ) obtidas em 1,5 GHz (ver Tabela 13), para determinação dos dados descritos na Tabela 15, uma vez que o método Hakki e Coleman (1960) é utilizado para amostras puramente dielétricas.

Como pode ser verificado na Tabela 15, assim que se inicia a substituição de Ba por Sr na hexaferrita de bário (BFO100) a permissividade dielétrica ( $\epsilon'_r$ ) diminuiu rapidamente ( $x = 0,90$ ), em seguida teve um pequeno aumento para a amostra BFO75 e começou a diminuir novamente com o aumento da concentração de íons de estrôncio ( $Sr^{2+}$ ) na estrutura da hexaferrita, com exceção da amostra BFO30 ( $\epsilon'_r = 8,62$ ). Um comportamento inverso foi verificado nos resultados obtidos em rádio frequência.

Tabela 15: Medidas de microondas para hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  obtidas pelo método Hakki e Coleman.

Amostras	*e (mm)	*D (mm)	*D:e	*f <sub>r</sub> (GHz)	*ε <sub>r</sub> '	*tg δ <sub>E</sub>	*Q <sub>u</sub>	μ'	τ <sub>f</sub>
BFO100	8,528	17,024	2,00	6,642	8,58	1,25x10 <sup>-3</sup>	268,30	1,70 ± 0,02	63,30
BFO90	8,794	17,077	1,94	6,764	7,65	7,48x10 <sup>-2</sup>	381,37	1,76 ± 0,00	87,83
BFO75	8,489	17,058	2,01	6,665	7,88	4,89x10 <sup>-2</sup>	313,58	1,83 ± 0,01	82,92
BFO60	8,697	17,040	1,96	6,609	7,82	2,33x10 <sup>-2</sup>	242,31	1,88 ± 0,04	29,60
BFO45	8,562	17,126	2,00	6,721	7,77	5,02x10 <sup>-2</sup>	365,76	1,81 ± 0,00	67,75
BFO30	9,050	16,725	1,85	6,386	8,62	9,59 x10 <sup>-2</sup>	179,36	1,79 ± 0,09	23,16
BFO15	9,040	16,992	1,88	6,604	7,75	8,31 x10 <sup>-2</sup>	292,12	1,81 ± 0,04	58,05
SFO100	8,941	16,455	1,84	6,175	8,83	8,65x10 <sup>-2</sup>	157,84	1,87 ± 0,01	44,90

\*e = espessura; D = diâmetro; f<sub>r</sub> = frequência de ressonância; ε<sub>r</sub>' = permissividade dielétrica; tg δ<sub>E</sub> = tangente de perda dielétrica e Q<sub>u</sub> = fator de qualidade; μ' = permeabilidade magnética; τ<sub>f</sub> = coeficiente da temperatura da frequência ressonante



O coeficiente de temperatura da frequência ressonância ( $\tau_f$ ) é o parâmetro que indica a estabilidade térmica do ressoador e o quanto a frequência ressonante muda com a mudança de temperatura (SEBASTIAN, 2008).

A Tabela 15 mostra o coeficiente de temperatura da frequência ressonante ( $\tau_f$ ) do modo  $TE_{011}$  para a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ , calculado da inclinação da reta (equação 26). Como pode ser observado as amostras apresentaram valores de  $\tau_f$  positivos, sendo que as amostras BFO30 e BFO60 apresentaram os menores valores de  $\tau_f$  (23,16 ppm/°C e 29,60 ppm/°C, respectivamente). Enquanto as amostras BFO75 e BFO90 os maiores valores (82,92 ppm/°C e 87,83 ppm/°C, respectivamente).

Sebastian (2008) sugeriu que os valores ideais de  $\tau_f$  sejam os mais próximos possíveis de zero, pois o comportamento de um dispositivo eletrônico sofreria pouca influência da temperatura do ambiente em que está submetido.

Para controlar empiricamente o valor de  $\tau_f$  muitos pesquisadores têm utilizado soluções sólidas e fases homogêneas misturadas com duas ou mais combinações de materiais que apresentem valores de  $\tau_f$  negativos e positivos para obter um coeficiente próximo de zero (FONSECA et al., 2004).

### 5.7.1 Antenas ressoadoras da hexaferrita $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ (ARHs)

Os valores obtidos dos dados experimentais e simulados do modo  $HE_{116}$  apresentado pelas antenas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  são mostrados na Tabela 16. A perda de retorno (RL) das ARHs em função da frequência é mostrada na Figura 47. Os dados da simulação da amostra BFO90 não são mostrados por não terem convergido tão bem quanto as demais amostras.

Segundo Petosa (2007), uma antena com perda de retorno abaixo de -10 dB pode ser aplicada para fins comerciais e tecnológicos. Como pode ser verificado na Tabela 16 e Figura 47 as amostras irradiaram além desse ponto, pode-se dizer que as mesmas têm um grande potencial para aplicação como antenas ressoadoras.

Tabela 16: Valores experimentais (Exp.) e simulados (Sim.) da antena ressoadora da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  (ARHs).

ARHs	$\mu'$	$*\epsilon_r'$			$*f_o$			$*BW$ (%)			$*RL$ (dB)		
		Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)	Exp.	Sim.	Erro (%)
BFO100	$1,70 \pm 0,02$	8,58	8,58	0,00	4,217	4,219	0,050	6,20	7,40	19,65	-18,60	-20,83	12,03
BFO90	$1,76 \pm 0,00$	7,65	-	-	4,246	-	-	7,75	-	-	-48,70	-	-
BFO75	$1,83 \pm 0,01$	7,88	7,88	0,00	4,249	4,234	0,347	7,50	8,78	17,11	-31,80	-32,75	2,98
BFO60	$1,88 \pm 0,04$	7,82	7,82	0,00	4,202	4,204	0,051	6,02	7,42	22,69	-20,90	-21,36	2,22
BFO45	$1,81 \pm 0,00$	7,77	7,77	0,00	4,230	4,230	0,000	6,78	7,63	12,59	-32,00	-30,22	4,67
BFO30	$1,79 \pm 0,09$	8,62	8,62	0,00	4,131	4,119	0,281	6,05	7,10	18,28	-30,70	-34,54	12,52
BFO15	$1,81 \pm 0,04$	7,75	7,85	1,24	4,234	4,233	0,018	7,20	7,17	7,23	-45,90	-46,28	0,84
SFO100	$1,87 \pm 0,01$	8,83	8,83	0,00	4,119	4,121	0,039	6,80	6,50	4,53	-30,00	-28,64	4,53

$\mu'$  = permeabilidade magnética;  $\epsilon_r'$  = permissividade dielétrica;  $f_o$  = frequência ressonante da antena; **BW** = largura de banda; **RL** = perda de retorno



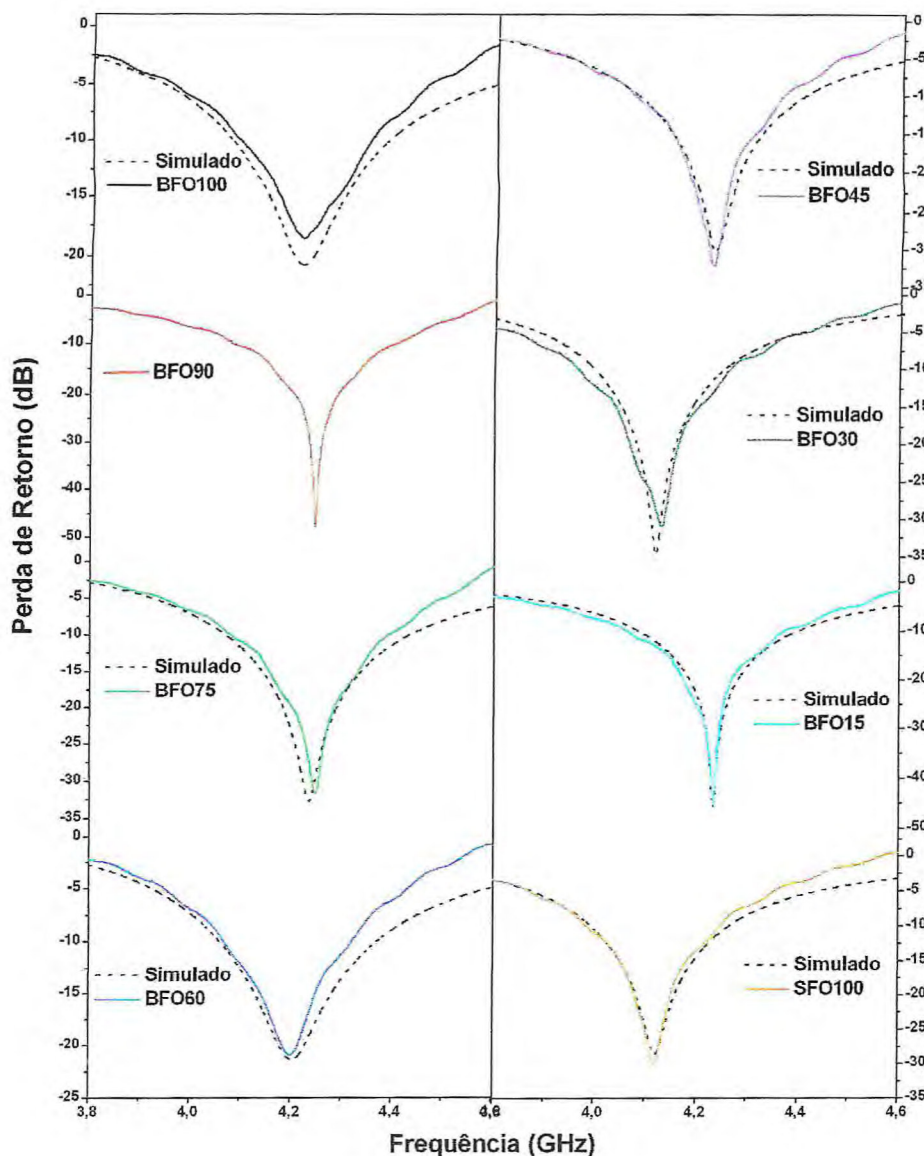


Figura 47: Perda de retorno (RL) experimental (linha cheia) e simulado (linha tracejada) das ARHs da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$

Analisando a Figura 47, observou-se que com a diminuição da concentração dos íons de bário e com aumento da concentração dos íons de estrôncio na hexaferrita, ocorreu uma pequena diminuição na permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) das amostras, causando um pequeno deslocamento na frequência ressonante das antenas (Tabela 16). A amostra BFO30 que apresentou maior  $\epsilon_r'$  dentre as amostras da liga, mostrou valor de  $f_0$  bem próxima ao da hexaferrita de estrôncio (SFO100), que apresentou  $\epsilon_r' = 8,83$ . Estes resultados sugerem que é possível preparar uma antena ressoadora que opere na faixa de frequência ente 4,10 – 4,3 GHz a partir da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ .

A largura de banda (BW) de uma antena é definida como a faixa de frequências sob a qual ela é efetiva, geralmente centrada na frequência ressonante, de acordo com determinadas características, tais como: impedância de entrada, diagrama de irradiação, largura de feixe, polarização e ganho. Devido a essas características, as antenas não variam necessariamente da mesma forma ou são criticamente afetadas pela frequência, portanto não existe uma única caracterização da banda. As especificações são definidas em cada caso, satisfazendo as necessidades das aplicações específicas (BALANIS, 1997).

Os valores da largura de banda (BW) da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  medidos em  $-10$  dB no gráfico de perda de retorno das ARHs, ficaram na faixa de 6,00 – 7,60 %. As amostras que apresentaram maior percentual de largura de banda foram BFO90, BFO75 e BFO15 com 7,75%, 7,50% e 7,20% respectivamente (ver Tabela 16).

Os resultados de BW indicaram que a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  surge como um material alternativo para fabricação de ressoadores magnéticos, uma vez que estes demonstraram bom desempenho para antenas de banda larga. Antenas que operam em banda larga são desejáveis para várias aplicações em comunicações, devido ao crescimento constante de serviços tais como videoconferência, comunicações via satélite e sem fio etc. Ressoadores relativamente simples, que têm apresentem desempenho em banda larga, podem ser usados como antenas para estas diversas aplicações (PETOSA, 2007).



## 6 CONCLUSÕES

O processamento da liga da hexaferrita de bário pela moagem em alta energia demonstrou ser uma técnica bastante eficiente, visto que, além da facilidade de execução, os parâmetros (tempo e temperatura) utilizados foram adequados para formação e obtenção da liga da hexaferrita de bário na estequiometria desejada, assim como possibilitou a obtenção de materiais com boas propriedades elétricas e magnéticas que podem ser aplicados em dispositivos de microondas;

A substituição dos íons de  $Ba^{2+}$  pelos de  $Sr^{2+}$  ocasionaram variações nas propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita de bário: a permissividade dielétrica ( $\epsilon_r'$ ) na faixa de RF diminuiu acentuadamente, enquanto na faixa MW essa diminuição foi menor; o campo coercitivo ( $H_C$ ) da hexaferrita aumentou, ou seja, tornou-se um material magnético mais duro; os tamanhos de grãos variaram de forma não linear, sendo que o íon de bário foi que teve maior influência na liga da hexaferrita; a variação energia de ativação ( $E_a$ ) nos dois processos de relaxação foi proporcional a variação da concentração dos íons de bário; aumentou a perda de retorno (RL), e o ocasionou uma variação na frequência ressonante e largura de banda da antena.

Os resultados obtidos com ressoadores da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  quanto ao coeficiente de temperatura foram bastante promissores, podendo ser aplicados em dispositivos de microondas, uma vez que são relativamente simples e fáceis de serem fabricados; quanto aos resultados da largura de banda (BW), estes demonstraram que podem ser utilizados como antenas que operam em banda larga, visto que esse tipo antena é desejável para várias aplicações em comunicações, devido ao crescimento constante de serviços tais como videoconferência, comunicações via satélite e sem fio etc.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Estudar as propriedades magnéticas da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  pela técnica de espectroscopia de impedância;

Preparar filmes espessos com hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  e fazer sua caracterização química, elétrica e magnética;

Estudar a aplicação dos filmes espessos da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  como antenas de microlinha;

Preparar compósitos com a hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  e um material dielétrico, para possível aplicação como antenas ressoadoras;

Verificar a aplicação da hexaferrita  $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$  como absorvedor de ondas eletromagnéticas;

Dopar a liga obtida com materiais que possuam coeficientes térmicos negativos, para se obter um coeficiente próximo de zero, e assim evitar a variação da frequência ressonante com a temperatura.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABO EL ATA, A.M.; ATTIA, S. M. Dielectric dispersion of Y-type hexaferrites at low frequencies. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 257, p. 165-174, 2003.
- ALBANESE, G.; CARBUCICCHIO, M.; PARETI, L.; RINALDI, S.; LICCHINI, E.; SLOKAR, G. Magnetic and Mössbauer study of Al, Ga, In and Sc-substituted Zn<sub>2</sub>-W hexagonal ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 15-18, part 3, p. 1453-1454, 1980.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid state physics*. Philadelphia: Saunders College. 826 p., 1976.
- ATAIE, A.; HESMATI-MANESH, S. Synthesis of ultra-fine particles of strontium hexaferrite by a modified co-precipitation method. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 21, p. 1951-1955, 2001.
- AUDA, H. A.; KAJFEZ, D. *Dielectric Rod Waveguides*. In: Dielectric Resonator. Washington: Artech House, 2 ed. Capítulo 3, p. 65- 112, 1990.
- AZÁROFF, L. V.; BUERGUER, M. J. *The Powder Method in X-Ray Crystallography*. London: McGraw-Hill, 1958.
- BAHADOOR, A.; WANG, Y.; AFSAR, M. N. Complex permittivity and permeability of barium and strontium ferrite powders in X, KU, and K-band frequency ranges. *Journal Applied Physics*. v. 97, p. 10F105-10F105-3, 2005.
- BALANIS, C. A. *Antenna theory: analysis and design*. 2. ed. New York: John Willey, 941 p., 1997.
- BELLOTTO, M.; BUSCA, G.; CRISTIANI, C.; GROPPI, G. FT-IR Skeletal powder spectra of Ba-β-aluminas with compositions BaAl<sub>9</sub>O<sub>14,5</sub>, BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>, and BaAl<sub>14</sub>O<sub>22</sub> and of Ba-ferrite, BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>. *Journal of Solid State Chemistry*. v. 117, p. 8-15, 1995.
- BERTOTTI, G. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists and engineers*. London: Academic Press Limited, chapter 1, p. 3-70, 1998.
- BILLONI, O. V. *Proceso de magnetización em materiales compuestos nanoestructurados*. 2004. 193 p. Tesis (Doctoral). Universidad Nacional de Córdoba. Facultad de Matemática Astronomía y Física. 2004.

- BIONDO, V. *Caracterização estrutural e magnética do sistema  $Fe_x(Cr_2O_3)_{1-x}$  submetido à moagem de alta energia*. 2005. 128 p. Dissertação (Mestrado em Física). Universidade Estadual de Maringá.
- BLAND, J. A. *Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides*. 2002. 128 f. Thesis (Doctor of Philosophy). University of Liverpool. Department of Physics. 2002.
- BOLL, R.; HILZINGER, H. R. Comparison of amorphous materials, ferrites and permalloys. *IEEE Transactions on Magnetics*, Mag-19, p. 1949-151, 1983.
- BUCHANAN, R. C. Ceramic *Materials for Electronics*: processing, properties and applications. 2ed. rev. expand. United States of American: Marcel Dekker INC., 532 p. 1991.
- BUSCHOW, K. H. J. New Developments in hard magnetic materials. *Reports of Progress in Physics*. v. 54, p. 1123-1213, 1990
- CABRAL, A. J. O.; OGASAWARA, T.; TAVARES, L. M. *Preparação de Óxido de Ferro Micrométrico para Aplicação em Cerâmicas Magnéticas por Moagem de Alta Energia*. Anais 48<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2004, Curitiba, PR.
- CALLISTER, D. W. *Magnetic Properties*. In: Material Science and Engineering an Introduction, chapter 18, p. 264-296, 1991.
- CARMONA, F.; MARTIN, A.; ALEMANY, C. Magnetic Viscosity in Ba-ferrite. *Journal of Magnetic and Magnetic Material*. v. 92, n. 3, p. 417-423, 1991.
- CARVALHO, J. N. *Caracterização de estruturas planares com substratos iso/anisotrópicos truncados através da ressonância transversa modificada*. 2005. 216 p. Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica). Centro de Tecnologia – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2005.
- CASTRO, P. J.; NONO, M. C. A. Microwave properties of barium nanotitanate dielectric resonators. *Journal of Microwaves and Optoelectronics*, v. 1, n. 4, p. 12-19, 1999.
- COLOMBAN, P. H.; LUCAZEAU, G. Vibrational study of and conduction mechanism in  $\beta$ -alumina. I. Stoichiometric.  $\beta$ -alumina. *Journal of Chemical Physics*. v. 72, n. 2, p. 1213-1224, 1980.



DING, J.; MAURICE, D.; MIAO, W. F.; MCCORMICK, P. G.; STREET, R. Hexaferrite magnetic materials prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*. v. 150, n. 3, p. 417-420, 1995a.

DING, J.; STREET, R.; NISHIO, H. Magnetic properties of Ba- and Sr-hexaferrite prepared by mechanical alloying. *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*. v. 164, n. 30, p. 385-389, 1996.

DING, J.; TSUZUKI, T.; MCCORMICK, P. G. Structural evolution of  $\text{Fe}^+ \text{Fe}_2\text{O}_3$  during mechanical milling. *Journal of Magnetic and Magnetic Materials*. v. 177-181, n. 2, p. 931-934, 1998.

DING, J.; YANG, H.; MIAO, W. F.; MCCORMICK, P. G.; STREET, R. High coercivity Ba hexaferrite prepared by mechanical alloying. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 221, p. 70-73, 1995b.

DUBE, D. C.; ZURMUHLEN, R. BELL, A.; SETTER, N. Dielectric measurements on high-Q ceramics in the microwave region. *Journal of American Ceramic Society*, v. 80, n. 5, p. 1095-1100, 1997.

DURBIN, J.; WATSON. G. S. Testing for serial correlation in least squares regression III. *Biometrika*. v. 58, p. 1-19, 1971.

DURBIN, J.; WATSON. G. S. Testing for serial correlation in least squares regression II. *Biometrika*. v.38, p. 159-178, 1951.

DURBIN, J.; WATSON. G. S. Testing for serial correlation in least squares regression I. *Biometrika*. v. 37. p. 409-428, 1950.

DYAR. D. A review of Mössbauer data on inorganic glasses; the effects of composition on iron valency and coordination. *American Mineralogist*. v. 70, p. 304-316, 1985.

ELKADY, H. A.; ABOU-SEKKINA, M. M.; NAGORNY, K. New information on Mössbauer and phase transition properties of Z-type hexaferrites. *Hyperfine Interactions*. v. 128, p. 423-432, 2000.

ELKADY, H. A.; ABOU-SEKKINA. M. M.; NAG, K. Mössbauer effect and discovery of new hexagonal ferrites prepared at 980°C. *Hyperfine Interactions*. v. 116, p. 149-157, 1998.

EVANS, B. J.; GRANDJEAN, F.; LILOT, A. P.; VOGEL, R. H.; GÉRARD, A.  $^{57}\text{Fe}$  Hyperfine interaction parameters and selected magnetic properties of high purity  $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$  (M = Sr, Ba). *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 67, p. 123-129, 1987.

FANCIO, E. *Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios x*. São Paulo. 1999. 156 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Aplicações), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1999.

FANG, C. M.; KOOLS, F.; METSELAAR, R.; WITH, G.; GROOT, R. A. Magnetic and electronic properties of strontium hexaferrites  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$  from first-principles calculations. *Journal of Physics: condensed matter*. v. 15, p. 6229-6237, 2003.

FANG, Q.; CHENG, H.; HUANG, K.; WANG, J.; LI, R.; JIAO, Y. Doping effect on crystal structure and magnetic properties of chromium-substituted strontium hexaferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 294, n. 3, p. 281-286, 2005.

FENG, Q.; JEN, L. Microwave Properties of ZnTi-Substituted M-Type Barium Hexaferrites. *IEEE Transactions on Magnetics*. v. 38, n. 2, p. 1391-1394, 2002.

FILOTI, G. *Mössbauer spectroscopy*: basic principle of Mössbauer spectroscopy and applications. In: NMR-MRI,  $\mu\text{SR}$  and Mössbauer spectroscopies in molecular magnets. Part III, p. 222-293, 2007.

FONSECA, T. R.; CASTRO, P. J.; FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A. *Ressonadores dielétricos de nanotitanato de bário dopados com estrôncio para aplicação em microondas*. Ministério da Ciência e Tecnologia. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. INPE, São José dos Campos, p. 1-35, 2004.

GAO, F.; D LI, D.; ZHANG, S. Mossbauer spectroscopy and chemical bonds in  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexaferrite. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, p. 5079-5084, 2003.

GOBBO, L. A. *Os compostos do clínquer Portland*: sua caracterização por difração de raios-x e quantificação por refinamento de Rietveld. São Paulo. 2003. 157 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Minerais e Hidrogeologia). Instituto de Geociências. Universidade de São Paulo, 2003.



- GOLDMAN, A. **Magnetic Ceramics (Ferrites)**. In: *Engineered Materials Handbook - Ceramics and Glasses*. ASM International. Samuel J. Schneider (Chairman Technical), v. 4, p. 1161 – 1165, 1991.
- GOLDMAN, A. **Modern Ferrite Technology**. 2 ed. United States of American: Springer, 438 p. 2006
- GOMES, K. Q. **Caracterização Estrutural e Elétrica de Óxidos Semicondutores do Tipo Espinélio**. São Carlos. 2003. 152 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de São Carlos. 2003.
- GONZÁLEZ-ANGELES, A.; MENDONÇA-SUAREZ, G.; GRUSKOVÁ, A.; PAPÁNOVA, M.; SLÁMA, J. Magnetic studies of Zn-Ti substituted barium hexaferrites prepared by mechanical milling. **Materials Letters**. v. 59, p. 26-31, 2005.
- GREENWOOD, N. N.; GIBBS. T. C. **Mössbauer Spectroscopy**. Pergamon Press, 1965.
- GRUSKOVÁ, A.; SLÁMA, J.; DOSOUDIL, R.; KEVICKÁ, D.; JANCÁRIK, V.; TÓTH, I. Influence of Co-Ti substitution on coercivity in Ba ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 242-245, p. 423-425, 2002.
- GUYOT, M. Dc and low frequency conductivity of Ni-ferrite and influence of microstructure. **Journal of Magnetism and Magnetic Material**. v. 15-18, parte 2, p. 925-926, 1980.
- HAIJUN, Z.; XI, Y.; LIANGYING. Z. The preparation and microwave properties of  $Ba_2Zn_xCo_{2-x}Fe_{28}O_{46}$  hexaferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. v. 241, n. 2-3, p. 441-446, 2002.
- HAKKI, B. W., COLEMAN, P. D. A dielectric resonator method of measuring inductive capacities in the millimeter range. **IRE Transactions on Microwave Theory and Techniques**. p. 402-410, 1960.
- HILL, R. J.; FLACK, H. D. The use of the Durbin-Watson  $d$  statistic in Rietveld analysis. **Journal Applied Crystallography**. v. 20, p. 356-361, 1987.
- HUANG, J.; ZHUANG H.; LI, W. Synthesis and characterization of nano crystalline  $BaFe_{12}O_{19}$  powders by low temperature combustion. **Materials Research Bulletin**. v. 38, p. 149-159, 2003.

JACOBO, S. E.; DOMINGO-PASCUAL, C.; RODRIGUEZ-CLEMENTE, R.; BLESÁ, M. A. Synthesis of ultrafine particles of barium ferrite by chemical coprecipitation. *Journal of Materials Science*. v. 32, p. 1025-1028, 1997.

JACOBO, S. E.; FANO, W. G.; RAZZITE, A. C.; DALMAS DIGIOVANNI, N. TRAINOTTI, V. *Dielectric properties of barium hexaferrite in the microwave range*. In: Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, 1998. Annual Report Conference, v. 1, oct. 25-28, p. 273-276, 1998.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS), International Center for Diffraction Data, (JCPDS **84-0757**)

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS), International Center for Diffraction Data, (JCPDS **84-1531**)

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS), International Center for Diffraction Data, (JCPDS **87-1166**)

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS), International Center for Diffraction Data, (JCPDS **80-0348**).

JONKER, G. H. Analysis of the Semiconductors Properties of Cobalt Ferrites. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. v. 9, n. 2, p. 165-175, 1959.

JONSCHER, A. K. *Dielectric relaxation in solids*. London: Chelsea dielectric press. 380 p., 1983.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2. ed. New York: Wiley-Interscience: John Wiley, 1032 p., 1976.

KISHK, A. A.; GLISSON, A. W.; KAJFEZ, D. Computed resonant frequency and far fields of isolated dielectric discs. *IEEE Antenas and Propagation Society International Symposium Digest*. v. 1, p. 408-411, 1993.

KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 6.ed. New York: John Wiley, 646 p. 1986.

KOBAYASHI, Y.; KATOH, M. Microwave measurement of dielectric properties of low-loss materials by the dielectric rod resonator method. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques*. MTT-33, n. 7, p. 586-592, 1985.



- KOJIMA, H. **Ferromagnetic Materials**. In: a handbook on the properties of magnetically ordered substances. (ed.) E. P. Wohlfarth. North-Holland, Amsterdam, v. 3, p. 305-391, 1992.
- KOLEVA, M.; ATANASOV, P.; TOMOV, R.; VANKOV, O.; MATIN, C.; RISTOSCU, C.; MIHAILESCU, I.; IORGOV, D.; ANGELOVA, S.; GHELEV, C.; MIHAILOV, N. Pulsed laser deposition of barium hexaferrite ( $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ) thin films. **Applied Surface Science**. v. 154-155, p. 485-491, 2000.
- KOOLS, F. **Hard Ferrites**. In: Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials. Ed. R. J. Brook. Pergamon Press, Oxford, p. 200-206, 1991.
- KOOPS, C. G. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. **Physical Review**. v. 83, n. 1, p. 121-124, 1951.
- KRAUS, J. D. **Antenas**. 1 ed. Rio de Janeiro: Editora LTC Livros Técnicos e Científicos, 553 p. 1982.
- KREISEL, J.; LUCAZEAU, G.; VICENT, H. Raman spectra and vibrational of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrite. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 137, p. 127-137, 1998.
- KUANR, B. K.; SRIVASTAVA, G. P.; KISHAN, P. Dispersion in electrical properties of titanium substituted Lithium Ferrites. **Crystal Properties and Preparation** (Switzerland), v. 27-30, p. 227-231, 1989.
- KUZMANN, E.; NAGY, S.; VÉRTES, A. Critical review of analytical applications of Mössbauer spectroscopy illustrated by mineralogical and geological examples (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 75, n. 6, p. 801-858, 2003.
- LECHEVALLIER L.; LE BRETON, J. M.; WANG, J. F.; HARRIS, I. R. Structural analysis of hydrothermally synthesized  $\text{Sr}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  hexagonal ferrites. **Journal of Magnetic and Magnetic Material**. v. 269, p. 192-196, 2004.
- LECHEVALLIER, L.; LE BRETON, J. M. Substitution effects in M-type hexaferrite powders investigated by Mössbauer spectrometry. **Journal of Magnetic and Magnetic Material**. v. 290-291, p. 1237-1239, 2005.

- LI, Z. W.; ONG, C. K.; WEI, F. L.; ZHOU, X. Z.; ZHAO, J. H.; MORRISH, A. H. Site preference and magnetic properties for a perpendicular recording material:  $\text{BaFe}_{12-x}\text{Zn}_{x/2}\text{Zr}_{x/2}\text{O}_{19}$  nanoparticles. *Physical Review*. B 62, p. 6530-6537, 2000.
- LONG, S. A., MCALLISTER, M. W., SHEN, L. M. The resonant cylindrical dielectric cavity antenna. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, v. 31, n. 3, p. 406-412, 1983.
- LUK, K. M., LEUNG, K. W. *Dielectric Resonator Antennas*. Hertfordshire, England: Research Studies Press LTD, 388 p., 2003.
- MACDONALD, J. R. *Impedance Spectroscopy*: emphasizing solid materials and systems. United States of America: John Wiley, 346 p., 1987.
- MARQUES, A.; COSTA, D.; PINTO, N. *Materiais Cerâmicos e Vidro*. p. 16-17, 2003.
- MARSHALL, S. P.; SOKOLOFF, J. B. Spin-wave spectrum for barium ferrite. *Journal of Applied Physics*. v. 67, n.4, p. 2017-2023, 1990
- MARTINEZ-GARCIA, R.; REGUERA-RUIZ, E.; ESTEVEZ-RAMS, E. Structural characterization of low temperature synthesized  $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ . *Materials Letters*. v. 50, p. 183-187, 2001.
- MATSUTMOTO, K.; YAMAGUCHI, K.; FUJI, T. Preparation of bismuth-substituted yttrium iron garnets powders by the citrate gel process. *Journal of Applied Physics*. v. 69, 5918-5920, 1991.
- MCALLISTER M. W.; LONG, S. A. Resonant hemispherical dielectric antenna. *IEE Electronics Letters*. v. 20, n.16, p. 657-659, 1984.
- MCALLISTER, M. W.; LONG, S. A.; CONWAY, G. L.. Rectangular dielectric resonator antenna. *IEE Electronics Letters*. v. 19, n. 6, p. 218-219, 1983.
- MCCOLM, I. J.; CLARK, N. J. *Foming, Shaping and Working of High Performance Ceramics*. Blackie, Glasgow, p. 1-338, 1998.
- MEAZ T. M.; BENDER, C. K. X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopic study of  $\text{BaCo}_{0.5x}\text{Zn}_{0.5x}\text{Ti}_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$  (M-type hexagonal ferrite). *Egyptian Journal of Solids*. v. 26, n. 2, p.197-203, 2003.



- MESHARAM, M. R.; AGRAWAL, N. L.; SINHA, B. M. Transmission line modeling (TLM) for evaluation of absorption in ferrite based multi layer microwave absorber. **Tencon 2003. Conference on Convergent Technologies for Asia-Pacific Region**. v. 2, p. 626 – 630, 15-17 oct., 2003.
- MÖSSBAUER, R. L. The discovery of the Mössbauer effect. **Hyperfine Interactions**. v. 126, n. 1-4, p. 1-12, 2000.
- MOULSON, A. J.; HERBERTH, J. M. **Electroceramics: materials, properties, applications**. 2 ed. England: John Wiley & Sons, 557 p., 2003.
- MU, G.; SHEN, H.; QIU, J.; GU, M. Microwave absorption properties of composite powders with low density. **Applied Surface Science**. v. 253, n.4, p. 2278-228, 2006.
- NIE, Y.; HE, H. H.; FENG, Z. K.; ZHANG, X. C.; CHENG, X. M. Microwave Characterization of (Co, Zn)<sub>2</sub>W Barium Hexagonal Ferrite Particles. **Journal of Magnetism and Materials Magnetism**. v. 303, n. 2, p. 423 – 427, 2006.
- NOVÁK, P.; KNÍZEK, K.; KIIPFERLING, M.; GRÖSSINGER, R.; PIEPER, M. W. Magnetism of mixed valence (LaSr) hexaferrites. **European Physical Journal B**. v. 43, p. 509-515, 2005.
- OBRADORS, X.; COLLOMB, A.; PERNET, M.; SAMARA, D.; JOUBERT, J. C. X-ray analysis of the structural and dynamical properties of BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> hexagonal ferrite at room temperature. **Journal of Solid State Chemistry**. v. 56, p. 171-181, 1985.
- OLIVEIRA, I. S.; GUIMARÃES, A. P. Interações Hiperfinas. **Revista Brasileira de Ensino de Física**. v. 22, n. 3, p. 353-359, 2000.
- OLIVEIRA, T. F. **Análise das incertezas da quantificação de fase pelo método de Rietveld em análise de pó por difração de raios X**. Rio de Janeiro. 2005. 161 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Produção). Departamento de Engenharia Industrial. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005.
- PADILHA, A. F. **Propriedades Elétricas**. In: **Materiais de Engenharia: microestruturas e propriedades**. Capítulo 16, p. 271-288, Curitiba: Hemus S/A, 2000.
- PAIVA-SANTOS, C. O. **Caracterização de Materiais pelo Método de Rietveld Com dados de Difração por Policristais**. 46 p., 2002.

- PAL, M.; BID, S.; PRADHAN, S. K.; NATH, B. K.; DAS, D.; CHAKRAVORTY, D. Synthesis of nanocomposites comprising iron and barium hexaferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 269, p. 42-47, 2004.
- PARDAVI, M. H. Microwave Applications of Soft Ferrites. *Journal of magnetism and Magnetic Materials*. v. 215-216, p. 171-183, 2000.
- PETOSA, A. *Dielectric Resonator Antenna Handbook*, Norwood: Artech House, 2007.
- POZAR, D. M. *Microwave resonator*. In: Microwave engineering. 2 ed. New York: John Wiley, capitulo 2, p. 300 – 350, 1998.
- PRINCE, E. *Mathematical aspects of Rietveld refinement*. In: the Rietveld method., capitulo 3, p. 43-54, 1996.
- PULLAR, R, C.; TAYLOR, M, D.; BHATTACHARYA, D. Novel aqueous sol-gel preparation and characterization of barium M ferrite  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  fibers. *Journal of Materials Science*, v. 32, p. 349-352, 1997.
- QIU, J.; ZHANG, Q.; GU, M.; SHEN, E. H. Effect of Aluminium Substitution on Microwave Absorption Properties of Barium Hexaferrite. *Journal of Applied Physics*. v. 98, n. 10, p. 103905-103905-5, 2005.
- RAM, S. Infrared study of the dynamics of boroxol rings in the crystallization of  $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$  microcrystal in borate glasses. *Physical Review. B*. 51, n. 10, p. 6280-6282, 1995.
- RAM, S.; RAM, K. Infrared reflectance spectra and formalism of precipitation of acicular magnetic particles in network glasses. *Infrared Physics and Technology*. v. 37, p. 457-469, 1996.
- REANEY, I. M.; IDDLES, D. Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks. *Journal of the American Ceramic Society*. v. 89, n. 7, p. 2063-2072, 2006.
- REZLESCU, I.; REZLESCU, E.; POPA, P. D.; REZLESCU, N. Fine barium hexaferrite powder prepared by the crystallization of glass. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 193, p. 288-290, 1999.



- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal Applied Crystallography*. v. 2, p. 65-67, 1969.
- ROCHA, H. H. B.; FREIRE, F. N. A.; COSTA, R. C. S.; SOHN, R. S. T. M.; ORJUBIN, G.; JUNQUEIRA, C.; CORDARO, T.; SOMBRA, A. S. B. Dielectric resonator antenna: operation of the magnetodielectric composites  $\text{Cr}_{0.75}\text{Fe}_{1.25}\text{O}_3$  (CRFO)/ $\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.75}\text{Ti}_{0.75}\text{O}_3$  (FCTO). *Microwave and Optical Technology Letters*. v. 49, n.2, p. 409-413, 2006.
- ROSE, M. R.; SHEPARD, L. A.; WULFF, J. *Electronic Properties*. New York: John Wiley & Sons, v. 4, p. 1-41 e 73-109, 1980.
- SALUNKHE, M. Y.; CHOUDHARY, D. S.; KULKARNI, D. K. Infrared absorption studies of the system  $\text{Sr}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ . *Vibrational Spectroscopy*. v. 34, p. 221-224, 2004.
- SANKARANARAYANAN, V. C.; PANKHURST, Q. A.; DIKSON, D. P. E. Ultrafine particles of barium ferrite from a citrate precursor *Journal Magnetism and Magnetic Material*, v. 120, n. 1-3, p. 73- 75,1993.
- SANKARANARAYANAN, V. K.; KHAN, D. C. Mechanism of the formation of nanoscale M-type barium hexaferrite in the citrate precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 153, p. 337-346, 1996.
- SANTOS, M. R. P. *Síntese e estudo das propriedades dielétricas dos compósitos cerâmicos  $[(\text{Cr}_{3/8}\text{Fe}_{5/8})_2\text{O}_3]_x[\text{CaTiO}_3]_{1-x}$  e  $[\text{BiFeO}_3]_x[\text{CaTiO}_3]_{1-x}$* . 2009. 112 f. Tese (Doutorado em Física). Universidade Federal do Ceará. 2009
- SCHMIDT, W. *Materiais Elétricos: isolantes e magnéticos*, São Paulo: Editora Edgard Blücher. v. 2, 136 p., 1979.
- SEBASTIAN. M. T. *Measurement of microwave dielectric properties and factors affecting them*. In: dielectric materials for wireless. Capítulo 2, p. 11-47, 2008.
- SHI, P.; YOON, S. D.; ZUO, X; KOZULIN, I.; OLIVER, S. A.; VITTORIA, C. Microwave properties of pulsed laser deposited Sc-doped barium hexaferrite films. *Journal of Applied Physics*.v. 87, n. 9, p. 4981-4983, 2000.
- SHIREY, H. M. *Low temperature synthesis of the microwave dielectric material barium magnesium tantalate (BMT)*. 2002. 125 f. Dissertation (Master of Science), University of Pittsburgh, 2002.

- SHUM, S. M.; LUK, K. Numerical study of a cylindrical dielectric-resonator antenna coated with a dielectric layer. *IEE Proceedings Microwave Antennas Propagation*. v. 142, n. 2, p. 189-191, 1995.
- SINNECKER, J. P. Materiais Magnéticos Doces e Materiais ferromagnéticos Amorfos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. v. 22, n. 3, p. 396-404, 2000.
- SIVAKUMAR, M.; A. GEDANKEN, W.; ZHONG, Y.; DU, W.; BHATTACHARYA, D.; YESHURUN Y.; FELNER, I. Nanophase formation of strontium hexaferrite fine powder by the sonochemical method using  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 286, p. 95-104, 2004.
- SMITH, J.; WIJN, H. P. J. *Ferrites*, New York: John Wiley & Sons, 369 p. 1959.
- SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. *Cerâmica Magnética: ferritas e ferrimagnetismo*, p. 1-4, 2004.
- STÄBLEIN, H. **Hard ferrites and plastoferrites**, in: *Ferromagnetic Materials*, (ed.) E. P. Wohlfarth. North-Holland, Amsterdam, v. 3, p.441-602. 1982
- SURIG, C.; HAMPEL, K. A.; BONNENBERG, D. Hexaferrite particles prepared by sol-gel technique. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 30, n.6, p. 4092-4093, 1994.
- TARTE, P. Infra-red spectra of inorganic aluminates and characteristic vibrational frequencies of  $\text{AlO}_4$  tetrahedra and  $\text{AlO}_6$  octahedra. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy*. v. 23, n. 7, p. 2127-2143, 1967.
- THOMPSON, G. K.; EVANS, B. J. The structure-property relationships in M-type hexaferrites: Hyperfine interactions and bulk magnetic properties. *Journal of Applied Physics*, v. 73, n. 10, p. 6295-6297, 1993.
- THOMPSON, S.; SHIRTCLIFFE, N. J.; O'KEEFEB, E. S. Synthesis of  $\text{SrCo}_x\text{Ti}_x\text{Fe}_{(12-2x)}\text{O}_{19}$  through sol-gel auto-ignition and its characterization. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 292, p. 100-107, 2005.
- TURILLI, G.; LICCI, F.; RINALDI, S.  $\text{Mn}^{+2}$ ,  $\text{Ti}^{+4}$  substituted barium ferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Material*. v. 59, p. 127-131, 1986.
- VALENZUELA, R. *Magnetic Ceramic*. 1 ed. Great Britain: Cambridge University Press, 312 p. 1994.



- VASAMBEKAR, P. N.; KOLEKAR, C. B.; VAINGANKAR, A. S. Electrical switching in  $Cd_xCo_{1-x}Fe_{2-y}Cr_yO_4$  system. *Materials Research Bulletin*. v. 34, n. 6, p. 863-868, 1999.
- VON HIPPEL, A. *Dielectric Materials and Applications*. Boston: Artech House Publishers, 438 p. 1995.
- WALDRON, R. D. Infrared spectra ferrites. *Physical Review*. v. 99, n. 6, p. 1727-1735, 1955.
- WANG, J. F.; PONTON, C. B.; GROSSINGER, R.; HARRIS, I. R. A study of La-substituted strontium hexaferrite by hydrothermal synthesis. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 369, p.170-177, 2004.
- WANG, J. F.; PONTON, C. B.; HARRIS, I. R. A study of the magnetic properties of hydrothermally synthesized Sr hexaferrite with Sm substitution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 234, n. 2, p. 233-240, 2001.
- WANG, S.; DING, J.; SHI, Y.; CHEN, Y. J. High coercivity in mechanically alloyed  $BaFe_{10}Al_2O_{19}$ . *Journal of Magnetic and Magnetic Material*. v. 219, p. 206-212, 2000.
- WARTEWIG, P.; KRAUSE, M. K.; ESQUINAZI, P.; RÖSLER, S.; SONNTAG, R. Magnetic properties of Zn- and Ti-substituted barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v. 192, n. 1, p. 83-99, 1999.
- WERT, C. A.; THOMSON, R. M. *Physics of solids*. New York: McGraw-Hill, 436 p., 1964.
- WU, Z.; DAVIS, L. E.; DROSSOS, G. Cylindrical dielectric resonator antenna arrays, 11<sup>th</sup>, International Conference on Antennas and Propagation, Conference Publication n. 480. *IEEE Antennas and Propagation*. v. 2, p. 668-671, 2001.
- YEN-PEIN, F.; CHENG-HSIUNG, L.; KO-YING, P. Strontium hexaferrite prepared by a microwave-induced combustion process and some of their properties. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 349, p. 228-231, 2003.
- Young, R. A. *The Rietveld Method*. United States of American: Oxford University Press/IUCr, Oxford, 298 p. 1996.

## 9 PUBLICAÇÕES GERAIS E DECORRENTES DO TRABALHO

### 9.1 Artigos publicados em revistas internacionais

↳ Pereira, F. M. M.; Santos, M. R. P.; Sohn, R. S. T. M.; Almeida, J. S.; Medeiros, A. M. L.; Sombra, A. S. B. Magnetic And Dielectric Properties of The M-Type Barium Strontium Hexaferrite ( $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ) in the RF and Microwave (MW) Frequency Range. **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**. v. 20, p. 408-417, 2009.

↳ Freire, F. N. A.; Santos, M. R. P.; Pereira, F. M. M.; Sohn, R. S. T. M.; Almeida, J. S.; Medeiros, A. M. L.; Sancho, E. O.; Costa, M. M.; Sombra, A. S. B. Studies Of The Temperature Coefficient Of Capacitance (TCC) of A New Electroceramic Composite:  $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  (PFN)- $Cr_{0.75}Fe_{1.25}O_3$  (CRFO). **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**. v. 20, p. 149-156, 2009.

↳ P. B. A. Fechine; F. M. M. Pereira; M. R. P. Santos; F. P. Filho; A. S. Menezes; R. S. Oliveira; J. C. Goés; L. P. Cardoso; A. S. B. Sombra. Microstructure and magneto-dielectric properties of ferrimagnetic composite  $GdIG_x:YIG_{1-x}$  at radio and microwave frequencies. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v. 70, p. 804-810, 2009.

↳ Pereira, F. M. M.; Rodrigues J. C. A.; Santos, M. R. P.; Sohn, R. S. T. M.; Freire, F. N. A.; Sasaki, J. M.; Paiva, J. A. C.; Sombra, A. S. B. Structural and Dielectric Spectroscopy Studies of the M-Type Barium Strontium Hexaferrite Alloys ( $Ba_xSr_{1-x}Fe_{12}O_{19}$ ). **Journal of Materials Science. Materials in Electronics**. v. 19, p. 627-638, 2008.

↳ Freire, F. N. A.; Rocha, H. H. B.; Santos, M. R. P.; Fechine, P. B. A.; Pereira, F. M. M.; Sohn, R. S. T. M.; Vasconcelos, I. F.; Sombra, A. S. B. Structural Studies of a new Electroceramic Composite:  $Pb(Fe_{0.5}Nb_{0.5})O_3$  (PFN)- $Cr_{0.75}Fe_{1.25}O_3$  (CRFO). **Journal of Materials Science**. v. 43, p. 75-82, 2008.

↳ Pinheiro, A. G.; Pereira, F. M. M.; Santos, M. R. P.; Rocha, H. H. B.; Sombra, A. S. B. Electric Properties Of  $Bi_4Ti_3O_{12}$  (BIT)- $CaCu_3Ti_4O_{12}$  (CCTO). Composite Substrates for High Dielectric Constant Devices. **Journal of Materials Science**. v. 42, n. 6, p. 2112-2120, 2007.



↳ Pinheiro, A. G.; Pereira, F. F. M.; Santos, M. R. P.; Freire, F. N. A.; Goes, J. C.; Sombra, A. S. B. Chitosan-Hydroxyapatite ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ )-BIT( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ) composite films: preparation and characterization. *Polymer Composites*. v. 28, p. 582-587, 2007.

↳ Saboia, K. D. A.; Fachine, P. B. A.; Santos, M. R. P.; Freire, F. N. A.; Pereira, F. M. M.; Sombra, A. S. B. Composite Screen-Printed Thick Films for High Dielectric Constant Devices:  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ (BIT)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ (CCTO) Films. *Polymer Composites*. v. 28, p. 771-777, 2007.

↳ Fachine, P. B. A.; Almeida, A. F. L.; Freire, F. N. A.; Santos, M. R. P.; Pereira, F. M. M.; Jimenez, R.; Mendiola, J.; Sombra, A. S. B. Dielectric relaxation of  $\text{BaTiO}_3$  (BTO)- $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) composite screen-printed thick films at low temperatures. *Materials Chemistry and Physics*. v. 96, n. 2-3, p. 402-408, 2006.

## 9.2 Trabalhos apresentados em Congresso

↳ Sancho, E. O.; Rodrigues, H. O.; Pires Júnior, G. F. M.; Pereira, F. M. M.; Sombra, A. S. B. **Síntese e Caracterização de Cerâmicas  $\text{Ba}_3\text{ZnTi}_{12}\text{O}_{34}$  para aplicação em dispositivos eletrônicos**. In: 53º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Guarujá – SP, 2009

↳ Pereira, F. M. M.; Sombra, A. S. B. **Propriedades Magnéticas da Hexaferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  Preparada por Moagem Mecânica**. In: XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007, São Lourenço-MG. Proc. do XXX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2007

↳ Pereira, F. M. M.; Rodrigues J. C. A.; SILVA, M. A. S.; SOMBRA, A. S. B.; PAIVA, J. A. C. **Estudo das propriedades elétricas e estruturais da ferrita  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  obtida pelo método de estado sólido**. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço-MG. Proc. do XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006.

↳ Pereira, F. M. M.; Sombra, A. S. B.. **Síntese da Ferrita Hexagonal  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  Pelo Método de Estado Sólido e Estudo de suas Propriedades Estruturais**. In: 57ª REUNIÃO ANUAL DA SBPC, 2005.