



Propriedades de transporte elétrico na hexaferrita de bário dopada com íons Co^{2+} - Ti^{4+} sintetizada por coprecipitação.

José Carlos N Carvalho¹, Placilene Cardoso das Chagas¹, Fidel Guerrero Zayas².

¹Universidade Federal do Amazonas, Programa de Pós graduação em Física, Departamento de Física, Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

²Universidade do Federal do Amazonas, Departamento de Engenharia Física. Av. Rodrigo Otávio Jordão Ramos, 6200, Coroado I, 69080-900, Manaus AM, Brasil.

Palavras-Chave: Hexaferrita de bário; Dopagem com Co^{2+} - Ti^{4+} ; Propriedades Elétricas; Espectroscopia Mossbauer; Polarização interfacial; Propriedades de transporte elétrico. Hopping de elétrons.

Introdução

As hexaferritas, ou ferritas hexagonais, destacam-se entre os materiais magnéticos devido à sua ampla aplicabilidade, desde a síntese até o uso como ímãs permanentes. Essas estruturas exercem um papel fundamental em áreas como gravação magnética, armazenamento de dados e em dispositivos eletrônicos que operam em altas frequências, especialmente na faixa de micro-ondas ¹.

As hexaferritas tipo-M têm a fórmula geral $\text{AFe}_{12}\text{O}_{19}$, onde A pode ser Ba, Sr, Pb ou Ca. Elas são normalmente denominadas como BaM, SrM, PbM e CaM em dependência do íon divalente. As hexaferritas tipo-M cristalizam em uma estrutura magnetoplumbita hexagonal com grupo espacial $P6_3/mmc$, contendo duas unidades de fórmula por célula unitária. De acordo com o modelo de Kooops, a estrutura elétrica das hexaferritas tipo M consiste em grãos condutores intercalados por contornos de grão isolantes, cuja resposta dielétrica depende fortemente da frequência aplicada ^{2,3}.

A hexaferrita tipo-M pode ser alterada substituindo os íons Fe^{3+} , resultando em um deslocamento na frequência de ressonância. Este fato levou a grandes esforços para modificar os parâmetros magnéticos das hexaferritas por substituição com um cátion ou combinações de cátions ⁴. Em todas essas ferritas modificadas, é necessário que os íons dopantes mantenham a neutralidade elétrica para não alterar a alta resistividade e também tenham raios iônicos semelhantes ao íon hospedeiro.

Este estudo focará na influência da dopagem com íons Co^{2+} - Ti^{4+} nas propriedades elétricas, e o transporte elétrico, na faixa de temperatura de 298 a 423 K e frequência de 10 a 10^6 MHz, na hexaferrita de bário tipo M, com fórmula $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,1$), sintetizada pelo método de coprecipitação.

Material e Métodos

A rota de síntese de coprecipitação é um método utilizado para produzir materiais sólidos a partir de soluções líquidas, em que dois ou mais compostos são precipitados simultaneamente, uma rota química eficiente para a obtenção de pós com elevada homogeneidade composicional. Geralmente, essa técnica é utilizada na síntese de materiais nanométricos ou na produção de materiais com propriedades específicas. Abaixo é apresentado a rota de síntese utilizada

para a preparação das amostras do sistema $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Os reagentes precursores para a preparação da hexaferrita de bário pura foram o nitrato de bário e o nitrato de ferro (III) nona hidratado. A preparação da hexaferrita de bário com dopante de titânio foi realizada com isopropóxido de titânio e cobre. Após a obtenção dos pós sólidos, diferentes técnicas analíticas foram empregadas para caracterização elétrica das amostras. As propriedades elétricas, exploradas por espectroscopia de impedância, foram analisadas em sua dependência com a frequência a temperatura ambiente, estudando a influência da dopagem com cobre e titânio sobre estas propriedades elétricas.



Figura 1. rota de síntese por coprecipitação.

Resultados e Discussão

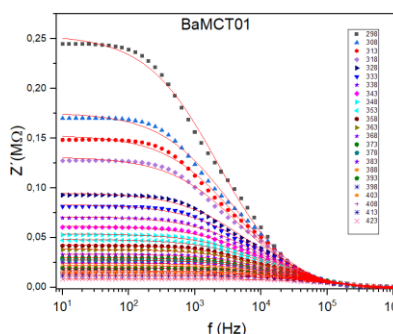


Figura 2. Espectros de impedância real (Z') em função da frequência, para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{2x-1}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,1$, na faixa de 10 Hz a 1 MHz e temperaturas entre 298 K e 423 K.

Na Figura 2, As curvas de Z' para todas as composições foram ajustadas utilizando o modelo de Debye modificado (MDM), com o objetivo de determinar a dependência dos parâmetros de relaxação em função da temperatura e da composição. As curvas sólidas em vermelho representam os ajustes obtidos. Esses valores de Z' diminuem gradualmente com o incremento da temperatura. Nas frequências intermediárias, nota-se uma dispersão (queda brusca de Z' com o aumento da frequência), que também diminui para

menores valores de Z' com o aumento da temperatura para uma mesma frequência. Nas altas frequências ($f \geq 104$ Hz), observa-se um segundo platô, onde os valores de Z' aumentam sistematicamente com o incremento da temperatura. Este comportamento na hexaferrita BaM é atribuído à atuação das fronteiras de grão como barreiras ao movimento dos portadores de carga. Em baixas frequências, o campo elétrico aplicado varia lentamente, permitindo que os portadores de cargas livres migrem e se acumulem nas interfaces dos grãos, elevando significativamente a impedância real do sistema em decorrência do efeito de polarização interfacial, também conhecido como polarização de Maxwell–Wagner ^{5,6}. Com o aumento da frequência, o tempo disponível para a migração dos portadores é reduzido, dificultando o acúmulo de cargas nas interfaces, o que favorece a condução o intragranular e resulta no aumento da condutividade elétrica, refletido na queda acentuada de Z' . Além disso, em frequências mais elevadas, as polarizações associadas a dipolos iônicos e dipolares não conseguem acompanhar a rápida variação do campo aplicado, contribuindo adicionalmente para a redução da impedância observada⁹.

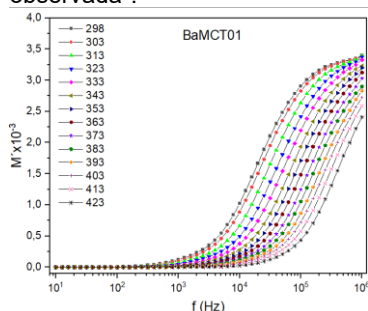


Figura 3. Comportamento do módulo elétrico real (M') em função da frequência.

O comportamento de $M'(f)$, mostrado na Figura 3, exibe uma região praticamente independente da frequência abaixo de 1 kHz para todas as temperaturas, com valores de M' aproximando-se de zero em baixas frequências, o que indica uma contribuição desprezível da polarização eletrodo-superfície. À medida que a frequência aumenta, observa-se um crescimento progressivo de M' , refletindo a ativação dos processos de relaxação elétrica associados à rede cristalina e às microestruturas internas do material.

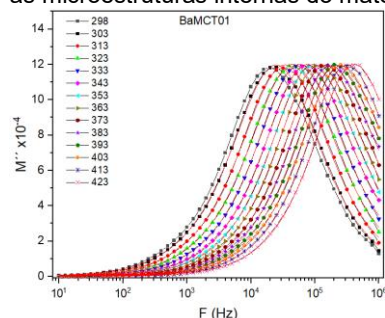


Figura 4. A Figura apresenta a dependência de M'' com a frequência, destacando picos bem definidos.

O comportamento de M'' está associado ao mecanismo de relaxação da condutividade. À esquerda do pico de relaxação, os portadores de carga se movem por longas distâncias, saltando de um sítio para outro. À direita do pico, os portadores ficam confinados espacialmente aos seus poços de potencial, caracterizando a condutividade de curto alcance.

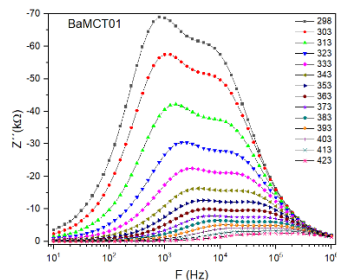


Figura 5. Comportamento da impedância imaginária (Z'') em função da frequência (f).

A figura acima indica que existem dois possíveis processos de relaxamento envolvidos, pois existe a presença de dois picos que podem estar relacionados à presença dos dois íons dopantes na hexaferrita. Os dois processos deixam de existir para altas temperaturas mantendo a curva praticamente constante. As energias de ativação para cada processo podem ser calculadas pela relação de Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

Conclusões

As análises dielétricas e de transporte eletrônico, baseadas em espectroscopia de impedância, mostram que existe um comportamento de relaxação dielétrica envolvido quando dopa-se a hexaferrita com titânio e cobalto segundo $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x=0,1$). Apesar da baixa concentração dos íons dopantes o processo de relaxação já é bem evidente como mostrado. Através do comportamento da impedância imaginária Z' em relação à frequência, observa-se o aparecimento de dois possíveis processos de relaxação que, através de investigações posteriores, através do aumento da concentração dos dopantes, espera-se confirmar a influência de cada um no processo de condução e relaxação.

Agradecimentos

CNPQ pelo suporte financeiro e o DQ-ICE-UFAM, por apoiar o LTMB.

Referências

- [1] Robert C Pullar. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. *Progress in Materials Science*, 57(7):1191–1334, 2012.
- [2] CG Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. *Physical review*, 83(1):121, 1951.
- [3] Adrian Radoń, Dariusz Łukowiec, Marek Kremzer, Jarosław Mikula, and Patryk Włodarczyk. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe_3O_4 nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials*, 11(5):735, 2018.
- [4] Denis A Vinnik, Aleksandra Yu Tarasova, Dmitry A Zherebtsov, Svetlana A Gudkova, Damir M Galimov, Vladimir E Zhivulin, Evgeny A Trofimov, Sandra Nemrava, Nikolai S Perov, Ludmila I Isaenko, et al. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ from various growth techniques. *Materials*, 10(6):578, 2017.
- [5] D. Chandra Sekhar, T. Subba Rao, and K. Chandra Babu Naidu. Hexagonal microstructure, magnetic and dielectric properties of iron deficient $\text{Ba}_{1-x}\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ ($x=0.0-0.5$) hexaferrites. *Applied Physics A*, 127(11):841, 2021.
- [6] Khuraijam Jyotsna and Sumitra Phanjoubam. Improved magnetoelectric coupling of co-ti substituted barium hexaferrite at room temperature and related electrical investigations. *Materials Chemistry and Physics*, 317:129186, 2024.