



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Placilene Cardoso das Chagas

Efeito da dopagem do íon Ti^{4+} sobre as
propriedades estruturais, magnéticas e elétricas
na hexaferrita de bário sintetizada por
coprecipitação

Apoio:



Manaus – AM

2025

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Placilene Cardoso das Chagas

Efeito da dopagem do íon Ti^{4+} sobre as
propriedades estruturais, magnéticas e elétricas
na hexaferrita de bário sintetizada por
coprecipitação

Tese de doutorado apresentada ao Programa
de Pós - Graduação em Física da Universidade
Federal do Amazonas para obtenção do título
de Doutora em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Con-
densada.

Orientador: Dr. Fidel Guerrero Zayas

Manaus - AM

2025

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

C433e Chagas, Placilene Cardoso das

Efeito da dopagem do íon Ti sobre as propriedades estruturais, magnéticas e elétricas na hexaferrita de bário sintetizada por coprecipitação / Placilene Cardoso das Chagas. – 2025.
136 f. ; 31 cm.

Orientador(a): Fidel Guerrero Zayas.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Amazonas,
Instituto de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, Manaus-AM, 2025.

1. Hexaferrita de bário. 2. Dopagem com Ti. 3. Propriedades magnéticas. 4. Propriedades elásticas. 5. Polarização interfacial. I. Zayas, Fidel Guerrero. II. Universidade Federal do Amazonas. Instituto de Ciências Exatas. Curso de Física. III. Título

Dedicatória

Este trabalho é dedicado à memória de meu amado filho, Tasso das Chagas Ramos, cuja lembrança permanece viva e eterna em meu coração.

Resumo

Este trabalho investiga a influência da dopagem com íons Ti^{4+} nas propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e elétricas da hexaferrita de bário do tipo M, $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,9$, sintetizada pelo método de coprecipitação. A difração de raios X combinada com o refinamento de Rietveld confirmou uma estrutura monofásica do tipo magnetoplumbita, com variações sistemáticas nos parâmetros de rede e no volume da célula unitária — expansão para $0,0 \leq x \leq 0,3$ e contração para maiores teores de Ti^{4+} — atribuídas à substituição seletiva $Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ em sítios específicos da estrutura cristalina da hexaferrita. A espectroscopia FTIR revelou deslocamentos nas bandas vibracionais, variações nas constantes de força para os sítios octaédricos e tetraédricos e aumento da temperatura de Debye com o teor de Ti^{4+} . Os módulos elásticos foram estimados utilizando a teoria de Debye para uma estrutura cristalina hexagonal. As propriedades magnéticas, determinadas pela lei de aproximação à saturação e o modelo de Stoner–Wohlfarth, mostraram redução da magnetização de saturação, remanência, coercividade e a constante e o campo de anisotropia com o aumento da concentração de Ti^{4+} , devido ao enfraquecimento da supertroca magnética, à desordem catiônica e à redução do tamanho das partículas. As propriedades dielétricas e de transporte elétrico, avaliadas por espectroscopia de impedância complexa, foram interpretadas usando os modelos de Debye modificado, Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) e Jonscher, indicando relaxações não-Debye associada a uma polarização interfacial e à condução por hopping de elétrons com transporte de polarons pequenos. As variações na distribuição catiônica entre os diferentes sítios cristalográficos influenciaram significativamente todas as propriedades físicas analisadas. Os resultados demonstram que a dopagem com Ti^{4+} permite a modulação das propriedades eletromagnéticas, destacando a hexaferrita de bário como um material promissor para aplicações em dispositivos multifuncionais.

Palavras-chave: Hexaferrita de bário; Dopagem com Ti^{4+} ; Propriedades magnéticas; Propriedades elásticas; Polarização interfacial; Propriedades de transporte elétrico. Hopping de elétrons.

Abstract

This study investigates the influence of Ti^{4+} ion doping on the structural, elastic, magnetic, and electrical properties of M-type barium hexaferrite, $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($0, 0 \leq x \leq 0,9$), synthesized via the coprecipitation method. X-ray diffraction combined with Rietveld refinement confirmed a single-phase magnetoplumbite structure, with systematic changes in lattice parameters and unit cell volume—lattice expansion for $0, 0 \leq x \leq 0,3$ and contraction for higher Ti^{4+} content—attributed to selective $Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}$ substitution at specific sites. FTIR spectroscopy revealed shifts in vibrational bands, variations in force constants for octahedral and tetrahedral sites, and an increase in Debye temperature with Ti^{4+} concentration. Elastic moduli were estimated using Debye theory for a hexagonal crystal structure. The magnetic properties, determined by the law of approach to saturation and the Stoner–Wohlfarth model, showed a reduction in saturation magnetization, remanence, coercivity, as well as in the anisotropy constant and field with the increase in Ti^{4+} concentration, due to the weakening of superexchange interactions, cationic disorder, and the reduction of particle size. Dielectric and transport properties, assessed by complex impedance spectroscopy, were interpreted using the modified Debye, Kohlrausch–Williams–Watts (KWW), and Jonscher models, indicating non-Debye relaxations driven by interfacial polarization and small polaron hopping conduction. Variations in cation distribution across crystallographic sites significantly affected all physical properties. The results demonstrate that Ti^{4+} doping enables fine-tuning of the electromagnetic behavior, highlighting barium hexaferrite as a promising candidate for multifunctional device applications.

Keywords: Barium hexaferrite; Ti^{4+} doping; Magnetic properties; Elastic properties; Interfacial polarization; Electrical transport properties; Electron hopping.

Sumário

Ficha Catalográfica	1
Dedicatória	I
Resumo	II
Abstract	III
Sumário	VI
Lista de Tabelas	VIII
Lista de Figuras	XII
Lista de Nomenclaturas	XIII
1 Introdução	1
2 Objetivos	5
2.1 Objetivo Geral	5
2.2 Objetivos Específicos	5
3 Propriedades físicas da hexaferrita	6
3.1 Materiais Magnéticos	6
3.1.1 Histerese e dominios Magnéticos	7
3.1.2 Interação de Supertroca	10
3.2 Propriedades elétricas	12
3.2.1 Mecanismos de Polarização e Relaxação Dielétrica	12
3.2.2 Condução Elétrica em Dielétricos Sólidos	14
3.2.3 Modelos de Relaxação Não-Debye	16
3.2.4 Funções relacionadas à impedância	16
3.3 Propriedades Elásticas dos Materiais	18

3.4	Propriedades da hexaferrita de bário	20
3.4.1	Propriedades Estruturais e Microestruturais	21
3.4.2	Propriedades magnéticas	22
3.4.3	Propriedades Elétricas	24
3.4.4	Propriedades multiferroicas	25
3.4.5	Influência da Dopagem com Íons Ti^{4+}	26
4	Procedimento Experimental e Técnicas de Caracterização	29
4.1	Síntese dos pós de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ pelo método de coprecipitação para $0,0 \leq x \leq 0,9$	29
4.2	Técnicas de caracterizações	31
4.2.1	Difração de Raio-X (DRX)	31
4.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).	32
4.2.3	Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)	33
4.2.4	Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Lei de Aproximação à Saturação (LAS)	34
4.2.5	Espectroscopia de impedância (IS)	35
5	Influência da dopagem com Ti^{4+} nas propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e elétricas da hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ à temperatura ambiente	37
5.1	Propriedades estruturais e microestruturais	37
5.2	Morfologia e composições químicas	48
5.3	Propriedade elástica através de espectro de FTIR.	52
5.4	Propriedades magnéticas	56
5.5	Propriedades elétricas	60
6	Propriedades de Transporte Elétrico no Sistema Cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	74
6.1	Análise de impedância complexa	74
6.1.1	Variação da impedância complexa com a frequência a diferentes temperaturas. Modelo de Debye Modificado	74

6.1.2	Energia de Ativação e Análise Arrhenius	81
6.1.3	Microestrutura elétrica nas cerâmicas. Diagramas de Nyquist	86
6.2	Relaxação no módulo elétrico. Modelo KWW	90
6.2.1	Variação do Módulo Real com a Frequência e Temperatura	90
6.3	Análise da Condutividade AC com base no Modelo de Jonscher	103
6.4	Permissividade Complexa. Mecanismo de Polarização	111
7	Conclusão	116
	Referências	118
	Apêndice	136

Lista de Tabelas

3.1	Sítios cristalográficos da hexaferrita de bário. Fonte: O próprio autor . . .	22
3.2	Propriedades cristalográficas e magnéticas dos diversos sítios na hexaferrita tipo-M. Fonte: [73].	23
4.1	Relação dos materiais utilizados na síntese de coprecipitação para obtenção da hexaferrita de Bário dopada com íons titânio e cobalto.	29
5.1	Parâmetros estruturais e parametros de confiança para estrutura $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ de $0,0 \leq x \leq 0,9$	41
5.2	Tamanho médio do cristalito (D) e microdeformação (η) das amostras BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05, BaMTi07 e BaMTi09, obtidos pelos diferentes métodos.	45
5.3	Diâmetro médio das partículas das amostras $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$	50
5.4	Posição das bandas vibracionais, constante de força para os sítios octaédricos e tetraédricos, temperatura de Debye e parâmetros elásticos do sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$	55
5.5	Parâmetros magnéticos das amostras $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$	60
5.6	Parâmetros do circuito equivalente para os grãos (R_g, Q_g, n_g) e para os contornos de grão (R_{gb}, Q_{gb}, n_{gb}) do sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, à temperatura ambiente na faixa de 10 Hz a 1 MHz.	64
6.1	Parâmetros de ΔZ , τ_Z' , e α em função da temperatura para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$	79
6.2	Parâmetros de Z_{max} , f_{max} e τ_Z'' em função da temperatura para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$	82
6.3	Energias de ativação E_a (eV) obtido em Z' e Z'' no intervalo de temperatura de 303 a 473 K.	84
6.4	Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelo comportamento de R_{fg} segundo o modelo de Arrhenius.	90
6.5	Parâmetros de M , β , τ_{KWW} (s) e R^2 para diferentes amostras em função da temperatura	99
6.6	Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelos modelos Arrhenius e KWW. . .	101

6.7	Parâmetros de condutividade (σ_{DC}), pré-exponencial (A) e fator de dispersão (s) para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ a diferentes temperaturas. . .	105
6.8	Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelos modelos de Jonscher e hopping de elétrons.	110
6.9	Parâmetros T_1 e ξ obtidos para as amostras.	111

Lista de Figuras

3.1	Curvas típicas de magnetização de: (a) um material diamagnético; (b) um material paramagnético ou antiferromagnético; e (c) um material ferromagnético ou ferrimagnético. Fonte: [43]	7
3.2	Histerese magnética. Fonte: [44]	8
3.3	Representação esquemática de uma parede de domínio de 180°. Fonte: [42]	9
3.4	Representação esquemática de um estado intermediário no mecanismo de supertroca [47].	11
3.5	a) Perspectivas da célula unitária da hexaferrita de bário tipo-M destacando os Blocos SRS*R* b) representação em forma de poliedro. Fonte: O próprio autor.	21
4.1	Rota de síntese por coprecipitação	30
5.1	a) Padrões de difração de raios X da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$ em temperatura ambiente; b) Deslocamento e alargamento do pico (114), evidenciando a variação com a dopagem de Ti^{4+} .	39
5.2	Espectros de DRX refinados para a estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$	40
5.3	Variação dos parâmetros da estrutura a , c e da razão c/a $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$ a)	41
5.4	Tamanho médio do cristalito e Microdeformação pelo método SSP da $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$	47
5.5	Tamanho médio do cristalito e microdeformação $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$.	48
5.6	(a) Micrografia, (b) binarização e (c) distribuição do tamanho de partícula da amostra $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$.	49
5.7	Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$.	51
5.8	Espectro FTIR de Hexaferrita de Bário dopada com Titânio da estrutura de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ variando a composição de dopagem para $0,0 \leq x \leq 0,9$	53

5.9	Curvas de histerese da hexaferrita de bário dopada com titânio, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$. As partes (a) a (f) correspondem às amostras BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05, BaMTi07 e BaMTi09, respectivamente. Os insetos mostram detalhes nas regiões de histerese. . .	57
5.10	M versus $1/H_2$ para $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{TiCo})_x\text{O}_{19}$ com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $0,9$. A linha sólida mostra o ajuste linear de acordo com lei de aproximação de Saturação (LAS)).	58
5.11	Variação da magnetização de saturação, da magnetização remanescente e da razão M_r/M_s	58
5.12	Variação do campo coercivo, do campo magnético anisotrópico e da constante efetiva de anisotropia magnetocristalina.	59
5.13	Variação da impedância complexa para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,9$ à temperatura ambiente: (a) Impedância real (Z') versus frequência (f); (b) Impedância imaginária (Z'') versus frequência (f)	62
5.14	Variação da impedância imaginária (Z'') em função da impedância real (Z') do sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ à temperatura ambiente na faixa de 10 Hz a 1 MHz.	63
5.15	Variação do modulo da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ à temperatura ambiente: (a) Modulo real (M') versus frequência (f); (b) Modulo imaginária (M'') versus frequência (f)	66
5.16	Dependência da condutividade AC (σ_{AC}) em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, à temperatura ambiente.	68
5.17	a)-e)Dependência da impedância imaginária (Z''), do módulo elétrico imaginário (M'') e da condutividade AC (σ_{AC}) em função da variação da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, à temperatura ambiente	70
5.18	Comportamento da permissividade em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ em temperatura ambiente a) real b) imaginária	72
6.1	Impedância real (Z') versus frequência (f) a diferentes temperaturas para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$, As curvas foram ajustadas com a equação de Debye modificada (linha sólida vermelha). . .	75

6.2	Variação dos parâmetros de relaxação a) α e b) tempo de relaxação ($\tau_{Z'}$) em função da temperatura (T) para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$	78
6.3	a)-e) Comportamento da impedância imaginária (Z'') em função da frequência (f) para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$, em diferentes temperaturas (T) A seta representa o sentido do aumento da temperatura.	80
6.4	Tempo de relaxação $\tau_{Z''}$ em função da temperatura para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$	81
6.5	Gráficos de Arrhenius para os tempos de relaxação: (a) $\tau_{Z'}$ obtido por ajuste da impedância real; (b) $\tau_{Z''}$ extraído dos picos da impedância imaginária, para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	83
6.6	a)-e) Impedância imaginária normalizada ($Z''/Z''_{\max}$) para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ a diferente temperaturas (303–423 K).	85
6.7	a)-e) Gráficos de Nyquist (Z'' vs Z') obtidos em diferentes temperaturas em concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	87
6.8	Variação de R_{fg} com a temperatura para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$	89
6.9	$\ln R_{fg}$ com o inverso da temperatura para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$	89
6.10	Circuitos equivalentes na região de (a) baixas temperaturas e (b) altas temperaturas para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$	90
6.11	a - e) A variação módulo real (M') com a frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	92
6.12	(a - f) A variação módulo imaginário (M'') com a frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	93
6.13	(a - d) Módulo imaginária normalizada ($Z''/Z''_{\max}$) para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ a diferente temperaturas (303–423 K).	95
6.14	a) e b) Variação dos parâmetros $M_{\max}$ e β , respectivamente, em função da temperatura para diferentes concentrações do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	97
6.15	Amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,1 \leq x \leq 0,7$. (a) Comportamento de τ_{KWW} em função da temperatura para as amostras dopadas com Ti. (b) Gráfico de Arrhenius ($\ln \tau_{\text{KWW}}$ vs. $1000/T$) utilizado para estimativa da energia de ativação do processo de relaxação.	98

6.16	Amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,1 \leq x \leq 0,7$ a) Máximos de M'' em função da temperatura . b) Comportamento do tempo de relaxação ($\tau_{M''}$) em função da temperatura (T) c) $\tau_{M''}$ obtido a partir do módulo dielétrico imaginário	100
6.17	a)-e) Comportamento da impedância imaginária (Z'') e do módulo dielétrico imaginário (M'') em função da frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	102
6.18	a)-e) Condutividade real (σ') em função da frequência para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	104
6.19	Variação do expoente s da equação de Jonscher em função da temperatura para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	106
6.20	Condutividade DC (σ_{DC}) em função da temperatura (T) para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $x = 0,0, 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,7$	107
6.21	$\ln(\sigma_{\text{dc}})$ em função de T^{-1} para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	108
6.22	Variação de $\ln(T\sigma_{\text{DC}})$ em função de $1/T$ para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$	109
6.23	Variação de $\ln \sigma_{\text{DC}}$ em função de $T^{-1/4}$ para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$	111
6.24	a)-e) Variação da permissividade real (ϵ') em função da frequência, para diferentes temperaturas, das amostras de ferritas de bário dopadas com titânio da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$	113
6.25	a)-e) Variação da permissividade imaginária (ϵ'') em função da frequência, para diferentes temperaturas, das amostras de ferritas de bário dopadas com titânio o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$	114
1	Diagramas de Nyquist ajustados com os circuitos equivalentes da Figura 6.10 para as cerâmicas BaM, BaMT03 e BaMT07 às temperaturas de 303, 373 e 423 K.	136

Lista de Nomenclaturas

Símbolos e Grandezas Técnicas

χ^2	Fator de qualidade de ajuste
μ_B	Magnéton de Bohr
ϕ_i	Fator de correção da rugosidade superficial
a, b, c	Parâmetros de rede [Å]
A_k	Fator de assimetria do perfil
$F_k(hkl)$	Fator de estrutura
F_{occ}	Fator de ocupação
H_a	Campo de anisotropia magnética [Oe]
H_c	Campo coercivo [Oe]
K_{eff}	Constante de anisotropia magnética [erg/cm ³]
L_k	Fator de Lorentz, polarização e multiplicidade
M_r	Magnetização remanente [emu/g]
M_s	Magnetização de saturação [emu/g]
M_w	Massa molar [g/mol]
n_B	Número de magnétons de Bohr por fórmula unitária [μ_B]
P_k	Função de orientação preferencial
R_B	Fator R de Bragg
R_{exp}	Valor R esperado
R_{wp}	Fator R do perfil ponderado
S_Φ	Fator de escala
y_i	Correção da radiação de fundo
FWHM	Largura à meia altura do pico [graus]
DLM	Distância de ligação média [Å]
Å	Angstrom [10^{-10} m]
Z'	Parte real da impedância [Ω]
Z''	Parte imaginária da impedância [Ω]
M'	Parte real do módulo elétrico
M''	Parte imaginária do módulo elétrico
σ_{ac}	Condutividade AC [S/cm]
σ_{dc}	Condutividade DC [S/cm]
$\varepsilon', \varepsilon''$	Permissividade dielétrica real e imaginária
α, β	Parâmetros de relaxação do modelo de Havriliak–Negami
τ	Tempo de relaxação [s]

Siglas e Abreviações

BaM	Hexaferrita de bário pura
CPE	Elemento de Fase Constante (<i>Constant Phase Element</i>)
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva (<i>Energy Dispersive Spectroscopy</i>)
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)
HN	Modelo de Havriliak–Negami
IR	Infravermelho (<i>Infrared</i>)
IS	Espectroscopia de Impedância (<i>Impedance Spectroscopy</i>)
KCO	Constante elástica estimada para sítios octaédricos tipo Co
KCT	Constante elástica estimada para sítios octaédricos tipo Ti
KWW	Função de Kohlrausch–Williams–Watts
LAS	Lei de Aproximação à Saturação
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MMQ	Método dos Mínimos Quadrados
MR	Método de Rietveld
MW	Modelo de Maxwell–Wagner
SRQ	Relação de Quadratura
SSP	<i>Size–Strain Plot</i> (Gráfico Tamanho–Deformação)
SrM	Hexaferrita de estrôncio pura
VSM	Magnetometria de Amostra Vibrante (<i>Vibrating Sample Magnetometry</i>)

Capítulo 1

Introdução

Nos últimos anos, uma crescente atenção tem sido dedicada às nanopartículas magnéticas em virtude de sua versatilidade e das inúmeras aplicações em áreas estratégicas da ciência e da tecnologia. Esses nanomateriais vêm sendo amplamente explorados em dispositivos de armazenamento de dados, sistemas magneto-ópticos, processos catalíticos e, principalmente, em aplicações biomédicas de alta complexidade, como liberação controlada de fármacos, imagem por ressonância magnética (MRI), biossensores, tratamento por hipertermia e eletrônica funcional [1, 2].

O fascínio exercido por essas nanopartículas advém, sobretudo, das suas propriedades físicas peculiares, intensificadas pela redução do tamanho em relação aos materiais em estado maciço. Tal redução confere-lhes características singulares, que podem ser sutilmente ajustadas por meio do controle preciso da microestrutura, tornando esses nanomateriais promissores para um amplo espectro de aplicações [2–4].

Diversos fatores estruturais e morfológicos desempenham papéis determinantes na modulação das propriedades magnéticas e elétricas desses sistemas. Entre eles, destacam-se o tamanho médio das nanopartículas [1, 5], a morfologia [6], a distribuição de tamanho [5], as interações de troca intergranular [7] e, especialmente, a distribuição dos cátions entre os diferentes sítios cristalográficos [8]. Esses aspectos estruturais estão intimamente relacionados aos mecanismos de condução, magnetização e relaxação de propriedades físicas observados em sistemas baseados em nanopartículas magnéticas.

Dentre os compostos magnéticos nanoestruturados, as ferritas nanocristalinas têm emergido como materiais estratégicos em aplicações tecnológicas e científicas de ponta [2]. Essas ferritas, classicamente organizadas em três grandes grupos — espinélios, granadas e hexaferritas — apresentam propriedades distintas. As hexaferritas, em particular, têm-se destacado nas últimas décadas como alvos privilegiados de pesquisa, em razão de suas excepcionais propriedades magnéticas e dielétricas, bem como de sua estabilidade térmica e versatilidade funcional [3]. O amplo espectro de aplicações dessas estruturas abrange desde dispositivos de armazenamento magnético e antenas até componentes de telecomunicações em altas frequências [3, 9]. Sua elevada anisotropia magnética, associada à magnetização de saturação significativa e à alta coercividade, torna-as candidatas naturais a aplicações que exigem estabilidade magnética sob condições extremas. Além disso, a capacidade de absorver radiação eletromagnética em altas frequências tem fomentado sua utilização como materiais absorvedores de micro-ondas, blindagens eletromagnéticas, motores e

transformadores, sensores de precisão e dispositivos médicos de nova geração [3, 10–14].

A dopagem iônica tem sido amplamente empregada para ajustar as propriedades estruturais e magnéticas das hexaferritas do tipo M, especialmente do sistema $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, com vistas à otimização de seu desempenho em aplicações eletromagnéticas. Substituições controladas de Fe^{3+} por cátions como Co^{2+} , Cd^{2+} , Nd^{3+} , Ti^{4+} e Sn^{4+} têm revelado efeitos significativos sobre a coercividade, a magnetização de saturação, a anisotropia magnética e a largura de banda de absorção. Por exemplo, a codopagem com Co^{2+} e Cd^{2+} promoveu uma redução da coercividade e aumento da dissipação dielétrica, favorecendo o uso do material em blindagem de interferência eletromagnética (EMI) [15]. Já a introdução de Nd^{3+} em compósitos $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{rGO}$ ampliou a absorção na banda X [16], enquanto a substituição por Co^{2+} e Ti^{4+} resultou em menor coercividade e melhor desempenho na banda Ka [17]. A dopagem com Sn^{4+} reduziu a magnetização de saturação e elevou a anisotropia, viabilizando o uso nas bandas L e S [18].

Métodos de síntese alternativos, como a coprecipitação, têm sido empregados com o objetivo de introduzir dopantes de forma controlada, promovendo microestrutura nas hexaferritas tipo M com partículas nanométricas. A incorporação de cátions substituintes como Co^{2+} e Ti^{4+} via coprecipitação demonstrou potencial significativo para aplicações em dispositivos eletromagnéticos, resultando em elevada permeabilidade magnética e eficiente absorção de micro-ondas a 0,65 GHz, mesmo com espessura reduzida [19]. De modo complementar, a substituição de Pb^{2+} por Dy^{3+} e Ni^{2+} em sistemas do tipo $\text{Ca}_{0,5}\text{Pb}_{0,5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ contribuiu para a redução da banda proibida (*band gap*) e aumento da eficiência fotocatalítica na degradação do azul de metileno sob radiação visível, evidenciando a versatilidade dessas cerâmicas em aplicações ópticas e ambientais [20].

A eficácia dessas substituições decorre, em grande parte, das profundas modificações estruturais e eletrônicas induzidas por cátions heterovalentes nos sítios do ferro. Quando os íons Fe^{3+} são parcialmente substituídos por cátions não magnéticos, como Ti^{4+} ou cátions divalentes, podem emergir fenômenos como polarização espontânea, inclusive em temperatura ambiente [11, 21]. Tais substituições promovem mecanismos de compensação de carga que levam à formação transitória de espécies como Fe^{2+} , Fe^{4+} ou Fe^{5+} . A substituição por cátions de valência 2+, por exemplo, pode resultar na conversão $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{4+}$, que é instável em sítios octaédricos, culminando na desproporcionamento $\text{Fe}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Fe}^{5+}$. Por outro lado, a introdução de cátions tetravalentes tende a favorecer a conversão $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ [22, 23]. Esses processos estão fortemente associados à condução por salto eletrônico, influenciando diretamente a resistividade elétrica do material.

A ocupação dos sítios cristalográficos pelos cátions substituintes tem sido alvo de diversos estudos com o intuito de compreender os mecanismos que regem as mudanças nas propriedades estruturais e magnéticas das hexaferritas. A espectroscopia Mössbauer tem demonstrado que os íons Ti^{4+} podem ocupar sítios específicos da rede, como $2a$ e $12k$,

e que em maiores concentrações também são encontrados nos sítios $2b$ e $4f2$ [24]. Em hexaferritas obtidas pelo método do estado sólido, Vinnik et al. [22, 23, 25] observaram que o Ti^{4+} se acomoda preferencialmente em sítios octaédricos ($2a$ e $4f2$), além dos sítios tetraédrico $4f1$ e pentacoordenado $2b$, com base em resultados Mössbauer. Por meio de difração de nêutrons, Li et al. [26] mostraram que os íons Ti^{4+} tendem a ocupar os sítios $2a$, $2b$ e $12k$ — todos associados ao alinhamento de alto spin (spin-up) dos íons de ferro — sendo o sítio $2b$ o mais favorável na faixa de dopagem $0,2 \leq x \leq 0,8$. Esses estudos sustentam a existência de um mecanismo seletivo de substituição, dependente do estado de carga e spin dos íons $Fe^{2+/3+}$, o que explica a variação sistemática dos parâmetros estruturais em função do teor de Ti^{4+} [22, 23, 25, 27].

Compreender a ocupação preferencial dos sítios permite, também, avaliar o impacto das diferentes rotas de síntese sobre a incorporação dos dopantes e a formação de microestruturas otimizadas. Nesse contexto, diversas técnicas de preparação de amostras sintéticas têm sido investigadas visando o controle microestrutural das hexaferritas, incluindo métodos como sol-gel, reação hidrotérmica, fusão de sal, microemulsão, moagem de alta energia e coprecipitação [2, 3, 28]. Estudos conduzidos por Dairy et al. [29], por exemplo, demonstraram que a síntese do sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$) via sol-gel com auto-combustão resultou em variações significativas nas propriedades magnéticas, com reduções acentuadas na magnetização de saturação (de 44,65 para 17,17 emu/g) e na magnetização remanente (de 23,1 para 7,7 emu/g), além de alterações na coercividade de 4,51 a 0,583 kOe.

Apesar disso, a maioria dos estudos reportados na literatura concentra-se no uso do método cerâmico tradicional ou da técnica sol-gel como rotas de síntese para hexaferritas [22, 23, 27, 29–36], os quais, embora consolidados, apresentam limitações no controle do tamanho de partícula, da morfologia e da homogeneidade composicional. Métodos alternativos, como a coprecipitação, ainda são relativamente pouco explorados, embora ofereçam vantagens significativas na síntese de materiais com propriedades ajustadas de forma mais precisa. Essa limitação no uso não está relacionada à eficácia do método, mas sim ao predomínio de rotas tradicionais.

A coprecipitação tem se consolidado como uma alternativa promissora para a síntese de materiais magnéticos nanoestruturados, especialmente pela capacidade de controle mais eficiente das condições de reação. Trata-se de um processo altamente sensível a parâmetros como pH, concentração dos reagentes, temperatura, natureza dos agentes complexantes e direcionadores de morfologia, além da taxa de agitação, os quais influenciam significativamente o rendimento, a composição final e a morfologia das partículas obtidas [37]. Dentre os métodos disponíveis, a coprecipitação química destaca-se pela simplicidade operacional, rapidez, alto rendimento e pureza, além de possibilitar a obtenção de partículas com distribuição controlada de tamanho e forma [38–40]. Essas características têm favorecido

sua aplicação na síntese de nanopartículas magnéticas com propriedades ajustáveis para diversas finalidades tecnológicas [41].

A relevância deste trabalho está diretamente relacionada à necessidade de aprofundar o entendimento sobre os efeitos estruturais, magnéticos e elétricos induzidos pela substituição de cátions na hexaferrita de bário do tipo M, com ênfase na incorporação de íons Ti^{4+} . Dada a crescente demanda por materiais multifuncionais com propriedades ajustáveis e desempenho elevado em dispositivos de alta frequência, sensores, absorvedores de micro-ondas e aplicações biomédicas, torna-se essencial explorar rotas de síntese que permitam um controle refinado da microestrutura e da distribuição catiônica no material. A análise comparativa entre os resultados obtidos e os dados da literatura permitirá compreender como o método de síntese influencia a ocupação dos sítios cristalográficos e, conseqüentemente, as propriedades funcionais do material. Dessa forma, os resultados desta pesquisa podem contribuir significativamente para o desenvolvimento racional de ferritas avançadas, ampliando as possibilidades de aplicação e aprofundando o conhecimento sobre os mecanismos de modificação estrutural em materiais multifuncional magnéticos nanoestruturados.

Capítulo 2

Objetivos

2.1 Objetivo Geral

Investigar o efeito da concentração do dopante Ti^{4+} sobre as propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e elétricas na hexaferrita de bário tipo M ($\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$) sintetizada por coprecipitação.

2.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar nanopartículas de hexaferritas do tipo M com fórmula $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 0,9$) utilizando o método de coprecipitação para controlar a composição estequiométrica e o tamanho dos cristalitos.
- Caracterizar as estruturas cristalinas por DRX com refinamento de Rietveld e as ligações químicas locais por FTIR, visando determinar parâmetros estruturais, tamanho médio dos cristalitos e alterações na rede devido à dopagem com Ti^{4+} .
- Analisar a morfologia superficial e a composição elementar das amostras por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de dispersão de energia (EDS).
- Estudar as propriedades magnéticas das amostras por magnetometria de amostra vibrante (VSM), determinando a influência da concentração do dopante Ti^{4+} sobre a magnetização de saturação, a coercividade e a anisotropia efetiva.
- Avaliar a resposta elétrica por espectroscopia de impedância complexa, estudando o efeito do cátion Ti^{4+} sobre dependência da impedância, o módulo elétrico e da condutividade e permissividade dielétrica em função da frequência a temperatura ambiente.
- Estudar a dependência das propriedades elétricas com a temperatura do sistema cerâmico de hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 0,9$) utilizando diversos modelos físicos de relaxação e condutividade para a determinação de os mecanismos de transporte elétrico.

Capítulo 3

Propriedades físicas da hexaferrita

Esta seção aborda os fundamentos teóricos necessários à compreensão das propriedades estruturais, morfológicas, mecânicas/elásticas, magnéticas e elétricas das hexaferritas tipo-M. Os principais conceitos sobre estas propriedades físicas são apresentados; histerese, interação de troca, mecanismos de polarização, relaxação elétrica, condutividades, etc. Vários modelos clássicos e suas modificações são descritos para entender e interpretar as diferentes respostas físicas do material sob estudo. Apresenta-se também as diferentes técnicas de caracterização estrutural e microestrutural e seus respectivos procedimentos. Por fim, discutem-se as principais propriedades físicas das hexaferritas de bário reportadas na literatura, a influência de diferentes dopantes sobre estas propriedades, enfatizando na dopagem com íons Ti^{4+} e destacando seu potencial para aplicações tecnológicas avançadas.

3.1 Materiais Magnéticos

Os materiais magnéticos são classificados com base em como respondem a um campo magnético aplicado em função da temperatura. Para caracterizar essa resposta, utiliza-se a suscetibilidade magnética (χ), que quantifica o quanto um material se magnetiza sob a ação de um campo externo [42].

Em materiais linearmente magnéticos, a magnetização (M) é proporcional ao campo aplicado (H), e a suscetibilidade é dada pela relação:

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.1)$$

Essa equação permite comparar diferentes materiais e classificá-los como diamagnéticos, paramagnéticos, antiferromagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos, conforme o valor e o comportamento de χ .

A **permeabilidade magnética** (μ) é definida como a razão entre a indução magnética total da amostra (B) e o campo magnético aplicado (H):

$$\mu = \frac{B}{H} \quad (3.2)$$

No sistema CGS, a permeabilidade relativa do meio é dada por:

$$\mu_r = 1 + \chi \quad (3.3)$$

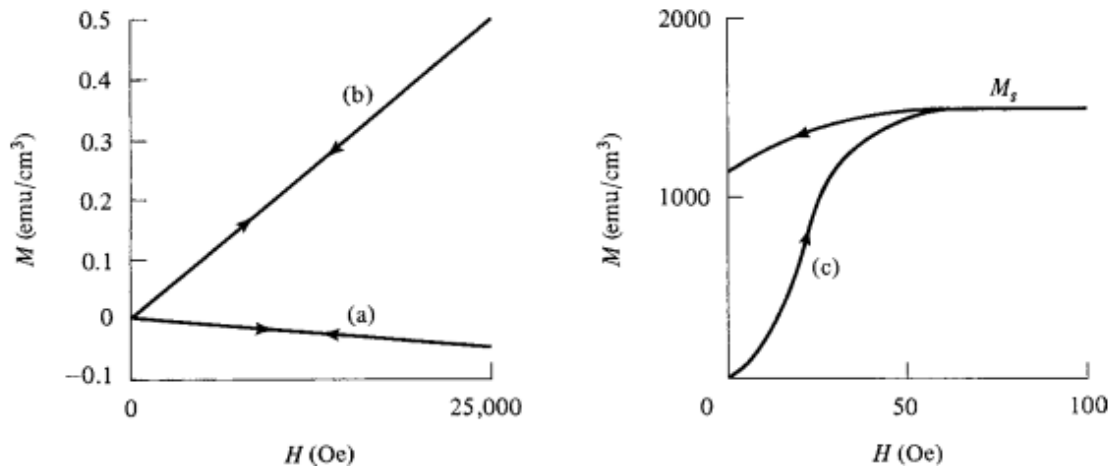
e a equação para o campo magnético é expressa como:

$$B = H + 4\pi M = (1 + 4\pi\chi)H = \mu H \quad (3.4)$$

No vácuo, onde $M = 0$ e $\chi = 0$, tem-se $\mu = 1$. Para materiais ferromagnéticos, as grandezas B e M não variam de forma simples com H , de modo que μ e χ dependem do campo aplicado e da temperatura.

Curvas típicas de M vs H são ilustradas na Figura 3.1 para diferentes tipos de materiais. As substâncias diamagnéticas, paramagnéticas ou antiferromagnéticas (a e b) apresentam comportamento linear e não retêm magnetização quando o campo é removido. Já o comportamento da curva (c), típico de um ferro- ou ferrímagneto, é não linear, com a suscetibilidade χ variando com H e atingindo um valor máximo [43] .

Figura 3.1: Curvas típicas de magnetização de: (a) um material diamagnético; (b) um material paramagnético ou antiferromagnético; e (c) um material ferromagnético ou ferrímagnético. Fonte: [43]



3.1.1 Histerese e dominios Magneticos

Os materiais ferromagnéticos e ferrímagnéticos apresentam comportamento característico frente à aplicação de um campo magnético externo. Embora possuam magnetização espontânea, podem se encontrar desmagnetizados devido à presença de domínios magnéticos — regiões com magnetização M_s orientada em diferentes direções, o que reduz a magnetização líquida. Quando um campo magnético é aplicado e posteriormente removido,

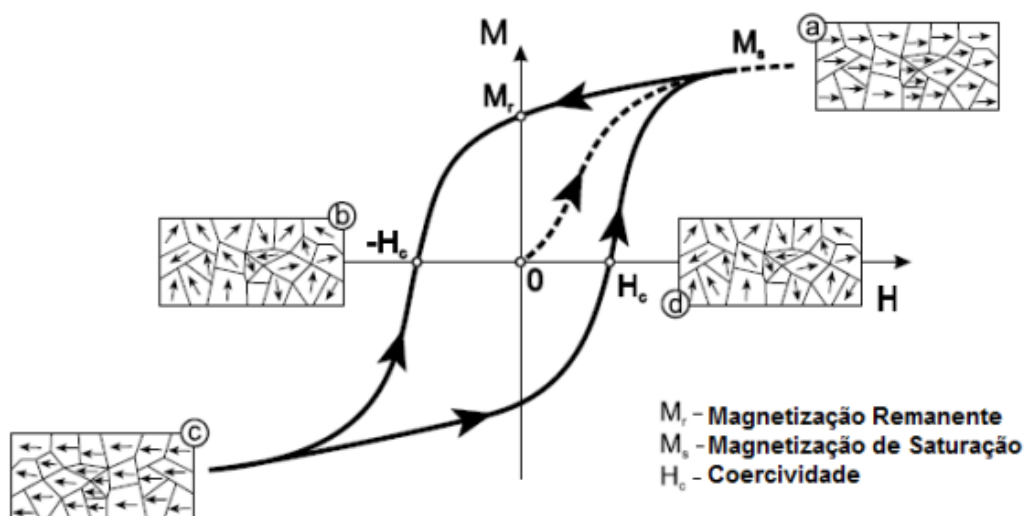
a magnetização do material não retorna ao estado inicial, configurando o fenômeno da histerese [42].

Essa resposta atrasada do material ao campo aplicado resulta na formação de um laço quando se traça a magnetização (M) em função do campo magnético (H), conhecido como curva de histerese. O valor máximo de magnetização, obtido quando todos os domínios se alinham com o campo, é denominado magnetização de saturação (M_s), que atinge seu valor máximo teórico (M_0) no zero absoluto (0 K).

A curva de histerese é composta inicialmente por um trecho reversível, seguido por um comportamento irreversível à medida que o campo aumenta, até alcançar a saturação [42].

Além disso, após a remoção completa do campo, o material pode reter uma magnetização residual chamada remanência (M_r). Para anulá-la, é necessário aplicar um campo oposto, conhecido como campo coercivo (H_c), ver Figura 3.2. Esses parâmetros — M_s , M_r e H_c — são fundamentais para caracterizar o desempenho magnético do material.

Figura 3.2: Histerese magnética. Fonte: [44]



As paredes de domínio são as interfaces que separam regiões de um material ferromagnético ou ferrimagnético, onde a magnetização espontânea aponta em direções diferentes. Ou seja, enquanto dentro de cada domínio os momentos magnéticos (spins) estão alinhados, na parede ocorre a transição gradual da direção desses spins [43].

A princípio, poderia-se imaginar que a mudança de direção da magnetização entre dois domínios fosse abrupta, ou seja, de um átomo diretamente para o próximo — como ilustrado na Figura 3.3, com uma parede de 180° . No entanto, isso seria energeticamente desfavorável, pois a energia de troca — que tende a alinhar os spins vizinhos — ficaria

muito alta se eles estivessem antiparalelos (um contra o outro) [43].

No interior da parede, os spins não estão alinhados com os eixos cristalográficos preferenciais (eixos fáceis), o que aumenta a energia de anisotropia cristalina.

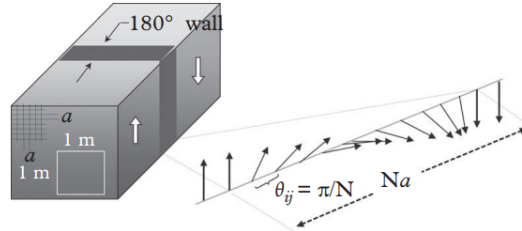
Assim, tem-se uma competição entre:

- A energia de troca, que favorece uma parede mais larga (com mudança suave de orientação dos spins);
- A energia de anisotropia, que favorece uma parede mais estreita (com os spins mais alinhados aos eixos fáceis).

Essa competição define uma largura finita e uma estrutura bem definida para a parede de domínio. Como outras interfaces em sólidos (como as fronteiras de grão), a parede possui uma *energia superficial*, medida por unidade de área.

Os primeiros estudos sobre essas estruturas foram realizados por F. Bloch em 1932, razão pela qual são denominadas paredes de Bloch.

Figura 3.3: Representação esquemática de uma parede de domínio de 180°. Fonte: [42]



Quando o volume de um material magnético é reduzido a um valor crítico, denominado *diâmetro crítico* (D_C), a energia magnetostática do sistema diminui significativamente. Isso torna energeticamente desfavorável a manutenção de múltiplos domínios magnéticos, uma vez que as paredes de domínio concentram dipolos e aumentam a energia total do sistema. Como resultado, o material adota uma configuração de monodomínio, na qual toda a magnetização está orientada em uma única direção, representada por um vetor de momento magnético total [45]. Essa configuração pode ou não apresentar magnetização espontânea, dependendo das condições termodinâmicas e estruturais do material.

Em materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos que apresentam comportamento monodomínio e magnetização espontânea à temperatura ambiente, o processo de reversão magnética não ocorre por movimento de paredes de domínio, mas sim por meio da rotação coerente dos dipolos magnéticos. Esse mecanismo de reversão exige maior energia, o que se reflete em valores elevados de coercividade [45].

3.1.2 Interação de Supertroca

A interação de supertroca constitui um dos mecanismos fundamentais para explicar o acoplamento magnético em sólidos iônicos, especialmente naqueles em que os íons magnéticos estão separados por ânions intermediários, impossibilitando o acoplamento direto. Em compostos ferrimagnéticos, como certas ferritas e hexaferritas, os íons magnéticos ocupam dois tipos distintos de sub-redes cristalográficas, denominadas A e B, que apresentam ambientes de coordenação diferentes. Dentro de cada sub-rede, o alinhamento magnético entre momentos vizinhos tende a ser ferromagnético (paralelo), enquanto o acoplamento entre sub-redes distintas é antiferromagnético (antiparalelo), resultando em uma magnetização líquida não nula abaixo da temperatura de Curie [46]

O formalismo para descrever essas interações parte da formulação hamiltoniana da troca magnética:

$$H_{\text{exch}} = - \sum_{i < j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (3.5)$$

onde:

- $\vec{S}_i$ e $\vec{S}_j$ representam os vetores de spin localizados nos sítios i e j ;
- J_{ij} é a constante de troca, que expressa a intensidade e o sinal do acoplamento magnético entre os dois sítios;
- o fator 2 advém da convenção empregada para o cálculo da energia de interação;
- o produto escalar $\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ determina a contribuição energética de acordo com o alinhamento relativo dos spins: positivo para spins paralelos e negativo para antiparalelos.

O sinal de J_{ij} é determinante: $J_{ij} > 0$ implica acoplamento ferromagnético, enquanto $J_{ij} < 0$ favorece o acoplamento antiferromagnético. No caso de sistemas ferrimagnéticos, a complexidade aumenta, pois coexistem interações intra-sublattice (J_{AA} e J_{BB}) e inter-sublattice (J_{AB}), sendo comum que $J_{AB} < 0$, o que estabiliza o acoplamento antiparalelo entre sub-redes com momentos de magnitude distinta, gerando magnetização líquida [46] .

O mecanismo físico que governa a supertroca foi inicialmente descrito por Kramers em 1934, com base em teoria de perturbação. O modelo explica que, em um sólido iônico, um cátion magnético pode acoplar-se indiretamente a outro cátion por meio da sobreposição de suas funções de onda com a de um ânion intermediário. Em compostos como fluoretos e óxidos de metais de transição, os orbitais p do ânion e os orbitais d dos cátions magnéticos interagem, permitindo a transferência virtual (*hopping*) de elétrons. Esse processo cria um estado excitado intermediário, no qual um elétron p não permanece permanentemente

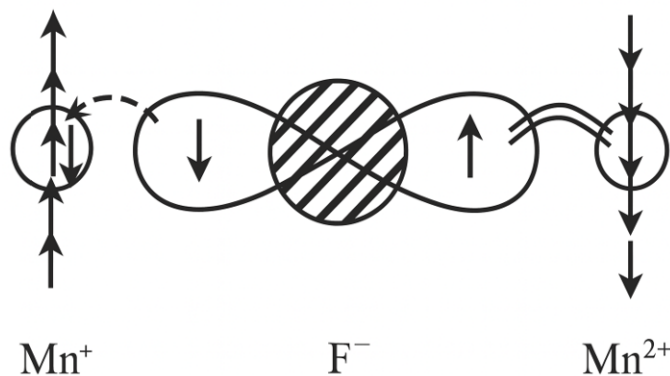
no ânion, mas “passa” temporariamente para o cátion vizinho, retornando em seguida, estabelecendo assim um acoplamento magnético efetivo [47] .

A natureza deste acoplamento (ferro ou antiferromagnético) depende de fatores eletrônicos e estruturais. As **regras de Goodenough–Kanamori–Anderson (GKA)** resumem os critérios para prever o sinal de J_{ij} . Por exemplo:

- Se o orbital p do ânion é ortogonal aos orbitais d de um dos cátions, a supertroca tende a ser antiferromagnética.
- Para certas combinações eletrônicas, como d^3-d^5 com ligação de 180° , o acoplamento pode ser ferromagnético, devido à maximização do spin total imposta pela regra de Hund [47].

O ângulo de ligação cátion–ânion–cátion (M–O–M) é um fator estrutural decisivo. A força da supertroca é máxima quando este ângulo é de 180° , situação em que o caminho de sobreposição orbital é linear e eficiente. Um exemplo ilustrativo do mecanismo de supertroca pode ser visto na Fig. 3.4, que mostra dois íons Mn^{2+} separados por um ânion intermediário F^- . Inicialmente, o ânion não possui momento magnético líquido, pois seus elétrons estão emparelhados. Quando um cátion com spin para cima aproxima-se, o orbital p do ânion com spin paralelo sofre deslocamento devido à repulsão de spins iguais, favorecendo que o segundo cátion que se aproxima adote spin oposto. Esse processo estabelece um acoplamento antiparalelo entre os cátions, característico de uma interação de supertroca antiferromagnética [48].

Figura 3.4: Representação esquemática de um estado intermediário no mecanismo de supertroca [47].



Em sistemas ferrimagnéticos, como as hexaferritas, essa mesma lógica se aplica, mas com a presença de múltiplos sítios cristalográficos para os cátions magnéticos. Nesse contexto, a Equação 3.5 fornece a base quantitativa para modelar as interações de supertroca, permitindo atribuir valores diferentes de J_{ij} a cada par de sítios relevantes.

3.2 Propriedades elétricas

Os materiais sólidos podem conduzir carga elétrica ou interagir com campos elétricos de maneira análoga a circuitos elétricos, a depender de sua estrutura interna e composição química. A condução elétrica ocorre por meio da movimentação de portadores de carga — como elétrons ou íons — tanto no interior do material quanto em suas interfaces, como nas regiões de contato com os eletrodos. Esse transporte de carga pode ocorrer sob regime de corrente contínua (DC) ou alternada (AC), sendo influenciado por fatores microestruturais e pela natureza dos defeitos presentes na rede cristalina. Além da condução, os materiais também interagem com campos elétricos externos por meio de mecanismos de polarização, os quais envolvem o deslocamento temporário de cargas e a formação de dipolos elétricos, resultando no armazenamento temporário de carga [49].

3.2.1 Mecanismos de Polarização e Relaxação Dielétrica

Dielétricos são materiais que, embora não conduzam eletricidade como os condutores metálicos, podem responder à aplicação de um campo elétrico externo através de um processo chamado *polarização elétrica*. Isso significa que há um deslocamento interno das cargas elétricas, gerando dipolos no interior do material. Dependendo da natureza das cargas, esse deslocamento pode ocorrer por meio da movimentação de cargas livres (como em eletrólitos) ou pela orientação de dipolos permanentes ou induzidos [50].

Quando o dielétrico é exposto a um campo elétrico constante, as cargas livres se deslocam, gerando uma corrente contínua. Já no caso de dipolos, o campo provoca sua rotação e alinhamento com a direção do campo, formando uma corrente de deslocamento, que é transitória e cessa quando o equilíbrio é alcançado [50].

A polarização total do dielétrico pode ser descrita como a soma de dois componentes: a polarização induzida ($\vec{P}_\alpha$) e a polarização dipolar ($\vec{P}_\mu$), de acordo com a equação:

$$\vec{P} = \vec{P}_\alpha + \vec{P}_\mu = \varepsilon_0(\varepsilon_l - 1)\vec{E} \quad (3.6)$$

onde ε_0 é a permissividade do vácuo, ε_l é a permissividade estática do material e $\vec{E}$ é o campo elétrico aplicado. Essa resposta dielétrica depende de fatores como temperatura, frequência do campo, composição química e estrutura do material.

Os principais tipos de polarização são:

- Polarização por orientação: alinhamento de dipolos permanentes com o campo elétrico.

- Polarização eletrônica: deslocamento de elétrons em relação ao núcleo.
- Polarização atômica: deslocamento de núcleos ou grupos atômicos dentro da molécula.
- Polarização iônica: deslocamento de íons positivos e negativos em sentidos opostos.
- Polarização interfacial (Maxwell–Wagner): acúmulo de cargas em interfaces entre fases distintas.

Esses mecanismos explicam como diferentes tipos de dielétricos — polares e não polares — respondem ao campo elétrico [50, 51]

Em campos elétricos estáticos (constantes no tempo), a polarização $\vec{P}$ do dielétrico está em equilíbrio com o campo aplicado, e a permissividade é considerada constante. No entanto, em campos variáveis no tempo, os dipolos e cargas microscópicas demoram um certo tempo para responder, o que pode gerar atrasos de fase e comportamento dependente da frequência [49, 50, 52].

Se o campo elétrico varia lentamente, o sistema se comporta de forma quase-estática, e a relação entre $\vec{P}(t)$, $\vec{D}(t)$ e $\vec{E}(t)$ segue a forma linear:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \chi \vec{E}(t), \quad \vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_t \vec{E}(t) \quad (3.7)$$

Para campos senoidais $\vec{E}(t) = E_0 e^{i\omega t}$, a resposta $\vec{D}(t)$ não está mais em fase com o campo, havendo uma defasagem $\delta(\omega)$. Para descrever esse comportamento, introduz-se a *permissividade complexa* $\varepsilon^*(\omega)$, que leva em conta essa defasagem:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (3.8)$$

$\varepsilon'(\omega)$ representa a parte real da permissividade, relacionada ao armazenamento de energia, enquanto $\varepsilon''(\omega)$ corresponde à parte imaginária da permissividade, associada à dissipação de energia (perdas dielétricas).

A resposta dielétrica de materiais isolantes ou semicondutores sujeitos a campos elétricos dependentes do tempo pode ser descrita por modelos que envolvem relaxação polarizacional. Quando um campo elétrico é subitamente aplicado a um dielétrico, a polarização $P(t)$ não atinge seu valor de equilíbrio instantaneamente, mas evolui com o tempo devido ao movimento térmico das cargas, [50]. A função de relaxação $\phi(t)$ quantifica essa evolução:

$$\phi(t) = \frac{P(t)}{P(0)} \quad (3.9)$$

No domínio do tempo, o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}(t)$ pode ser expresso como:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \left[\varepsilon_h \vec{E}(t) + \int_{-\infty}^t \chi(t-t') \vec{E}(t') dt' \right] = \varepsilon_0 \varepsilon_h \vec{E}(t) + \vec{P}(t) \quad (3.10)$$

A função de resposta dielétrica $\chi(t)$ está relacionada à função de relaxação por:

$$\chi(t) = (\varepsilon_l - \varepsilon_h)[1 - \phi(t)] \quad (3.11)$$

A transformada de Laplace da derivada temporal de $\phi(t)$ permite relacionar a função de relaxação ao comportamento da permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_l - \varepsilon_h} = \mathcal{L} \left[-\frac{d}{dt} \phi(t) \right] \quad (3.12)$$

Se a relaxação for exponencial simples, temos:

$$\phi(t) = e^{-t/\tau} \quad (3.13)$$

Substituindo na equação anterior, obtém-se o modelo de Debye:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_h}{\varepsilon_l - \varepsilon_h} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (3.14)$$

E com inclusão da condutividade DC:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + i\omega\tau} + \frac{\sigma_l}{i\varepsilon_0\omega} \quad (3.15)$$

As partes real e imaginária de $\varepsilon^*(\omega)$ são dadas por:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_h + \frac{\varepsilon_l - \varepsilon_h}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.16)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\sigma_l}{\varepsilon_0\omega} + \frac{(\varepsilon_l - \varepsilon_h)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (3.17)$$

3.2.2 Condução Elétrica em Dielétricos Sólidos

A condutividade elétrica de materiais sólidos pode se manifestar em uma ampla faixa, desde os valores extremamente elevados observados em metais e semicondutores até os valores muito baixos característicos de isolantes. No caso dos materiais dielétricos sólidos,

a condução elétrica pode ser explicada de acordo com a origem dos portadores de carga. Quando os portadores são gerados unicamente em função da estrutura química do material, trata-se de *condutividade intrínseca*. Se os portadores provêm de impurezas inseridas no processo de fabricação ou dopagem intencional, a condutividade é classificada como *extrínseca*. Já a *condutividade por injeção* ocorre quando os portadores são introduzidos no material a partir de eletrodos metálicos em contato com o dielétrico [52].

Em condições de campo elétrico fraco, ou seja, abaixo do limiar necessário para injeção significativa de cargas, a condutividade dos dielétricos sólidos tende a seguir uma dependência térmica do tipo Arrhenius. A expressão correspondente é:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.18)$$

em que σ_0 é o fator pré-exponencial, considerada como a condutividade a temperatura muito elevada (infinito), e E_a é a energia de ativação associada ao processo de transporte de carga. Esses parâmetros, no entanto, não possuem uma interpretação única, uma vez que diferentes mecanismos — como migração iônica, salto entre sítios (hopping) e excitação térmica — podem ocorrer simultaneamente.

Nos materiais dielétricos, a condução elétrica pode ser dominada por processos de salto iônico, em que os íons se deslocam entre sítios energeticamente equivalentes da rede cristalina. Quando não há interação de longo alcance entre os portadores, e o ambiente permanece homogêneo, a condutividade se mantém praticamente constante em função da frequência. Essa situação é típica em condições de alta temperatura e frequências elevadas, nas quais os portadores respondem com liberdade ao campo aplicado [49].

Entretanto, em sistemas reais, os portadores interagem entre si e com o meio circundante, e tais interações introduzem uma dependência da condutividade com a frequência. Essa condutividade total, observada experimentalmente, pode ser descrita por:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + A \omega^n \quad (3.19)$$

em que σ_{DC} representa a condutividade de corrente contínua (DC), A é uma constante associada à densidade e mobilidade dos portadores, e ω^n representa a resposta dispersiva de corrente alternada (AC), com $0 < n < 1$, característica de materiais que exibem comportamento do tipo *elemento de fase constante* (CPE), que representa a resposta elétrica não ideal nos materiais.

Esse tipo de resposta é atribuído à relaxação da chamada “atmosfera iônica”, que surge após o deslocamento de um íon para um novo sítio. A reorganização das cargas adjacentes não ocorre de forma instantânea, pois a nova configuração de equilíbrio do

potencial local leva tempo para se estabelecer. Esse atraso caracteriza o processo de relaxação e é descrito em modelos desenvolvidos por Funke e colaboradores, os quais explicam o surgimento da dispersão dielétrica com base na interação entre portadores e suas configurações locais [49].

3.2.3 Modelos de Relaxação Não-Debye

A relaxação em materiais complexos, como polímeros, líquidos super-resfriados e vidros, frequentemente exibe comportamento não-exponencial, divergindo do modelo clássico de Debye. Experimentalmente, essa dinâmica é bem descrita por funções empíricas como a Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) no domínio do tempo e a Havriliak–Negami (HN) no domínio da frequência [53].

A função KWW, também chamada de exponencial esticada, é expressa por:

$$P(t) = \exp \left[- \left(\frac{t}{\tau_{\text{KWW}}} \right)^{\beta_{\text{KWW}}} \right] \quad (3.20)$$

onde $0 < \beta_{\text{KWW}} \leq 1$. Já a função HN, que generaliza os modelos de Cole–Cole e Cole–Davidson, assume a forma:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^{\alpha}]^{\gamma}} \quad (3.21)$$

As duas funções não são equivalentes matematicamente, mas há correspondência entre seus parâmetros sob certas condições [54]. Essa relação é útil para interpretar dados experimentais obtidos por espectroscopias dielétricas ou magnéticas.

Diversos modelos físicos tentam justificar essa relaxação não-exponencial. O modelo de difusão de defeitos considera que a reorientação dipolar depende da presença de defeitos móveis. Já o esquema de acoplamento, proposto por Ngai, introduz uma taxa de relaxação dependente do tempo, levando naturalmente a uma função KWW, com $\beta_{\text{KWW}} = 1 - n_c$ [50].

O modelo de clusters de Dissado e Hill considera a desordem hierárquica da estrutura como origem da relaxação complexa, sendo o único a justificar fisicamente dois parâmetros de forma como na função HN [50].

3.2.4 Funções relacionadas à impedância

A espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada para investigar o comportamento elétrico de materiais isolantes, iônicos ou ferroelétricos em função da frequência e da temperatura. A resposta elétrica desses materiais pode ser representada

pela impedância complexa $Z^*(\omega)$, composta por uma parte real Z' e uma parte imaginária Z'' , segundo:

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) \quad (3.22)$$

Essa forma é utilizada no domínio da frequência, onde a impedância é puramente real apenas quando o material apresenta comportamento idealmente resistivo, ou seja, quando:

$$\theta = 0 \Rightarrow Z(\omega) = Z' = R \quad (3.23)$$

Se Z' for uma função da frequência, então, segundo as relações de Kramers–Kronig (ou transformada de Hilbert), Z'' também deve variar com a frequência, indicando a presença de fenômenos de relaxação [49].

Entre elas, a permissividade complexa $\varepsilon^*(\omega)$ descreve a resposta do dielétrico à aplicação de um campo elétrico variável no tempo, equação 3.8. A parte imaginária ε'' representa a dissipação de energia e pode ser estimada a partir da tangente de perdas:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \cdot \tan \delta \quad (3.24)$$

ou experimentalmente, utilizando a geometria da célula de medição e os componentes equivalentes C_p e R_p :

$$\varepsilon'' = \frac{d}{A} \cdot \frac{C_p}{\omega R_p \varepsilon_0} \quad (3.25)$$

Já a constante dielétrica ε' pode ser obtida pela razão entre a capacitância C do capacitor com o material dielétrico e a capacitância da célula vazia C_0 :

$$\varepsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C \cdot d}{\varepsilon_0 A} \quad (3.26)$$

A capacitância da célula vazia é dada por:

$$C_0 = \varepsilon_0 \cdot \frac{A}{d} \quad (3.27)$$

A função módulo elétrico complexo é definida como o inverso da permissividade complexa:

$$M^*(\omega) = M'(\omega) + iM''(\omega) = \frac{1}{\varepsilon^*(\omega)} = i\omega\varepsilon_0 Z^*(\omega) \quad (3.28)$$

Essa função é especialmente útil para isolar as relaxações internas do material da resposta associada à polarização de eletrodos [55–57]. As partes real e imaginária do módulo elétrico são:

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = \omega C_0 Z'' \quad (3.29)$$

$$M''(\omega) = \frac{\varepsilon''}{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2} = \omega C_0 Z' \quad (3.30)$$

Por fim, a condutividade elétrica total do material que segue a equação (3.19) e está composta em as parte AC e DC, pode ser calculada:

$$\sigma_{\text{total}} = \omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (3.31)$$

onde a parte real e imaginária da condutividade está dada por:

$$(\sigma)'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (3.32)$$

$$(\sigma)''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (3.33)$$

3.3 Propriedades Elásticas dos Materiais

As propriedades elásticas dos materiais são fundamentais para compreender o comportamento mecânico sob ação de cargas externas. No regime elástico, a deformação é reversível, e a relação entre a tensão aplicada e a deformação resultante é linear, conforme estabelecido pela Lei de Hooke:

$$\sigma_T = YD \quad (3.34)$$

Nessa equação, σ_T é a tensão externa aplicada, D é a deformação do material, e Y é o módulo de elasticidade (ou módulo de Young), que mede a rigidez de um material em resposta à tensão de tração ou compressão. Valores elevados de Y indicam maior resistência à deformação elástica. A deformação elástica ocorre quando o material retorna à sua forma original após a remoção da carga.

Além do módulo de Young, outros parâmetros elásticos importantes são o *coeficiente de Poisson* (c_P) — que representa a razão entre a deformação lateral e a deformação axial quando um material é esticado ou comprimido.:

$$c_P = -\frac{D_{\text{lateral}}}{D_{\text{axial}}} \quad (3.35)$$

— e o *módulo de cisalhamento* (G), também conhecido como módulo de rigidez, que descreve a resposta do material à tensão de cisalhamento e se relaciona com Y por:

$$Y = 2G(1 + c_P) \quad (3.36)$$

A resposta do material ao cisalhamento é descrita por:

$$\tau_c = GD_A \quad (3.37)$$

onde τ_c é a tensão cisalhante e D_A a deformação angular.

A elasticidade também pode ser compreendida a partir de uma perspectiva atômica, sendo o módulo Y proporcional à inclinação da curva força-separação interatômica no ponto de equilíbrio:

$$Y \propto \left(\frac{dF}{dr} \right)_{r_0} \quad (3.38)$$

Essa inclinação é maior em materiais com ligações atômicas fortes, o que explica seus altos valores de rigidez.

Na região plástica, até o ponto de estricção, a curva tensão-deformação verdadeira pode ser descrita por:

$$\sigma_v = K D_v^n \quad (3.39)$$

onde K é o coeficiente de resistência e n o expoente de encruamento, ambos dependentes do material.

Apesar de que, as propriedades elásticas podem ser determinadas por ensaios mecânicos, como os testes de tração, compressão e cisalhamento, elas também podem ser avaliadas usando a frequência da banda de absorção do espectro infravermelho [58]. Geralmente, essas propriedades são descritas considerando o cristal como um meio contínuo e homogêneo na região elástica; ou seja, o comprimento de onda elástico é muito maior que a distância interatômica, seguindo o modelo de Debye sobre o calor específico dos

materiais sólidos [59]. Os módulos elásticos são parâmetros que descrevem a resposta mecânica de um material sob tensão, caracterizando sua rigidez e resistência à deformação elástica [60]. O conhecimento dos principais módulos elásticos são essenciais para a compreensão das propriedades mecânicas e do comportamento elástico dos materiais [61]. Os módulos de elasticidade não estão apenas inter-relacionados, mas também podem ser determinados usando as constantes de rigidez (C_{ij}). Essas relações são particularmente importantes em materiais anisotrópicos, como hexaferritas, onde o comportamento elástico depende da direção cristalográfica. As constantes de rigidez (C_{ij}) descrevem a resistência de um material à deformação sob força aplicada e se relacionam com constante de força, proporcionalidade entre as frequência de absorção e a velocidade da onda elástica dentro do meio material. No caso das estrutura cristalina, as bandas de absorção se relacionam com as ligações moleculares nos diferentes sítios cristalográficos, portanto, uma relação direta entre esta constante de força e o sítio cristalográfico pode ser estabelecido. Esses conceitos constituem a base para a análise do comportamento mecânico dos materiais em diversas aplicações [62] e serão utilizados na discussão dos resultados experimentais obtidos.

3.4 Propriedades da hexaferrita de bário

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.

Uma de suas características mais relevantes é a *anisotropia magnetocristalina* (AMC), que confere à magnetização uma orientação preferencial dentro da estrutura cristalina. Essa propriedade é essencial para aplicações em comunicações sem fio, absorção de ondas eletromagnéticas, tecnologias de compatibilidade eletromagnética e memórias RAM.

Com o avanço da nanotecnologia, novas possibilidades têm emergido, incluindo o desenvolvimento de hexaferritas magnetoelétricas ou multiferróicas monofásicas, que representam uma classe promissora de materiais funcionais com potencial para aplicações em dispositivos multicomponentes e sensores inteligentes [11]. Tais avanços reforçam a versatilidade e a importância tecnológica das hexaferritas no cenário atual da ciência dos materiais.

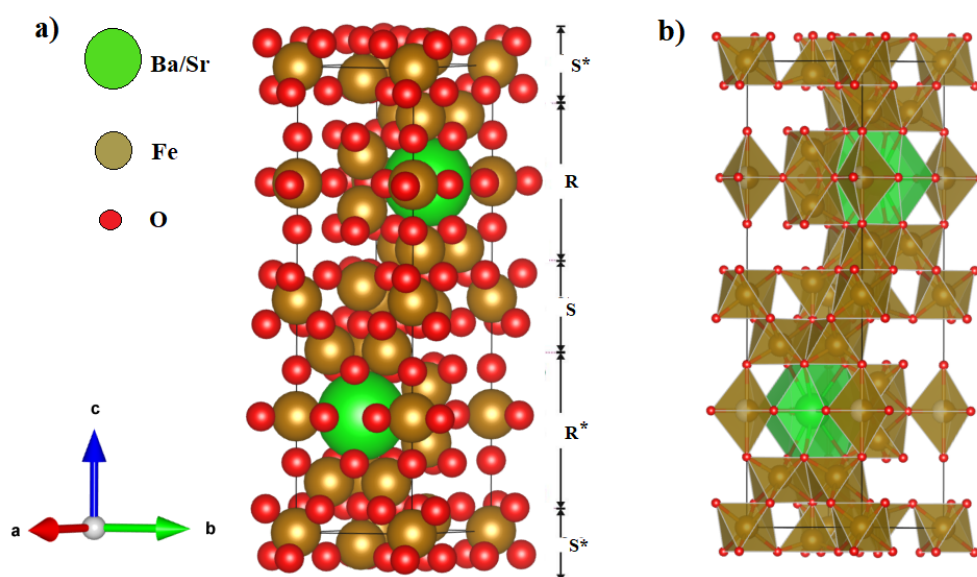
3.4.1 Propriedades Estruturais e Microestruturais

As hexaferritas tipo-M têm a fórmula geral $AFe_{12}O_{19}$, 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. A rede cristalina apresenta dimensões altamente anisotrópicas, com $a = 5,892 \text{ \AA}$ e $c = 23,18 \text{ \AA}$ para BaM, e $a = 5,884 \text{ \AA}$ e $c = 23,05 \text{ \AA}$ para SrM. As densidades teóricas são de aproximadamente 5,30 e 5,10 g/cm^3 para BaM e SrM, respectivamente [63,64].

A célula unitária das ferritas hexagonais contém 2 íons bário (ou estrôncio), 24 íons ferro e 38 íons oxigênio, que criam um empacotamento próximo e formam vários tipos de poliedros [65]. Essa estrutura é composta por blocos SRS^*R^* , em que S representa o bloco espinélio (Fe_6O_8) e R representa o bloco hexagonal (MFe_6O_{11}). Os blocos S^* e R^* possuem os mesmos arranjos atômicos que S e R, mas o símbolo “*” indica uma rotação de 180° dos blocos S e R ao longo do eixo c [66].

Os 12 íons de ferro da unidade assimétrica estão distribuídos nos espaços intersticiais das camadas densamente compactadas. Três dos sítios Fe^{3+} são coordenados octaedricamente ($12k$, $4f_2$ e $2a$); um é coordenado tetraedricamente ($4f_1$); e o outro é penta-coordenado em um sítio bipiramidal trigonal ($2b$) [67], conforme ilustrado na Figura 3.5 e na Tabela 3.1.

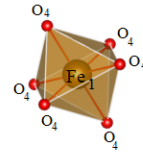
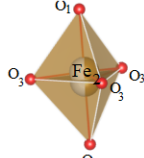
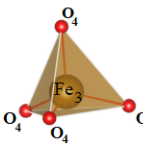
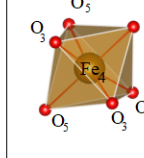
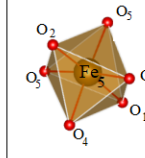
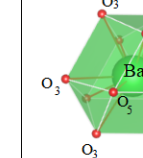
Figura 3.5: a) Perspectivas da célula unitária da hexaferrita de bário tipo-M destacando os Blocos SRS^*R^* b) representação em forma de poliedro. Fonte: O próprio autor.



A morfologia de partículas e nanopartículas cerâmicas pode ser ajustada por

parâmetros como temperatura de recozimento, uso de surfactantes e agentes estabilizantes. O aumento da temperatura favorece o crescimento e a regularização dos grãos [68]. Surfactantes controlam o tamanho e promovem maior uniformidade das partículas [69], enquanto estabilizantes como ácidos graxos inibem o crescimento excessivo e facilitam a dispersão em solventes orgânicos [70]. Técnicas baseadas em microemulsões também favorecem a formação de partículas esféricas e bem distribuídas. Assim, a escolha adequada da metodologia e dos aditivos é essencial para otimizar a microestrutura dos materiais [71].

Tabela 3.1: Sítios cristalográficos da hexaferrita de bário. Fonte: O próprio autor

Sítio	Octáedro	Bipiramidal	Tetraédro	Octáedro	Octáedro	Dodecaedro
Posição De wyckhoff	2a	2b	4f ₁	4f ₂	12k	2d
Poliedro						

3.4.2 Propriedades magnéticas

As hexaferritas tipo-M possuem um grande íon metálico, geralmente Ba^{2+} ou Sr^{2+} , que causa uma leve perturbação na rede cristalina devido às diferenças de tamanho iônico e que é responsável pela anisotropia magnetocristalina (AMC) nessas estruturas. As ferritas hexagonais apresentam um eixo c preferencial de magnetização [11]. As propriedades magnéticas desses materiais diferem significativamente quando medidas ao longo ou perpendicularmente ao eixo c , pois a magnetização de saturação (M_s) é atingida sob campos magnéticos menores ao longo do eixo c , enquanto o campo coercivo (H_c) é maior nessa direção. Em comparação, quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo c , esses parâmetros se alteram. Para amostras isotrópicas não orientadas, a razão M_r/M_s é aproximadamente metade daquela observada em amostras bem orientadas. Além disso, a temperatura de Curie (T_c) também é maior ao longo do eixo c em amostras orientadas [11].

A hexaferrita de bário (BaM) apresenta alta coercividade, elevada permeabilidade magnética e forte AMC ao longo do eixo c de sua estrutura hexagonal. Possui uma magnetização de saturação de aproximadamente 72 emu/g (ou 72 A m²/kg), uma T_C de 450 °C, constante de anisotropia magnetocristalina de aproximadamente 17 kOe, e uma coercividade teórica máxima (H_c) de 593,6 kA/m (equivalente a 10 kOe). Contudo, em

materiais preparados por métodos cerâmicos convencionais, os valores típicos de H_c são mais baixos, na faixa de 160 kA/m a 240 kA/m, devido ao grande tamanho de grão [72].

A AMC em hexaferritas tipo-M origina-se de interações dipolo-dipolo (decorrentes do momento magnético líquido da rede) e do acoplamento spin-órbita, no qual a direção de spin de um íon é acoplada à rede por meio do seu momento orbital [11]. De acordo com [65], a estrutura ferrimagnética é composta por duas sub-redes ferromagnéticas de direção oposta: os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} localizados nos poliedros octaédricos (2a, 12k) e bipiramidais (2b) estão orientados em oposição aos dos íons Fe^{3+} que ocupam os sítios $4f_1$ e $4f_2$. Os momentos magnéticos em cada bloco da estrutura (R e S) são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Propriedades cristalográficas e magnéticas dos diversos sítios na hexaferrita tipo-M. Fonte: [73].

Sítio	Poliedro	Bloco	Íons	Direção dos Spins
2a	Octaédrico	S	1	↑
2b	Bipiramidal	R	1	↑
$4f_1$	Tetraédrico	S	2	↓
$4f_2$	Octaédrico	R	2	↓
12k	Octaédrico	R-S	6	↑

Cada bloco S consiste em duas camadas de quatro átomos de oxigênio, com três cátions entre as camadas, distribuídos em sítios octaédricos e tetraédricos com spins opostos. Esse arranjo resulta em um momento magnético líquido de dois momentos por bloco S. O bloco R, por sua vez, possui cinco momentos de spins em sítios octaédricos, dos quais dois são sítios tetraédricos distorcidos devido ao raio atômico do bário e, portanto, orientam-se em sentido oposto aos três octaédricos [11]. O momento no sítio bipiramidal trigonal está alinhado com três momentos octaédricos, totalizando também dois momentos líquidos por bloco R [73].

A magnetização de saturação da hexaferrita de bário à temperatura T pode ser expressa pela equação:

$$M_s(T) = 6\sigma_k(T) - 2\sigma_{f_1}(T) - 2\sigma_{f_2}(T) + \sigma_b(T) + \sigma_a(T) \quad (3.40)$$

em que σ_a , σ_b , σ_{f_1} , σ_{f_2} e σ_k representam as contribuições dos momentos magnéticos dos íons de ferro em cada sítio cristalográfico. Sabendo que o íon Fe^{3+} possui momento magnético de $5\mu_B$ a 0 K, tem-se:

$$M_s(0 K) = 5 \times (6 - 2 - 2 + 1 + 1) = 20\mu_B \quad (3.41)$$

A qualidade da síntese afeta diretamente a microestrutura magnética. Uma cerâmica mais densa contém maior número de domínios magnéticos por volume, resultando em maior magnetização. Entretanto, os tratamentos térmicos usados para densificar o material promovem o crescimento dos grãos, o que favorece a formação de partículas multidomínio e a consequente redução da coercividade, devido à compensação parcial entre domínios magnéticos [11].

3.4.3 Propriedades Elétricas

De acordo com o modelo de Koops, 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 [74, 75]. Essa teoria foi amplamente utilizada para descrever o comportamento da condutividade AC em diferentes ferritas. Em baixas frequências, os contornos de grão, que apresentam alta resistência, controlam a resposta elétrica, resultando em uma condutividade praticamente constante [75]. Já em altas frequências, os grãos tornam-se predominantes, por possuírem condutividade significativamente maior que os contornos, o que leva ao aumento do valor da condutividade AC [75].

Nesse contexto, a condução elétrica ocorre preferencialmente entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} nos sítios octaédricos, devido à menor distância entre esses íons, enquanto os sítios tetraédricos contêm apenas Fe^{3+} , inviabilizando o salto eletrônico entre eles [76].

A chamada polarização de salto decorre da troca eletrônica $\text{Fe}^{3+}\text{--O--Fe}^{2+}$, favorecida pela presença de vacâncias de oxigênio ou dopantes heterovalentes introduzidos durante o processo de sinterização [77]. Essa polarização é mais intensa em baixas frequências, quando a taxa de salto eletrônico consegue acompanhar o campo aplicado, elevando a constante dielétrica [78]. No entanto, em altas frequências, essa taxa não acompanha a variação do campo, resultando na redução da constante dielétrica [78]. A temperatura também exerce papel importante, pois sua elevação facilita a ativação térmica dos portadores, especialmente nas interfaces grão/contorno [79].

Portanto, a microestrutura cerâmica, aliada à ocupação dos sítios cristalográficos pelos íons metálicos, influencia diretamente os mecanismos de condução e relaxação dielétrica nas hexaferritas tipo M. Técnicas como a espectroscopia de impedância e as medidas de condutividade AC são essenciais para compreender esses fenômenos de forma mais aprofundada [79].

3.4.4 Propriedades multiferroicas

As propriedades dielétricas e magnéticas são essenciais para aplicações em altas frequências, especialmente em materiais como as hexaferritas, que se destacam como candidatas promissoras para dispositivos miniaturizados. Nesses casos, uma elevada resistividade e uma permissividade relativa (ϵ_r) alta são desejáveis, mesmo sob frequências elevadas, para facilitar a condução elétrica por polarização [11].

Materiais magnetoelétricos (ME) apresentam acoplamento entre magnetização e polarização elétrica, permitindo que um campo elétrico influencie o estado magnético e vice-versa. Esse acoplamento pode afetar também propriedades não ferroicas, como a permeabilidade e a frequência de ressonância, sendo ativado por campos aplicados ou por deformações internas [11].

Multiferroicos, por sua vez, são materiais que exibem dois ou mais parâmetros de ordem ferroica primários, como ferromagnetismo, ferroeletricidade e ferroelasticidade, coexistindo numa mesma fase. Essa definição, proposta por Schmid (1994), ampliou-se com os avanços em sistemas eletrônicos correlacionados [80].

Em relação às hexaferritas tipo M, estudos recentes destacaram o composto $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sc}_x\text{Mg}_{0.05}\text{O}_{19}$ como promissor para aplicações multiferroicas em altas temperaturas. Esse sistema apresenta uma estrutura magnética do tipo cônica longitudinal, com acoplamento não colinear entre blocos magnéticos R e R*. A substituição parcial por escândio favorece a formação de uma hélice magnética com vetor de propagação ao longo do eixo c , com ângulo de cone de aproximadamente 30° , e a polarização elétrica pode ser induzida por campo magnético perpendicular ao eixo da hélice, conforme previsto pelo modelo de corrente de spin [81].

Para a composição com $x = 1,6$, a transição da fase ferrimagnética para a estrutura cônica ocorre em torno de 270 K, e o efeito magnetoelétrico foi observado a 5 K. Nessa condição, a polarização aumenta com o campo até certo ponto e, em seguida, diminui à medida que o cone magnético se fecha. O estado cônico também pode ser manipulado para produzir um estado inclinado ou transversal, dependendo da direção do campo aplicado em relação ao eixo cristalográfico [81].

Complementarmente, verificou-se que o comportamento magnetoelétrico na M-ferrita é altamente anisotrópico e dependente da direção do campo. Quando o campo é aplicado em ângulo de 45° com o eixo c , a polarização elétrica não desaparece totalmente com a reversão do campo, indicando um estado inclinado estável. Em temperaturas entre 20 e 30 K, a polarização pode inclusive inverter o sinal, formando ciclos de histerese incomuns (tipo "borboleta" ou reversíveis), sugerindo uma forte interação entre a parede de domínio e a estrutura helicoidal subjacente [82].

O tipo de acoplamento entre os domínios também influencia o comportamento funcional. Em multiferroicos tipo II, há acoplamento direto entre os domínios magnéticos e elétricos, permitindo controle mútuo eficiente. Já nos tipo I, as ordens magnética e elétrica são independentes, o que favorece o surgimento de fenômenos como paredes de domínio complexas, pseudo-vórtices e novos mecanismos de acoplamento, como a supertroca, mesmo na ausência de efeitos lineares previstos por simetria [83].

3.4.5 Influência da Dopagem com Íons Ti^{4+} nas Propriedades da Hexaferrita Tipo-M

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 [84]. 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.

Nesse contexto, a dopagem da hexaferrita tipo-M com cátions de titânio (Ti) tem se mostrado uma abordagem interessante para o aprimoramento das propriedades elétricas e magnéticas. Estudos recentes têm demonstrado que a dopagem com cátions de titânio pode aumentar significativamente a coercividade da hexaferrita de bário, além de variar outras propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação e a permeabilidade magnética.

Com o objetivo de correlacionar a dopagem com Ti às propriedades físicas da hexaferrita de bário, Vinnik et al. sintetizaram composições $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x \leq 1$) pelo método de reação no estado sólido, observando variações não monotônicas nos parâmetros da célula unitária, com Ti^{4+} ocupando preferencialmente os sítios $4f_1$, $4f_2$ e $12k$ [22]. A magnetização de saturação diminuiu com o aumento da concentração de titânio, variando de $\sim 70,6$ para $\sim 56,7$ emu/g. Observou-se um aumento da constante dielétrica ($\sim 0,2$) e da tangente de perdas ($\sim 0,25$ a 500), além de um acréscimo na resistividade AC, evidenciando a correlação entre estrutura cristalina, propriedades elétricas e magnéticas.

Em estudos posteriores, os mesmos autores utilizaram a tecnologia cerâmica convencional para sintetizar hexaferritas de bário dopadas com Ti ($0,25 \leq x \leq 2,00$), caracterizadas por DRX com método refinamento de Rietveld (MRR) até 900 K [23, 25]. A estrutura tipo magnetoplumbita (grupo espacial $\text{P6}_3/\text{mmc}$) foi preservada em toda a faixa de dopagem, com expansão quase monotônica da célula unitária. A dopagem induziu comportamento magnético tipo *spin-glass* e redução na temperatura de Curie (até ~ 600 K), além da diminuição progressiva de M_s ($\sim 17,7$ emu/g) e H_c ($\sim 3,9$ mT) para $x = 2$. As análises estruturais mostraram ocupação de Ti^{4+} nos sítios $2a$, $4f_1$, $4f_2$ e $2b$, enquanto as proprie-

dades dielétricas exibiram variação não monotônica, com mínimo de resistividade elétrica em $x = 0,50$ e aumento contínuo da permissividade com a temperatura.

No estudo conduzido por Trukhanov et al. [85], amostras de $\text{Sr}(\text{Nd,Zn})_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ e $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,1 \leq x \leq 1,0$) foram sintetizadas por meio do método cerâmico convencional, com confirmação estrutural por difração de raios X. As análises revelaram um comportamento anômalo das propriedades de permissividade e permeabilidade em função da frequência. A presença de dois picos para as composições com $x = 0,1$ e $x = 0,9$ indicou a existência de estados de oxidação mista dos íons Fe, sendo discutidos efeitos relacionados à desproporção de carga e ao cruzamento de estados de spin. No sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, observou-se um aumento da concentração de Fe^{2+} com o incremento da dopagem por Ti, o que intensificou as interações de supertroca ($\text{Fe}^{3+}\text{--O--Fe}^{3+}$) e troca dupla ($\text{Fe}^{2+}\text{--O--Fe}^{3+}$).

Em outro trabalho desenvolvido por Trukhanov et al. [27], utilizando o mesmo método de síntese, verificou-se que a resistividade elétrica do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 3,0$) apresenta comportamento não monotônico com o aumento da dopagem. Observou-se também que a parte real da permissividade dielétrica (ϵ') aumenta com a elevação da temperatura e diminui com a frequência. A espectroscopia Mössbauer evidenciou que os cátions Ti^{4+} substituem preferencialmente os íons Fe^{3+} nos sítios tetraédrico $4f_1$ e octaédrico $4f_2$, corroborando os mecanismos de substituição iônica e suas implicações nas propriedades elétricas do material.

Cristais únicos de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x < 0,9$), sintetizados a partir de fluxo de carbonato de sódio, foram caracterizados por SCXRD, PXRD, WDS e XPS, revelando que a substituição aliovalente de Fe^{3+} por Ti^{4+} é compensada majoritariamente pela redução de Fe^{3+} a Fe^{2+} , sem detecção de Ti^{3+} [30]. A formação de vacâncias, observada preferencialmente nos sítios $4f_1$, $4f_2$ e $12k$, intensifica-se com o aumento da dopagem, mantendo os parâmetros da célula unitária praticamente constantes. Em amostras com $x = 0,62$ e $1,15$, a espectroscopia terahertz e FTIR revelou excitações fortemente anisotrópicas e dependentes da temperatura, associadas a transições eletrônicas do Fe^{2+} em sítios tetraédricos e à dinâmica relaxacional de domínios dielétricos polares [86]. A polarização $E\parallel c$ está relacionada a transições dentro do estado fundamental de Fe^{2+} , enquanto $E\perp c$ está vinculada a relaxações térmicas com comportamento ativado. A presença de Ti^{4+} induz a formação de Fe^{2+} como principal mecanismo de compensação de carga, o que também influencia propriedades estruturais e elétricas. Complementarmente, a síntese de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ pelo método sol-gel, com $0,0 \leq x \leq 1,0$, favoreceu a cristalização da fase BaM, embora tenha sido acompanhada por uma redução nas propriedades magnéticas, como a coercividade, a magnetização remanente e as perdas por histerese [29].

A dopagem com Ti^{4+} promoveu melhorias nas propriedades elétricas e magnéticas das hexaferritas do tipo-M. A condutividade AC e DC aumentou com a temperatura,

confirmando o comportamento semicondutor do material. As energias de ativação variaram entre 0,54 e 0,274 eV, dependendo da faixa térmica analisada. Observou-se uma clara dispersão dielétrica, com ε' elevada em baixas frequências e crescente com a temperatura. A tangente de perdas ($\tan \delta$) revelou relaxações dependentes da frequência, enquanto a permeabilidade magnética aumentou com o aquecimento. Esses efeitos indicam que a introdução de Ti^{4+} torna essas nanoferritas promissoras para aplicações em dispositivos eletrônicos e sistemas de conversão de energia [87].

Os parâmetros eletromagnéticos da hexaferrita de bário com diferentes substituições de Ti indicaram que este material pode ser utilizado em dispositivos de microondas devido à sua capacidade de atenuar ondas eletromagnéticas em altas frequências. Isso ocorre porque as hexaferritas de bário com composição de Ti de 0,5 e 1,0 apresentam valores elevados de perda dielétrica. Além disso, o comportamento não linear da permeabilidade magnética imaginária resulta em uma alteração na velocidade de fase das ondas eletromagnéticas, o que aumenta a atenuação da amplitude das ondas dentro do material [88].

Através destes estudos se observam que a dopagem de materiais com diferentes cátions é uma técnica amplamente utilizada para modificar as propriedades físicas e químicas dos materiais, visando aprimorar suas características e aplicações. Levou-se em consideração o tipo de síntese, os íons a serem dopados e suas concentrações, bem como a influência de fatores como temperatura e tempo de sinterização na formação e estabilidade desses materiais. Dessa forma, notamos mudanças significativas em suas propriedades magnéticas, e elétricas, além disso, resultados contraditórios apresentados pelos diversos autores

Capítulo 4

Procedimento Experimental e Técnicas de Caracterização

Exploram-se, a seguir, as etapas experimentais envolvidas na síntese e caracterização das amostras do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,9$, obtidas pelo método de coprecipitação. Detalha-se a preparação dos reagentes e as fases da rota sintética. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas para a caracterização estrutural, morfológica, composicional, elástica, magnética e elétrica das amostras. Destacam-se a difração de raios X com MRR, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplada à espectroscopia de dispersão de energia, a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), a magnetometria de amostra vibrante com aplicação da Lei de Aproximação à Saturação, e a espectroscopia de impedância em função da frequência e temperatura. Essas técnicas forneceram a base analítica necessária para a posterior correlação entre os dados experimentais e as propriedades físicas observadas nas amostras.

4.1 Síntese dos pós de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ pelo método de coprecipitação para $0,0 \leq x \leq 0,9$

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. Estes reagentes aparece na Tabela 4.1, onde também se mostra a fórmula química, a massa molar e sua pureza química.

Tabela 4.1: Relação dos materiais utilizados na síntese de coprecipitação para obtenção da hexaferrita de Bário dopada com íons titânio e cobalto.

Elemento	Fórmula	Massa Molar [g/mol]	Pureza (%)
Nitrato de bário.	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	261,337	99,99%
Nitrato de ferro (III) nona hidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$	404,00	99,95%
Isopropóxido de titânio	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$	284,215	97%
Hidróxido de Sódio	$\text{Na}(\text{OH})$	0,2g/ml	99%

polivinílico (PVA)

A síntese das amostras de hexaferrita de bário foi conduzida pelo método químico de coprecipitação. Inicialmente, o nitrato de bário ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$) e o nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) foram dissolvidos separadamente em água destilada, garantindo a completa solubilização dos sais precursores. As soluções resultantes foram combinadas em um béquer, sob agitação por 10 minutos, e, em seguida, adicionou-se isopropóxido de titânio nas proporções desejadas. A mistura foi mantida sob aquecimento a 70°C e agitação constante por 30 minutos. Nessa etapa, adicionou-se polivinílico (PVA), que atuou como agente estabilizante e dispersante, controlando o crescimento das partículas e promovendo a homogeneidade do pó obtido. Em seguida, a agitação foi mantida por mais 30 minutos para assegurar a completa incorporação do aditivo à solução. A elevação do pH até 13 foi promovida pela adição de NaOH, seguida por agitação contínua durante 3 horas e repouso de 24 horas para sedimentação. O precipitado foi então submetido a cinco lavagens por centrifugação, sendo a última com álcool, e posteriormente seco em estufa a 80°C por 24 horas. O material obtido foi macerado, calcinado inicialmente a 500°C por 1 hora e, em seguida, a 900°C por 4 horas. O fluxograma da rota sintética é apresentado na Figura 4.1, permitindo visualizar de forma esquemática cada etapa do processo.

Figura 4.1: Rota de síntese por coprecipitação



Após a obtenção dos pós sólidos, diferentes técnicas analíticas foram empregadas para caracterização estrutural, morfológica, composicional, magnética e elétrica das amostras. A identificação das fases cristalinas foi realizada por Difração de Raios X (DRX); a análise da morfologia superficial por MEV; e a composição elementar foi avaliada por Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS). A Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) permitiu a identificação de grupos funcionais presentes na estrutura, enquanto as propriedades magnéticas foram investigadas por Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM). Por fim, a Espectroscopia de Impedância foi aplicada para avaliar o comportamento elétrico das cerâmicas em função da frequência e da temperatura.

4.2 Técnicas de caracterizações

4.2.1 Difração de Raio-X (DRX)

A caracterização por difração de raios X (DRX) das amostras em forma de pó foi realizada utilizando um difratômetro BRUKER modelo D8 Advance. As medições foram conduzidas com radiação CuK_α , de comprimento de onda $\lambda = 1.5418$, com tensão de 30 kV, corrente de 30 mA, passo de 0.02° , e fendas de entrada e saída de 0.52 mm e 0.44 mm, respectivamente. Para a análise estrutural dos padrões obtidos, foi aplicado o método de refinamento de Rietveld (MRR), implementado no software FullProf Suite. Esse método, baseado na minimização de mínimos quadrados entre os dados experimentais e um modelo teórico, permite determinar parâmetros estruturais como constantes de rede, posições atômicas e microdeformações com alta precisão [89].

A difração é um fenômeno físico que ocorre quando uma onda incide sobre obstáculos dispostos periodicamente, com espaçamentos comparáveis ao seu comprimento de onda, gerando dispersão e interferência [62]. Esse efeito, observado em diferentes tipos de ondas, é particularmente relevante na interação de raios X com sólidos cristalinos, uma vez que o comprimento de onda da radiação X é da ordem das distâncias interatômicas. Ao incidir sobre um material, os raios X são dispersos pelos elétrons dos átomos, e a condição para ocorrência de interferência construtiva, responsável pelos picos no padrão de difração, exige que a diferença de caminho entre feixes dispersos seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda, como descrito pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin(\theta) \quad (4.1)$$

O fenômeno descrito na equação acima ocorre quando "n" é um número inteiro positivo e "d" representa as distâncias entre os átomos na rede cristalina. Essas distâncias estão contidas na faixa de valores detectada pela técnica utilizada. Como resultado, observam-se picos de intensidade no difratograma, pois ocorre o espalhamento de múltiplos planos cristalinos, cada um com diferentes distâncias interplanares. Esse comportamento é coerente com a lei de Bragg, equação (3.6.1) [62].

O MRR, introduzido por Hugo Rietveld em 1969, aprimora essa análise ao ajustar um modelo teórico aos dados experimentais. Por meio de um processo de minimização de mínimos quadrados, o MRR permite obter parâmetros precisos como constantes de rede, posições atômicas, fatores de ocupação e microdeformações [89].

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia Dispersiva de Energia (EDS).

A análise da morfologia e da composição química das amostras permite investigar as características microestruturais associadas ao processo de síntese. Tais informações possibilitam estabelecer relações entre a estrutura local do material e suas propriedades elétricas, magnéticas e dielétricas, uma vez que fatores como o tamanho de grão e a densidade de defeitos influenciam diretamente os mecanismos de condução, polarização e resposta magnética. Para essa caracterização, foram empregadas a MEV e a Espectroscopia de Dispersão de Energia por Raios-X .

A caracterização foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura TESCAN VEGA3, com fonte de emissão termiônica e capacidade de operação em alto e baixo vácuo. Para melhorar o contraste das imagens morfológicas, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro. A MEV possibilita a obtenção de imagens com elevada resolução espacial, permitindo a visualização de estruturas superficiais com ampliação superior a $300.000\times$, sendo amplamente empregada na análise de materiais orgânicos e inorgânicos em escala micro e nanométrica [90].

Associada à MEV, a EDS permite a identificação qualitativa e semi-quantitativa dos elementos presentes nas regiões escaneadas. A utilização conjunta dessas técnicas possibilita uma caracterização simultânea da morfologia e da composição química, fornecendo dados complementares e indispensáveis para a análise dos mecanismos de dopagem e da homogeneidade química das amostras [90].

O método de análise EDS envolve a interrupção do feixe de elétrons incidente em um ponto da amostra, seguido pela detecção dos raios-X da área. Isso é feito através do uso de um sistema de varredura de feixe, que mede a intensidade específica dos raios-X. Os sinais de brilho correspondentes são exibidos em uma tela, sincronizados com o sinal de posição, permitindo a obtenção de uma intensidade bidimensional de raios-X, conhecida como método de mapeamento elementar. Esse método é eficaz para analisar a distribuição dos elementos em duas dimensões, imagem de mapeamento [91] A análise de EDS permite a identificação de elementos químicos, mapeamento de composição para conhecer como os elementos estão distribuídos na amostra, revelando informações sobre a heterogeneidade ou uniformidade do material.

4.2.3 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier (FTIR)

A caracterização estrutural das amostras em nível molecular foi realizada por meio da técnica de Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram conduzidas em modo de transmissão utilizando um espectrômetro Nicolet™ iS™ 10, com pastilhas de brometo de potássio (KBr) como suporte. As amostras foram analisadas na faixa espectral de 4000 a 400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 32 varreduras por espectro.

A FTIR é uma ferramenta analítica empregada na investigação das vibrações moleculares dos materiais. Essa técnica baseia-se na absorção seletiva da radiação infravermelha por ligações químicas específicas, resultando em espectros vibracionais característicos. Por meio desses espectros, é possível identificar grupos funcionais, avaliar a presença de fases secundárias e monitorar modificações estruturais, sendo especialmente eficaz na análise de materiais orgânicos, inorgânicos e poliméricos [92].

Diferentemente dos espectrômetros dispersivos, nos quais a energia interagente incide sobre a amostra em intervalos específicos de comprimento de onda, a espectroscopia FTIR utiliza uma onda de interferência que interage simultaneamente com a amostra em um amplo espectro de frequências. Essa abordagem permite uma coleta de dados mais rápida e precisa.

O sistema FTIR é composto por um interferômetro, geralmente do tipo Michelson, no qual a luz infravermelha colimada é dividida em dois feixes. Esses feixes são refletidos por espelhos — um fixo e outro móvel, recombina-se posteriormente para formar uma onda de interferência. Essa onda atravessa a amostra e sofre modificações em função da interação com suas ligações químicas. Os dados obtidos são processados por um computador, que controla o interferômetro, executa a transformada de Fourier e realiza operações pós-espectroscópicas, como exibição espectral, calibração e análise de correlações [93].

A análise dos espectros obtidos permite identificar quais moléculas estão presentes na amostra e, em muitos casos, estimar suas concentrações. Por essa razão, a espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada em diversas áreas da ciência e da indústria, incluindo química, física, farmacologia, ciências dos materiais e biotecnologia [94].

4.2.4 Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) e Lei de Aproximação à Saturação (LAS)

As propriedades magnéticas das amostras foram investigadas por meio de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) do tipo Microsense, modelo EV7. Esse equipamento oferece elevada sensibilidade, na ordem de 10^{-6} emu, permitindo a análise precisa do comportamento magnético dos materiais. As medições foram realizadas com o cabeçote vibrante operando a 75 Hz, sob aplicação de um campo magnético externo de ± 25.000 Oe, considerando-se orientações paralela e perpendicular à superfície das cerâmicas.

A escolha dessa técnica se justifica pela sua capacidade de fornecer dados quantitativos sobre parâmetros magnéticos como magnetização de saturação, coercividade e remanência, essenciais para compreender o impacto da composição e da microestrutura sobre as propriedades magnéticas. O princípio de funcionamento do VSM baseia-se na detecção da variação do fluxo magnético induzido pela vibração da amostra em presença de um campo aplicado. A técnica é especialmente útil na caracterização de materiais magnéticos macios e duros, abrangendo diferentes morfologias, como sólidos, pós, monocristais, filmes finos e sistemas líquidos [95].

À medida que o campo magnético aplicado é intensificado, a magnetização do material passa a ocorrer predominantemente por meio da rotação dos vetores de magnetização dentro dos domínios magnéticos, uma vez que a movimentação das paredes de domínio já foi concluída [42]. Esse comportamento caracteriza a região da curva de magnetização conhecida como região de alto campo, onde a variação da magnetização torna-se pequena mesmo com o aumento contínuo do campo aplicado. Nessa região, as rotações reversíveis dos domínios desempenham um papel dominante [96], sendo possível descrever o processo de magnetização por meio da chamada **Lei de Aproximação à Saturação** (LAS – *Law of Approach to Saturation*) [42, 97, 98], dada por:

$$M(H, T) = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi H \quad (4.2)$$

onde $M(H, T)$ é a magnetização em função do campo aplicado H e da temperatura T , M_s é a magnetização de saturação, χ é a suscetibilidade linear em altos campos, e A/H é o termo associado à dureza magnética, oriundo de imperfeições estruturais e campos de fuga [99]. Em campos suficientemente elevados ($H \gg H_c$), os termos A/H e χH podem ser desprezados, reduzindo a equação à forma simplificada:

$$M = M_s \left(1 - \frac{B}{H^2} \right) \quad (4.3)$$

Nessa condição, a aproximação à saturação depende principalmente do termo B/H^2 , relacionado à energia de anisotropia magnetocristalina. Assim, o gráfico de M em função de $1/H^2$ permite extrair o valor de M_s por meio da extrapolação da reta ajustada, além da constante B , a partir da inclinação $M_s B$.

De acordo com a teoria de Stoner-Wohlfarth, o parâmetro B está relacionado ao campo de anisotropia magnética H_a por:

$$B(T) = \frac{H_a^2(T)}{15} \quad (4.4)$$

e, por sua vez, H_a relaciona-se à constante efetiva de anisotropia magnetocristalina K_{eff} da seguinte forma:

$$H_a(T) = \frac{2K_{\text{eff}}(T)}{M_s(T)} \quad (4.5)$$

Finalmente, o momento magnético por unidade de fórmula, em magnetons de Bohr (n_B), pode ser estimado por:

$$n_B = \frac{M_w M_s}{5585} \quad (4.6)$$

onde M_w é a massa molar do composto analisado [97]. Esse conjunto de relações fundamenta a análise quantitativa das propriedades magnéticas a partir das curvas de histerese obtidas experimentalmente.

4.2.5 Espectroscopia de impedância (IS)

A caracterização elétrica das amostras foi conduzida por meio da técnica de Espectroscopia de Impedância (IS). Para isso, os pós cerâmicos foram compactados em forma de pastilhas discoidais (10 mm de diâmetro e 1 mm de espessura), utilizando uma prensa hidráulica com aplicação de 2 toneladas durante 5 minutos. As medições foram realizadas com o analisador de impedância Solartron 1260, acoplado a uma célula dielétrica 1296A, operando em uma faixa de frequência de 20 Hz a 10^6 Hz, com tensão alternada de 500 mV. As análises foram conduzidas em diferentes temperaturas, de 298 K a 373 K, com incrementos de 5 K, por meio de um sistema de aquecimento acoplado ao equipamento.

A Espectroscopia de Impedância é uma técnica versátil aplicada à investigação das propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos condutores. Essa abordagem permite acessar informações sobre o transporte de carga, relaxações dielétricas e processos de polarização, tanto em regiões de volume (*bulk*) quanto em interfaces. Pode ser aplicada a materiais com diferentes naturezas condutivas, incluindo sólidos, líquidos,

semicondutores, condutores mistos e dielétricos, possibilitando uma análise abrangente dos mecanismos de condução elétrica e de resposta capacitiva em função da frequência e da temperatura [100].

As medições elétricas em materiais de eletrodo ou eletrólito geralmente utilizam células com eletrodos idênticos em geometrias simples, mas isso nem sempre é viável em dispositivos complexos como sensores. Aplica-se um estímulo elétrico (tensão ou corrente), assumindo-se propriedades invariáveis no tempo, e usa-se a espectroscopia de impedância (IS) para analisar tais propriedades sob variáveis como temperatura e pressão [49].

Durante a estimulação elétrica, ocorrem múltiplos processos microscópicos, incluindo transporte eletrônico, reações redox e migração iônica, afetados por defeitos estruturais. A IS pode empregar estímulo em degrau de tensão, com análise da resposta no tempo e posterior conversão para o domínio da frequência, embora com limitações como ruído e necessidade de transformações matemáticas [49].

Capítulo 5

Influência da dopagem com Ti^{4+} nas propriedades estruturais, elásticas, magnéticas e elétricas da hexaferrita $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ à temperatura ambiente

Neste capítulo, são apresentados os resultados da síntese, as caracterizações e análise realizadas às amostras do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; \text{ e } 0,9$, com ênfase nas propriedades estruturais, morfológicas, elásticas, magnéticas e elétricas à temperatura ambiente. O MRR foi usado para avaliar os parâmetros de rede, o tamanho médio de cristalito e a microdeformação de cada amostra. A análise estrutural permitiu estudar as modificações induzidas pela dopagem com íons Ti^{4+} na rede cristalina. A microscopia eletrônica permitiu encontrar a morfologia das partículas e a composição química das amostras. As propriedades elásticas foram determinadas através da espectroscopia infravermelha usando o modelo de Debye do calor específico em meios contínuos. Nas medições magnéticas, foram determinadas as propriedades de magnetização de saturação e remanente, assim como a coercividade e anisotropia magnetocristalina usando os laços de histerese, a lei de aproximação à saturação e o modelo de Stoner-Whalfran. 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 titânio sobre estas propriedades elétricas.

5.1 Propriedades estruturais e microestruturais

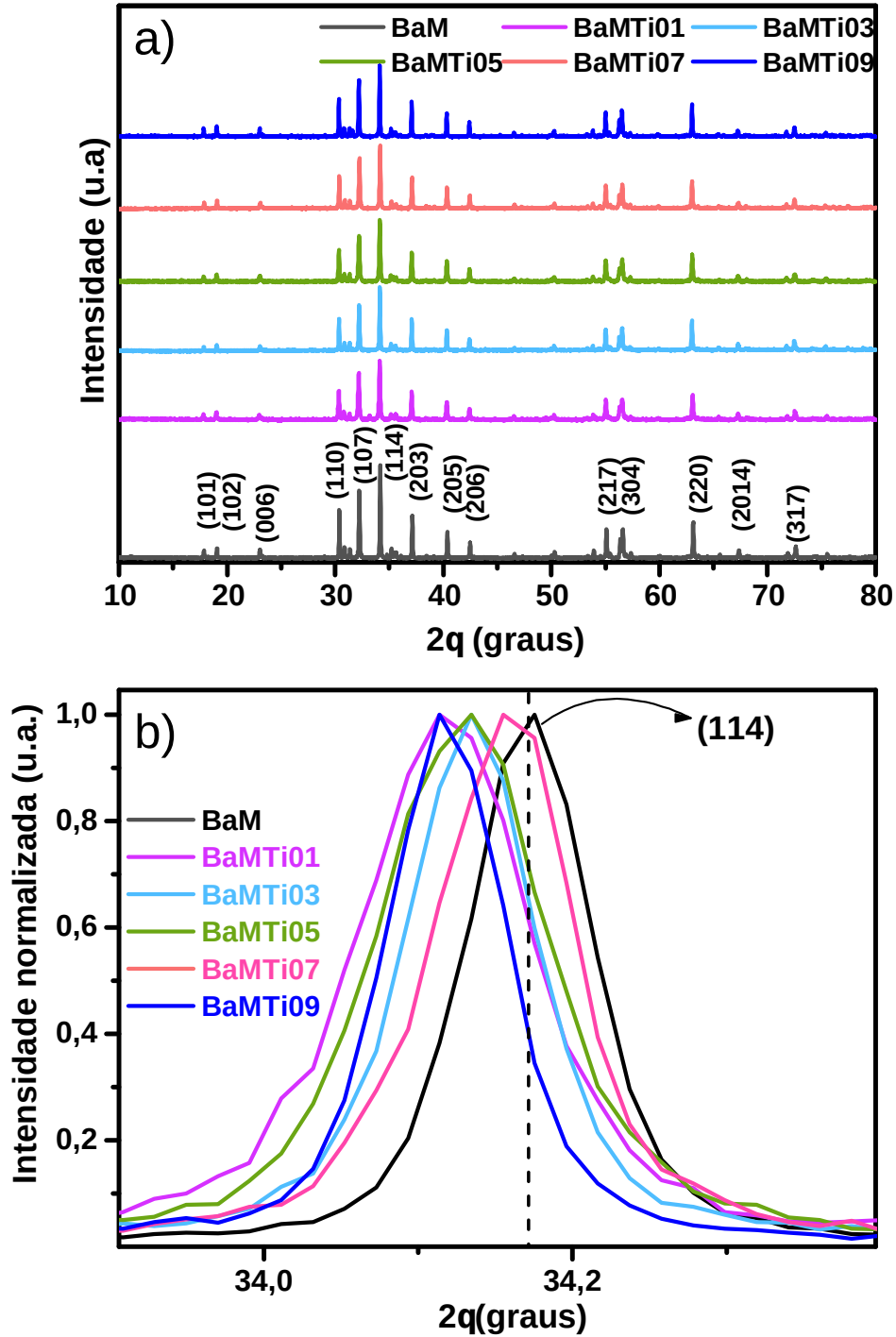
Os padrões de difração de raios X das amostras do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; \text{ e } 0,9$, foram obtidos com o objetivo de analisar a evolução estrutural em função do teor de titânio. Os difratogramas foram registrados na faixa de 2θ entre 10° e 80° , sendo posteriormente tratados e refinados por meio do MRR para identificação das fases cristalinas e determinação dos parâmetros de rede. A Figura 5.1(a) ilustra os difratogramas para todas as amostras a temperatura ambiente. Como se observa, existe uma coincidência angular dos picos de difração da amostra pura, BaM com as amostras com diferentes composições de Ti, indicando a mesma fase cristalina em todos os compostos. A partir do análise qualitativo de fase, por comparação com o padrão

crystalográfico da hexaferrita do bário tipo M com código ICSD-201654 da base de dados cristalográficos ICSD, foi determinada esta fase majoritariamente em todas as amostras. Fase isoestrutural com o mineiro de magnetoplumbita. Os índices de Miller (hkl) atribuídos a cada pico de difração são apresentados para a amostra BaM.

O refinamento estrutural dos difratogramas foi realizado pelo MRR, utilizando o software *FullProf Suite*, o qual confirmou a formação de uma estrutura cristalina predominantemente monofásica. Para a execução do refinamento, foram empregados os seguintes parâmetros: função polinomial de seis coeficientes para o ajuste do fundo de cada padrão e função de perfil de pico do tipo Pseudo-Voigt. Os padrões de difração das amostras dopadas com titânio mantêm alinhamento com o padrão da BaM pura, embora apresentem deslocamentos significativos dos picos, principalmente no plano (114), evidenciando alterações induzidas pela dopagem. Uma fase secundária de hematita foi encontrada apenas na amostra com $x = 0,1$, em proporção inferior a 3%, o que não compromete a predominância da fase principal. A Figura 5.1(b) apresenta o pico principal da hexaferrita com intensidades normalizadas. Um deslocamento do máximo deste pico é observado para menores ângulos de 2θ para as amostras dopadas com relação às amostra pura. Este deslocamento não foi monótono com o incremento da composição de Ti^{4+} . Mas revelam um possível aumento nos parâmetros de rede a e c e, portanto, a expansão da estrutura cristalina. Esse comportamento pode estar relacionado à substituição dos íons Fe^{3+} por Ti^{4+} e à consequente modificação nas ligações interatômicas, aspecto intimamente associado à ocupação cátionica, que será discutido em maior detalhe adiante. A variação do alargamento dos picos com o teor de titânio sugere mudanças no tamanho médio de cristalito e/ou aumento da microdeformação. No entanto, esse efeito não apresenta uma variação contínua, possivelmente devido à forma irregular com que os íons dopantes se incorporam à estrutura cristalina, ou ainda a efeitos locais da dopagem.

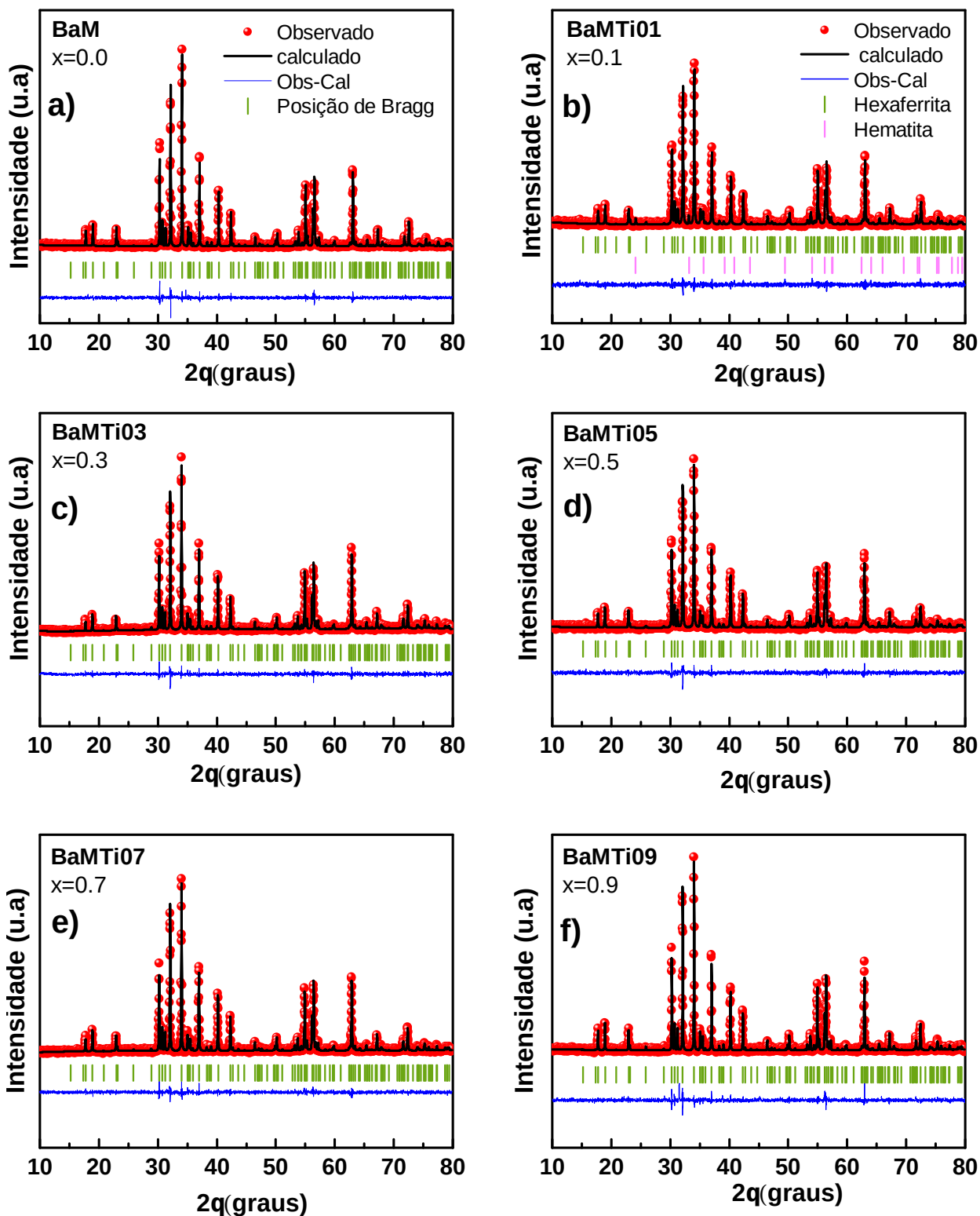
No MRR foi considerado o modelo de substituição dos íons Fe^{3+} por íons Ti^{4+} nas posições de Wyckoff 2a, 4f₂ e 12k para as composições com $x \leq 0,3$, e nas posições 2a, 2b, 4f₁ e 4f₂ para composições com $x \geq 0,5$, seguindo reportes da literatura [23, 26, 27]. A Figura 5.2 apresenta os DRX refinados para as amostras com diferentes concentrações de titânio. Nos difratogramas, os dados experimentais são representados em vermelho, os valores calculados em preto, e a diferença entre eles em azul, juntamente com as posições dos picos de Bragg. Esses picos indicam as posições de difração construtiva, evidenciando os planos cristalográficos que correspondem à estrutura da hexaferrita tipo M.

Figura 5.1: a) Padrões de difração de raios X da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$ em temperatura ambiente; b) Deslocamento e alargamento do pico (114), evidenciando a variação com a dopagem de Ti^{4+} .



Observa-se que os picos de difração são bem definidos e correspondem à hexaferrita de bário pura para $x = 0$. Com o aumento da dopagem com titânio, ocorre uma leve redução na intensidade dos picos, o que sugere que a incorporação do Ti^{4+} na rede cristalina gera tensões estruturais, impactando a posição atômica do material.

Figura 5.2: Espectros de DRX refinados para a estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$



Como resultado do refinamento, foram determinados os parâmetros de rede (a e c), o volume da célula unitária (V), a razão c/a e a densidade teórica. A Figura 5.3 apresenta o comportamento das constantes de rede e da razão c/a em função da concentração

de Ti^{4+} . Considerando o erro experimental, verifica-se que os parâmetros a , c e V aumentam no intervalo $0, 0 \leq x \leq 0,3$, seguido por uma redução a partir de $x = 0,5$ até $x = 0,9$, em decorrência do aumento do teor de Ti^{4+} na estrutura cristalina. A Tabela 5.1 apresenta os valores obtidos para esses parâmetros, bem como os fatores de qualidade do refinamento (R_{wp} , R_e e χ^2), calculados pelo método de Rietveld, considerando o grupo espacial $P6_3/mmc$ para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ no intervalo $0, 0 \leq x \leq 0,9$.

Figura 5.3: Variação dos parâmetros da estrutura a , c e da razão c/a $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,9$ a)

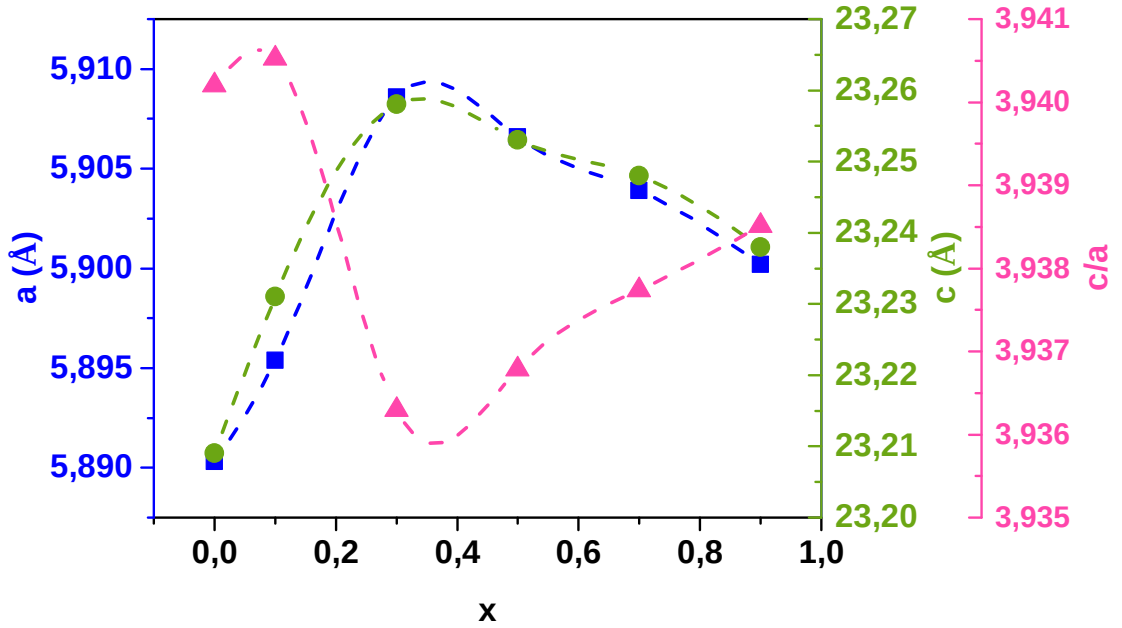


Tabela 5.1: Parâmetros estruturais e parametros de confiança para estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ de $0, 0 \leq x \leq 0,9$

Parametros	x = 0,0	x = 0,1	x = 0,3	x = 0,5	x = 0,7	x = 0,9
a (Å)	5,8903(4)	5,8954(4)	5,9086(5)	5,9066(3)	5,9039(4)	5,9002(4)
c (Å)	23,209(2)	23,231(2)	23,258(2)	23,253(2)	23,248(2)	23,238(2)
c/a	3,940	3,941	3,936	3,937	3,938	3,939
V (Å ³)	697,37(9)	699,24(8)	703,17(9)	702,56(7)	701,77(9)	700,59(9)
ρ (g/cm ³)	5,205	5,239	5,251	5,280	5,287	5,292
R_{wp}	9.05	8.82	10.4	9.34	9.95	10.7
R_p	8.10	8.33	9.39	8.40	9.13	8.91
χ^2	1,22	1,19	1,22	1,22	1,17	1,36

O aumento dos parâmetros de rede devido à dopagem com Ti^{4+} , em comparação com a amostra BaM pura, pode ser justificado pelo mecanismo de ocupação descrito nas referências [22, 23, 27]. O íon Ti^{4+} apresenta um raio iônico de 0,745 Å em coordenação octaédrica e 0,56 Å em coordenação tetraédrica, enquanto o Fe^{3+} possui raios iônicos de 0,785 Å (high spin) e 0,69 Å (low spin) em coordenação octaédrica, além de 0,63 Å em coordenação tetraédrica.

Adicionalmente, a presença de Fe^{2+} , resultante da compensação de carga na rede cristalina, leva a um aumento na distância entre os átomos de oxigênio, promovendo a expansão da estrutura [101]. Esse íon possui raios iônicos de 0,92 Å (high spin) e 0,75 Å (low spin) em coordenação octaédrica, e 0,77 Å em coordenação tetraédrica. No sítio bipiramidal (sítio 2b), os raios iônicos são 0,72 Å para Fe^{3+} e 0,65 Å para Ti^{4+} .

A expansão da rede cristalina em baixas concentrações de Ti^{4+} ($x \leq 0,3$) ocorre devido à substituição preferencial dos íons Fe^{3+} nos sítios octaédricos 2a, 4f₁ e 12k (com spin-up), enquanto os Fe^{2+} ocupam preferencialmente os sítios tetraédricos [22,23]. A diferença de raios iônicos entre Ti^{4+} e Fe^{3+} é

$$\Delta r(\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{3+}) = -0,040 \text{ Å},$$

enquanto entre Fe^{2+} e Fe^{3+} em sítios tetraédricos é

$$\Delta r(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}) = 0,140 \text{ Å}.$$

O efeito total de

$$\Delta r = 0,10 \text{ Å}$$

leva à expansão da rede cristalina.

Para altas concentrações de Ti^{4+} , a substituição ocorre tanto em Fe^{3+} quanto em Fe^{2+} nos sítios octaédricos e tetraédricos. A substituição de Fe^{2+} por Ti^{4+} nos sítios tetraédricos com spin-up apresenta

$$\Delta r(\text{Ti}^{4+} - \text{Fe}^{2+}) = -0,210 \text{ Å},$$

enquanto nos sítios octaédricos com spin-up, a substituição de Fe^{2+} por Fe^{3+} gera

$$\Delta r(\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}) = 0,135 \text{ Å}$$

[22,23]. O efeito total dos raios iônicos nessa condição é

$$\Delta r = -0,075 \text{ Å},$$

resultando em uma contração da rede cristalina.

No presente estudo, os parâmetros de rede das amostras dopadas são superiores aos da amostra BaM pura. Além disso, esses valores são maiores do que os relatados por Vinnik et al [25]. para amostras sintetizadas pelo método de reação no estado sólido.

Propõe-se a substituição de Fe^{3+} por Ti^{4+} no sítio 2b, resultando em

$$\Delta r = 0,03 \text{ \AA},$$

indicando que a rede cristalina continua se expandindo, embora a uma taxa inferior à observada para composições com $x \leq 0,3$. Esse efeito também justifica as variações observadas na contração da rede em amostras sintetizadas pelo método de reação no estado sólido.

Um cristalito é um domínio sólido que apresenta estrutura e orientação cristalográfica uniformes, com dimensões variando de alguns nanômetros a vários milímetros. Esses domínios se formam durante processos de resfriamento, solidificação ou reações químicas, sendo considerados um parâmetro estrutural relevante na caracterização de materiais [102]. A influência do tamanho e da forma das nanopartículas sobre as propriedades estruturais, químicas, físicas e magnéticas dos materiais é significativa, tornando o controle dessas variáveis essencial no desenvolvimento de materiais funcionais [103]. Assim, a determinação precisa do tamanho de cristalito é fundamental, uma vez que esse parâmetro impacta diretamente o desempenho dos materiais em diversas aplicações.

Neste trabalho, o cálculo do tamanho médio de cristalito foi realizado por meio de quatro abordagens distintas: Scherrer, Williamson-Hall, Halder-Wagner e Size-Strain Plot. Para a aplicação desses métodos, foram utilizadas as larguras à meia altura dos picos (β) e os ângulos de difração (θ), extraídos dos arquivos de saída “Out” gerados após o refinamento dos dados experimentais e a obtenção dos respectivos difratogramas. Em todas as metodologias adotadas, D representa o tamanho do cristalito e η , a microdeformação da rede cristalina.

O cálculo do tamanho do cristalito foi realizado por meio do alargamento dos picos de difração de raios X (DRX). O alargamento do pico resulta de várias fontes, incluindo o efeito instrumental, o tamanho finito do cristalito e o efeito de deformação dentro da rede cristalina [68, 104]. A equação de Scherrer é definida como:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

$$\eta = \frac{\beta \cos \theta}{4} \quad (5.2)$$

Nas Eqs. 5.1 e 5.2, D refere-se ao tamanho do cristalito e η é a microdeformação, respectivamente. Um ponto fraco do método de Scherrer é que ele relaciona a largura do pico apenas com o tamanho dos cristalitos, enquanto, na realidade, a largura dos picos depende não apenas do tamanho dos cristalitos, mas também da deformação da

rede [102, 105]. Essa deformação é formada na estrutura devido à presença de diferentes tipos de defeitos, como defeitos pontuais, contornos de grão, falhas de empilhamento, entre outros [102, 106]. O método de Williamson-Hall, apresentado na Eq. 5.3, considera o efeito do alargamento do pico de DRX induzido pela deformação e pode ser utilizado para o cálculo da deformação intrínseca juntamente com o tamanho do cristalito [106].

$$\beta \cos \theta = \frac{D}{K\lambda} + 4\eta \sin \theta \quad (5.3)$$

Os valores $\beta \cos(\theta)$ calculados para cada pico foram plotados em função de $\sin(\theta)$. A regressão linear dos dados obtidos a partir dos padrões de DRX permite a determinação de D e η [107, 108].

Ao plotar $\beta \cos \theta$ versus $4 \sin \theta$ e realizar o ajuste linear aos dados, o tamanho cristalino foi estimado a partir do intercepto em $y \left(\frac{K\lambda}{D} \right)$, e a deformação η foi estimada a partir da inclinação do ajuste. Presume-se que a deformação η seja uniforme em todas as direções cristalográficas, considerando-se, assim, que as propriedades das partículas são independentes da direção ao longo da qual são medidas, ou seja, da natureza isotrópica do cristal [109, 110].

O alargamento do pico de DRX não segue exatamente a função Lorentziana e a função Gaussiana [111]. Dessa forma, o método Halder-Wagner (H-W), fundamentado na máxima expansão, sugere uma função simétrica de Voigt que funde funções Lorentzianas e Gaussianas por meio da convolução [111–113].

$$\left(\frac{\beta^*}{d^*} \right)^2 = \frac{1}{D} \cdot \frac{\beta^*}{d^{*2}} + \left(\frac{\eta}{2} \right)^2 \quad (5.4)$$

Na equação acima, pode-se determinar o tamanho do cristalito e a microdeformação. A equação de H-W considera os alargamentos dos picos como uma combinação de efeitos associados ao tamanho do cristalito e à microdeformação.

Considerando que $\beta^* = \cos \theta \cdot \lambda$ e $d^* = 2 \sin \theta \cdot \lambda$, a equação assume a forma de uma relação linear do tipo $y = mx + c$. Assim, foi plotado $(\beta^*/d^*)^2$ em função de $\beta^*/(d^*)^2$ [111]. No ajuste linear, o tamanho de cristalito D é estimado a partir da inclinação $(1/D)$, e a microdeformação η , a partir do intercepto $((\eta/2)^2)$.

O método Size-Strain Plot (SSP), equação 5.5, é empregado para diferenciar o efeito desses dois fatores e é considerado adequado para a natureza isotrópica da estrutura cristalina [114, 115]. O perfil do pico está sendo modelado como uma combinação de duas funções, Lorentziana e Gaussiana, onde o alargamento devido ao tamanho é considerado como uma função Lorentziana e o alargamento devido às deformações como uma função Gaussiana [111, 114, 116]. Um ponto forte desse método reside na menor relevância atribuída

aos dados de ângulos altos, região onde a precisão tende a ser inferior [116,117].

$$(d_{hkl} \times \beta \times \cos \theta)^2 = \frac{k\lambda}{\beta} \times (d_{hkl}^2 \times \beta \times \cos \theta) + \frac{\eta}{4} \quad (5.5)$$

Em que d_{hkl} é a distância interplanar para o plano cristalográfico, β é o alargamento do pico à meia altura (FWHM) em radianos, θ é o ângulo de Bragg, k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e η é a microdeformação.

O tamanho do cristalito e a microdeformação foram obtidos pela plotagem de $(d_{hkl} \times \beta \times \cos \theta)^2$ em relação a $(d_{hkl}^2 \times \beta \times \cos \theta)$, de acordo com os picos selecionados. A deformação é estimada a partir da inclinação do ajuste linear, enquanto o tamanho do cristalito é calculado a partir do intercepto em y do ajuste [106,111,117].

Os métodos analisados foram aplicados para a determinação do tamanho do cristalito e a microdeformação. Sempre ajustando a parte linear na dependência de correspondente. Na tabela 5.2, apresentam-se os valores do tamanho do cristalito e da microdeformação determinados pelos quatro métodos.

Tabela 5.2: Tamanho médio do cristalito (D) e microdeformação (η) das amostras BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05, BaMTi07 e BaMTi09, obtidos pelos diferentes métodos.

Método	$x = 0,0$	$x = 0,1$	$x = 0,3$	$x = 0,5$	$x = 0,7$	$x = 0,9$
Tamanho médio do cristalito D (nm)						
Scherrer	217,6	224,1	206,8	177,6	101,2	9,0
Williamson-Hall	229,7	409,2	109,8	145,8	61,3	41,4
Halder-Wagner	130,2	194,4	123,0	93,8	59,4	47,2
SSP	50,7	55,6	75,0	33,8	43,6	63,6
Microdeformação η (%)						
Scherrer	-	-	-	-	-	-
Williamson-Hall	1,88	2,88	0,156	1,82	0,446	0,311
Halder-Wagner	7,45	11,33	1,09	7,37	2,95	2,00
SSP	0,34	0,40	0,39	0,37	0,35	0,22

Na comparação dos quatro métodos foi avaliado que o método de Scherrer, por desconsiderar a contribuição da microdeformação no alargamento dos picos, forneceu valores elevados, como 217,6 nm para a amostra pura (BaM), conforme apresentado na Tabela 5.2, enquanto o método de Williamson-Hall apresentou resultados inconsistentes entre as amostras, com um valor atipicamente alto de 409,2 nm para BaMTi01. O método de Halder-Wagner, embora mais sofisticado, resultou em microdeformações exageradamente altas, especialmente para as amostras com baixos teores de titânio. O método SSP apresentou valores mais equilibrados e fisicamente plausíveis, com tamanhos médios de

cristalito variando entre 33,8 e 75,0 nm e microdeformações na faixa de 0,22% a 0,40%. A linearidade observada em um intervalo angular mais amplo, associada aos elevados coeficientes de determinação (R^2), confirma que este método se mostra o mais adequado para a análise das amostras em estudo.

A Figura 5.4 apresenta a aplicação do método SSP, enquanto a Figura 5.5 ilustra a dependência do tamanho médio de cristalito e da microdeformação em função do teor de Ti^{4+} . Os valores do tamanho de cristalito determinados pelo método SSP aumentam inicialmente desde $x = 0$ até $x = 0,3$ do dopante Ti^{4+} , logo diminui para $x = 0,5$ e posteriormente aumenta com o incremento do conteúdo de Ti. Este resultado se corresponde com o alargamento dos picos de difração visto na Figura 5.1, o qual não mostra uma variação monótona no tamanho médio de cristalito com o aumento do teor de titânio e confirma o adequado na seleção do método SSP. Este resultado revela que sobre o tamanho de cristalito existem fatores adicionais, como a distribuição local dos íons dopantes ou variações na microestrutura.

Com relação a deformação da rede cristalina usando o método SSP, observa-se um aumento da composição $x = 0,0$ para $x = 0,1$, logo uma ligeira queda nos valores até $x = 0,7$ e uma rápida diminuição para $x = 0,9$. Este resultado pode ser atribuído às tensões internas geradas pela diferença no tamanho iônico entre Ti^{4+} e Fe^{3+} . Essa deformação influencia diretamente os valores do espaçamento interplanar (d -spacing) da estrutura cristalina, resultando em alterações nos parâmetros de rede [102]. Esse comportamento está de acordo com os resultados obtidos pelo método de coprecipitação, que produz nanopartículas com tamanho de cristalito $D \leq 100$ nm, o que aumenta a área de fronteira de grão e, conseqüentemente, a deformação da rede cristalina.

Figura 5.4: Tamanho médio do cristalito e Microdeformação pelo método SSP da $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$

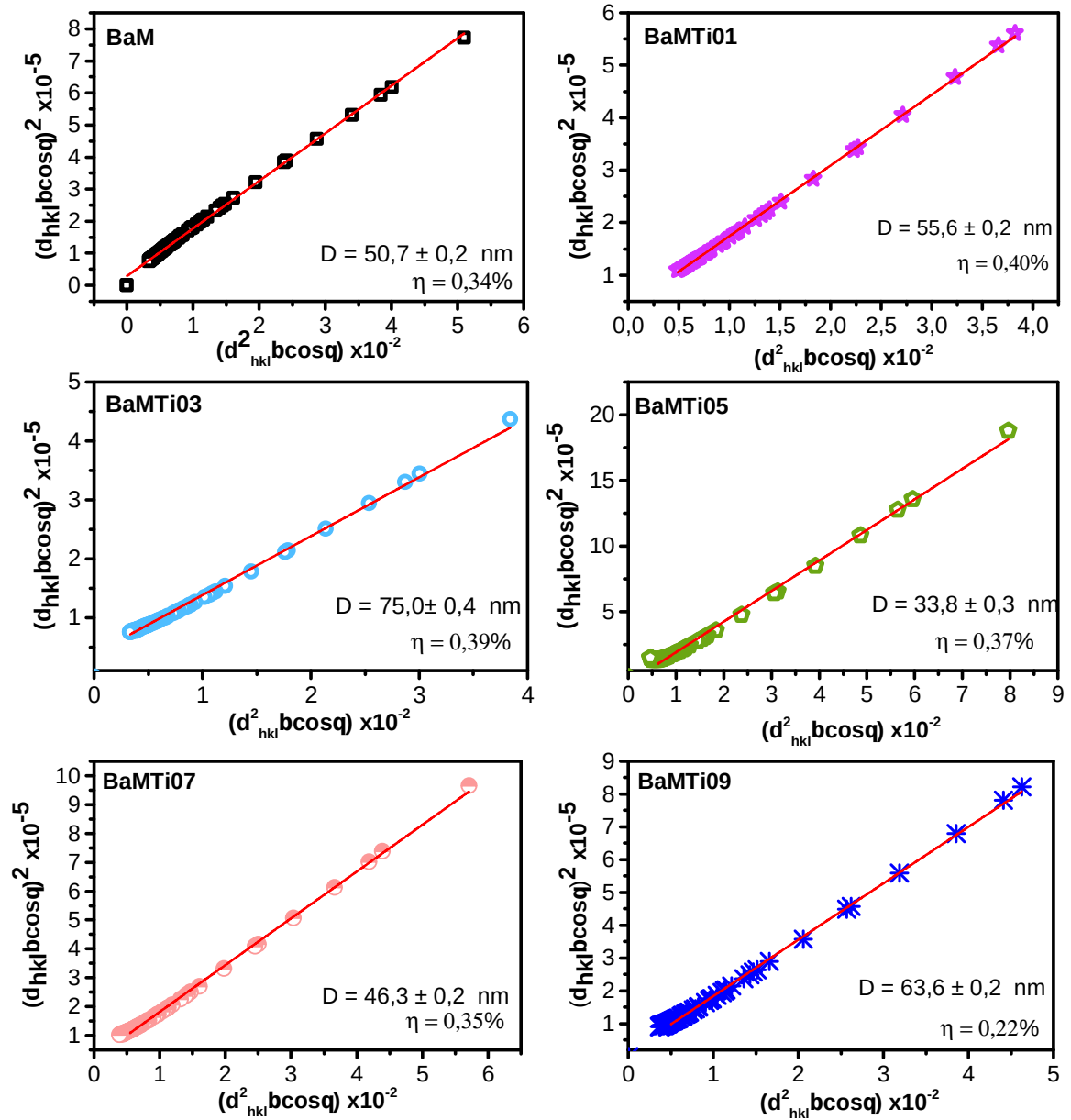
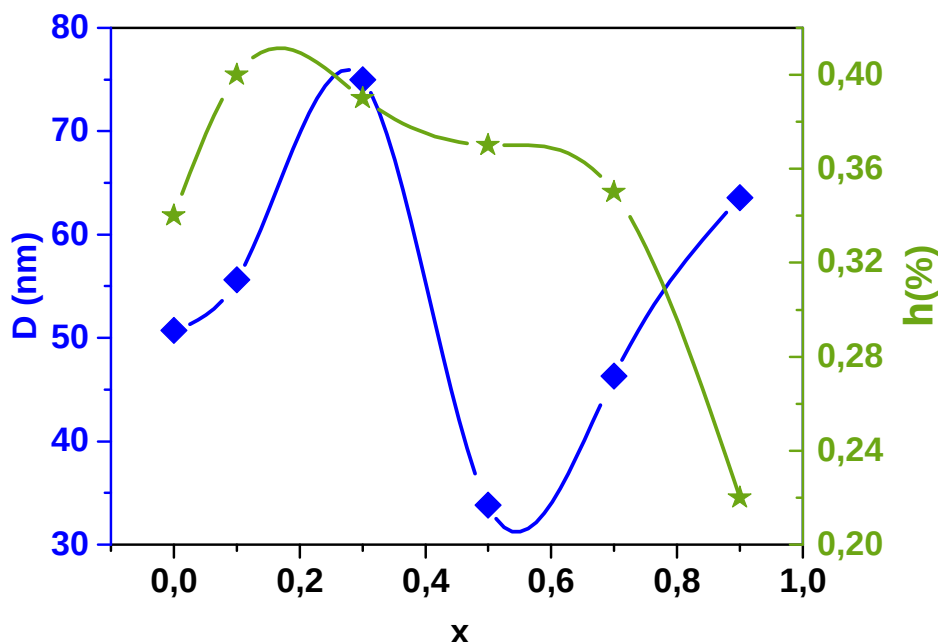


Figura 5.5: Tamanho médio do cristalito e microdeformação $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$.



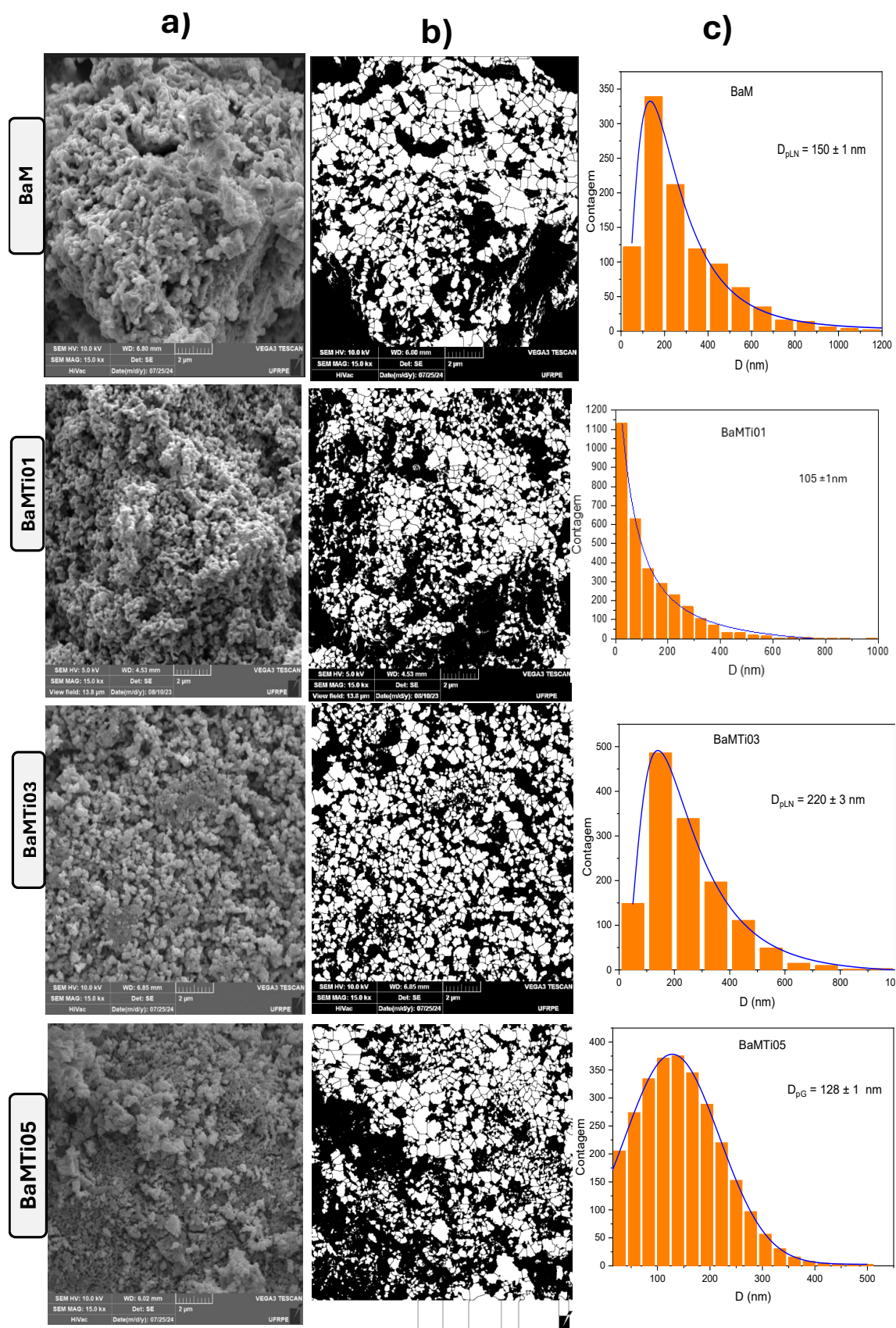
5.2 Morfologia e composições químicas

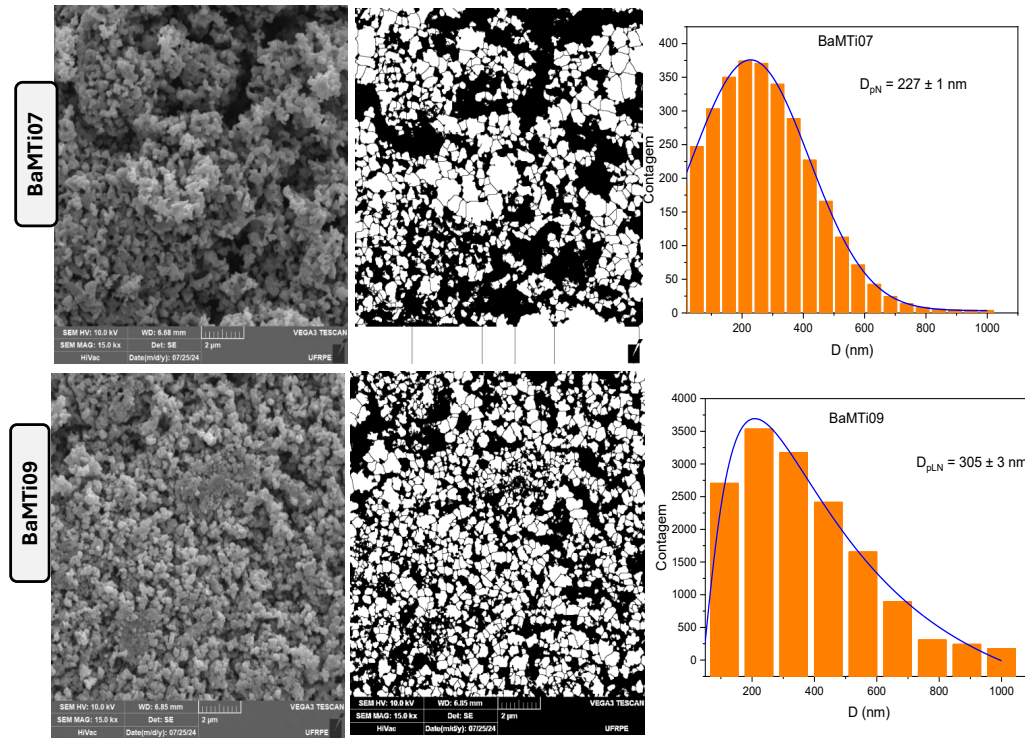
A Figura 5.6 apresenta as imagens de MEV do $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,9$, preparado pelo método de Coprecipitação. As imagens de MEV confirmam que as amostras são compostas por pequenas partículas que formam grandes aglomerados. Isso sugere que a quantidade ou o tipo de surfactante PVA utilizado não foi ideal para separar as partículas magnéticas nesse sistema.

Além disso, o método de coprecipitação é amplamente reconhecido por permitir um controle rigoroso das condições de reação, como taxa de precipitação, temperatura e concentração dos precursores, favorecendo a formação de partículas com dimensões reduzidas. A dopagem com Ti desempenha um papel significativo nesse processo, pois os íons dopantes introduzem defeitos e tensões na rede cristalina, inibindo o crescimento dos cristais e contribuindo para a formação de partículas nanométricas [118–120]. Esse tamanho reduzido é particularmente desejável nas hexaferritas, pois aumenta a área superficial, aprimorando suas propriedades magnéticas e catalíticas.

A formação de aglomerados observada nas amostras é uma característica comum em materiais nanométricos, resultante da alta energia superficial das partículas individuais, que tende a promover a agregação para minimizar a energia livre do sistema. Além disso, as interações eletrostáticas e magnéticas entre partículas intensificam esse fenômeno, especialmente em hexaferritas, que possuem propriedades magnéticas intrínsecas.

Figura 5.6: (a) Micrografia, (b) binarização e (c) distribuição do tamanho de partícula da amostra $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 9$.

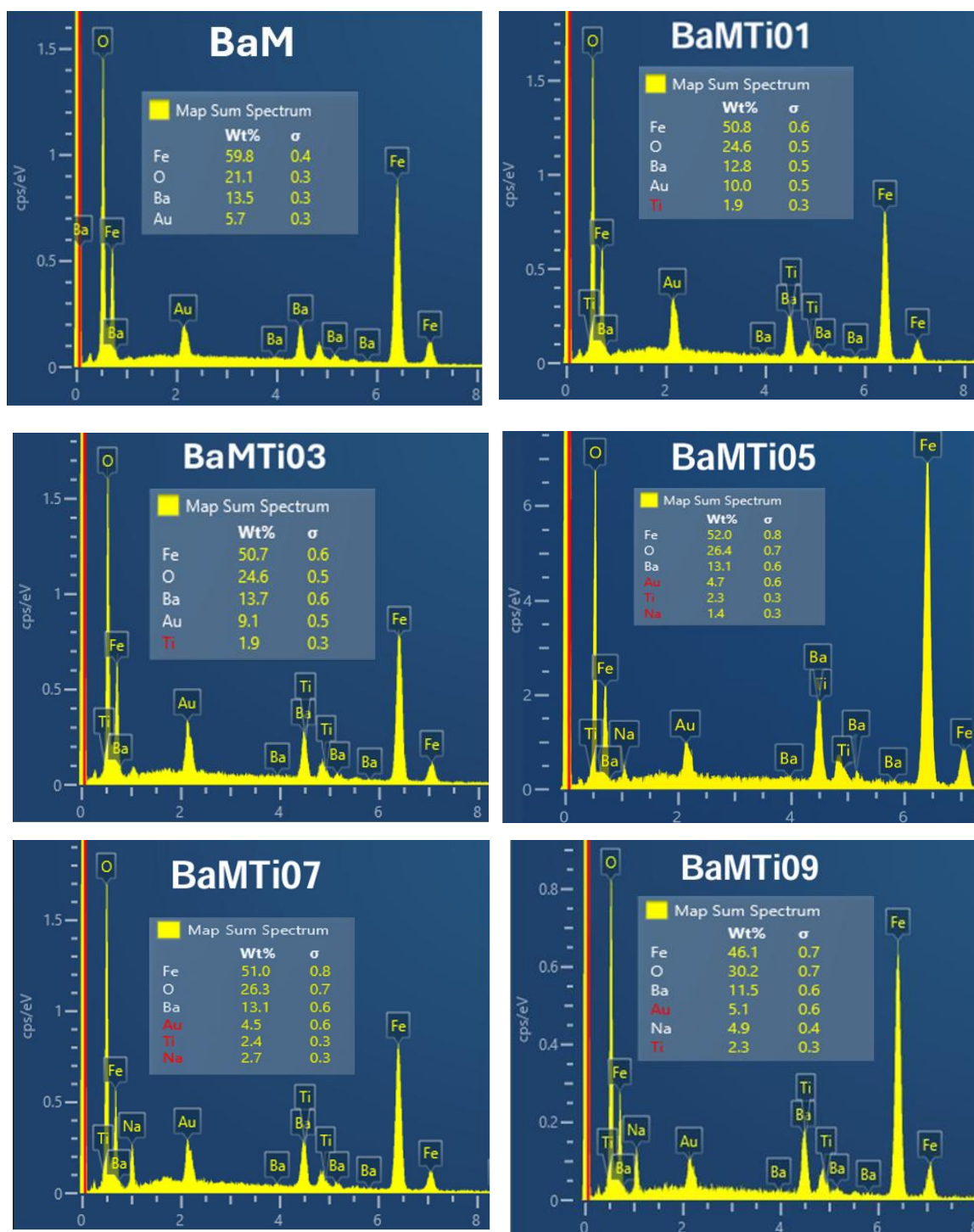



 Tabela 5.3: Diâmetro médio das partículas das amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.

Amostra	Diâmetro (nm)
BaM	150 ± 1
BaMTi01	105 ± 1
BaMTi03	220 ± 3
BaMTi05	128 ± 1
BaMTi07	227 ± 3
BaMTi09	305 ± 3

A síntese das hexaferritas de bário pelo método de coprecipitação resultou na formação de nanopartículas, cujo tamanho de cristalito se manteve abaixo de 100 nm, conforme evidenciado pelo estudo do mecanismo de ocupação catiônica e pelo deslocamento dos picos nos difratogramas. O MEV não permitiu medir diretamente o diâmetro das partículas, sugerindo dimensões inferiores ao limite de resolução do equipamento. Entretanto, a binarização das micrografias, ver Figura 5.6 b e c, no software *ImageJ*/FIJI indicou partículas com diâmetros entre 105 e 305 nm, confirmando a natureza nanométrica do material, Tabela 5.3. A combinação entre partículas nanométricas e aglomerados exerce influência significativa nas propriedades funcionais das hexaferritas: em aplicações magnéticas, os aglomerados podem atuar como múltiplos domínios, modificando parâmetros como coercividade e remanência; já em aplicações catalíticas, podem restringir o acesso à superfície ativa, exigindo estratégias de dispersão, tais como tratamentos térmicos controlados ou a utilização de agentes dispersantes.

Figura 5.7: Espectros de energia dispersiva de raios X (EDS) da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 9$.



Assim, a síntese por coprecipitação, combinada com a dopagem com Ti, promove a formação de partículas nanométricas com microestrutura característica de aglomerados, influenciando diretamente as propriedades químicas, estruturais e funcionais das hexaferitas de bário. A Figura 5.7 apresenta a composição química das amostras obtida por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Os espectros confirmam

a presença dos elementos Ba, Fe, Ti e O em todas as amostras, validando a incorporação dos íons Ti^{4+} na estrutura da hexaferrita.

Entretanto, as amostras com teores de Ti de $x = 0.5$, $x = 0.7$ e $x = 0.9$ apresentaram uma pequena proporção de Na, o que indica que o processo de lavagem foi insuficiente para remover completamente os resíduos alcalinos. Essa contaminação pode ser atribuída à etapa de precipitação com NaOH, sugerindo a necessidade de ajustes no protocolo de purificação para minimizar a presença de impurezas.

5.3 Propriedade elástica através de espectro de FTIR.

A caracterização das propriedades elásticas por FTIR em hexaferritas permite identificar modos vibracionais associados às ligações Fe–O e Ti–O, fornecendo parâmetros para avaliar a rigidez da rede cristalina [121]. O módulo de Young, a compressibilidade e a rigidez mecânica estão diretamente ligados à estabilidade estrutural, às interações de troca magnética e aos mecanismos de transporte elétrico, influenciando magnetização, anisotropia e coercividade [122–124]. Estudos de espectroscopia óptica e sob alta pressão mostram que variações interatômicas e volumétricas alteram os estados eletrônicos e as propriedades funcionais [123–125]. Assim, o FTIR contribui para relacionar propriedades elásticas, estabilidade mecânica e desempenho tecnológico de hexaferritas [122].

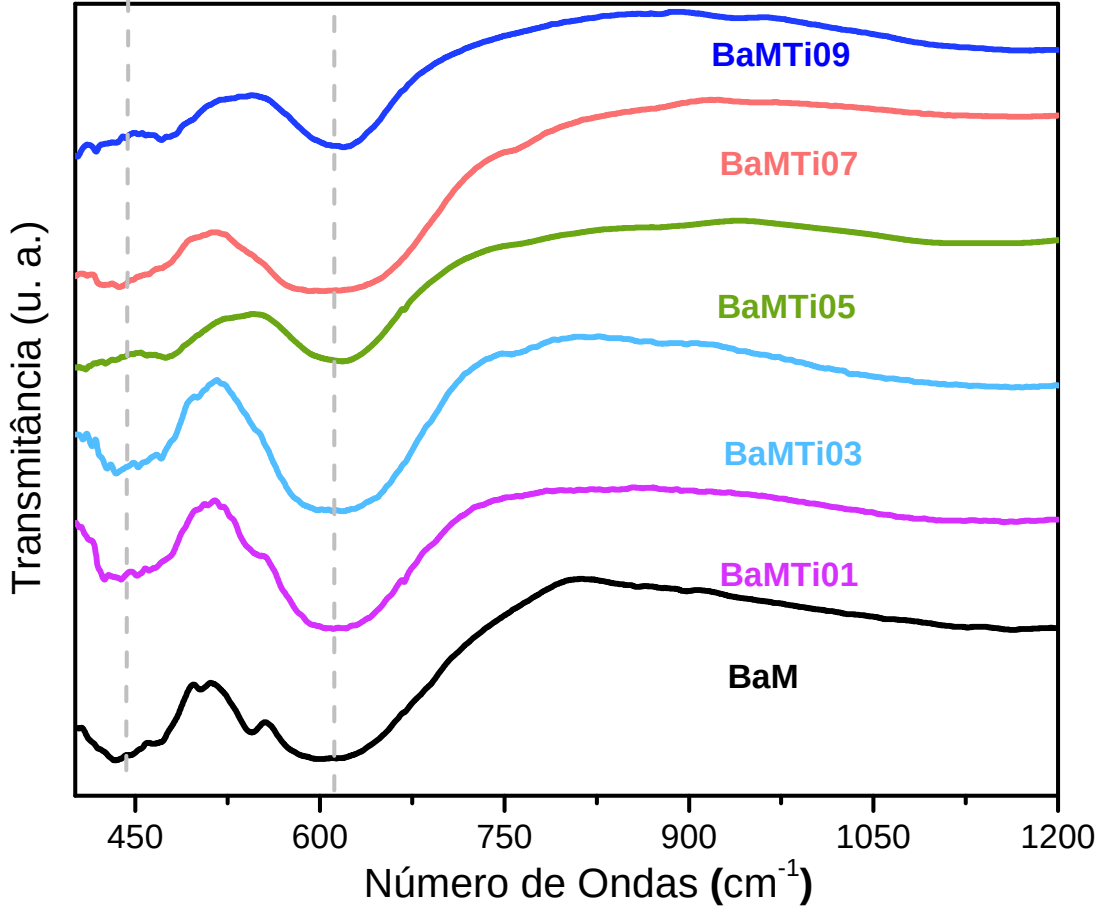
O espectro de absorção FTIR do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com x variando de 0,0 a 0,9, na faixa de 400 a 900 cm^{-1} , é apresentado na Figura 5.8. Na hexaferrita de bário são observados dois modos ativos no infravermelho (IR), apesar dos 189 modos ópticos previstos para o grupo espacial $P6_3/mmc$, conforme a teoria de grupos para a hexaferrita tipo M. As bandas de absorção identificadas na faixa de 400 a 800 cm^{-1} caracterizam a formação da hexaferrita e estão associadas às ligações de estiramento Fe–O [126,127]. Essas bandas estão diretamente relacionadas aos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura cristalina [126–128]. Com o aumento da concentração de titânio, observa-se uma variação monótona nas frequências dessas bandas [31].

As constantes de força para os sítios tetraédricos (K_{CT}) e octaédricos (K_{CO}) foram determinadas utilizando a seguinte equação [129]:

$$K_C = 4\pi^2 C^2 \nu^2 \mu \quad (5.6)$$

onde C é a velocidade da luz ($\sim 2,99 \times 10^8\text{ m/s}$), ν representa a frequência de vibração dos sítios tetraédricos e octaédricos, e μ é a massa reduzida média dos íons Fe^{3+} e O^{2-} , calculada pela equação:

Figura 5.8: Espectro FTIR de Hexaferrita de Bário dopada com Titânio da estrutura de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ variando a composição de dopagem para $0, 0 \leq x \leq 0,9$



$$\mu_{\text{Fe-O}} = \frac{m_{\text{O}} \cdot m_{\text{Fe}}}{m_{\text{O}} + m_{\text{Fe}}} \quad (5.7)$$

onde m_{O} e m_{Fe} correspondem às massas atômicas do oxigênio e do ferro, respectivamente.

A dopagem influencia diretamente as propriedades vibracionais e mecânicas do material, e a massa reduzida média fornece uma descrição simplificada desse efeito para cálculos subsequentes, como a determinação das frequências vibracionais e das constantes de força. Para considerar a contribuição do Ti, a massa reduzida média (μ_{Av}) foi calculada por:

$$\mu_{\text{Av}} = \left(\frac{x}{100} \cdot \mu_{\text{Ti-O}} \right) + \left(\frac{100-x}{100} \cdot \mu_{\text{Fe-O}} \right) \quad (5.8)$$

Com base nas bandas de frequência vibracional obtidas nos espectros FTIR, foi possível calcular a temperatura de Debye (θ_D), que representa a temperatura máxima de

vibração da rede cristalina. O valor de θ_D para todas as amostras foi estimado utilizando a equação:

$$\theta_D = \frac{hC\nu_{12}}{k_B} \quad (5.9)$$

onde h é a constante de Planck, C é a velocidade da luz, ν_{12} é a frequência vibracional característica e k_B é a constante de Boltzmann [130].

Onde:

- k_B representa a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23}$ J/K); - h representa a constante de Planck ($6,624 \times 10^{-34}$ Js); - ν_{12} corresponde à média dos números de onda de absorção:

$$\nu_{12} = \frac{\nu_1 + \nu_2}{2} \quad (5.10)$$

onde ν_1 e ν_2 são as frequências das bandas de absorção associadas aos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.

Os valores de temperatura de Debye para $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($0,0 \leq x \leq 0,9$) são apresentados na Tabela 5.4, a qual reúne a posição das bandas vibracionais (ν_1, ν_2), a massa reduzida média (μ), as constantes de força para os sítios tetraédricos (K_{CT}) e octaédricos (K_{CO}), além da temperatura de Debye (θ_D). Os valores de K_{CT} exibem uma leve redução com o aumento do teor de Ti, sugerindo que a ligação entre oxigênio e os íons metálicos nos sítios tetraédricos enfraquece. Esse comportamento indica que a diminuição da massa reduzida média para a ligação Ti-O tem maior influência sobre a constante de força do que o aumento da frequência vibracional. Em contraste, a substituição nos sítios octaédricos resulta em um aumento progressivo de K_{CO} , evidenciando o fortalecimento da interação entre os íons de oxigênio (O^{2-}) e os íons metálicos ($\text{Fe}^{3+}, \text{Ti}^{4+}$).

A Tabela 5.4 mostra que K_{CT} é maior do que K_{CO} , indicando que a frequência vibracional associada aos sítios tetraédricos é mais elevada em comparação à dos sítios octaédricos. Além disso, observa-se que a temperatura de Debye aumenta com o teor de Ti^{4+} , o que pode ser atribuído ao incremento nos modos normais de vibração da rede cristalina, refletindo o efeito da dopagem na rigidez estrutural do material. No mesmo contexto, as propriedades elásticas do sistema foram avaliadas a partir das frequências das bandas de absorção observadas nas medidas de FTIR [58]. Considerando o sistema como um meio elástico isotrópico, a análise mecânica foi simplificada e permitiu a determinação das constantes de rigidez C_{11} e C_{12} com base em equações apropriadas.

$$C_{11} = \frac{K_{av}}{a} \quad (5.11)$$

$$C_{12} = \frac{\sigma_P C_{11}}{1 - \sigma_P} \quad (5.12)$$

Onde: - a é a constante de rede; - K_{av} é a constante de força média; - σ_P é a razão de Poisson, estimada por:

$$\sigma_P = 0,32 (1 - 1,043P) \quad (5.13)$$

onde P representa a porosidade de cada amostra [58].

Os módulos de elasticidade foram calculados pelas seguintes expressões:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + C_{12}) \quad (5.14)$$

$$Y = \frac{(C_{11} - C_{12}) + (C_{11} + 2C_{12})}{(C_{11} + 2C_{12})} \quad (5.15)$$

$$G = \frac{Y}{1 - \sigma_P} \quad (5.16)$$

Os módulos de elasticidade estão listados na Tabela 5.4. A constante de rigidez C_{11} aumenta de 337,39 GPa para $x = 0,0$ até 344,73 GPa para $x = 0,5$, e diminui para 341,04 GPa para $x = 0,9$. Os valores de C_{12} aumentam de 136,79 GPa para 139,35 GPa entre $x = 0,0$ e $x = 0,1$, e diminuem para valores superiores de Ti^{4+} .

Tabela 5.4: Posição das bandas vibracionais, constante de força para os sítios octaédricos e tetraédricos, temperatura de Debye e parâmetros elásticos do sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,9$

Parametros	Amostra					
	BaM	BaMTi01	BaMTi03	BaMTi05	BaMTi07	BaMTi09
ν_1 (cm ⁻¹)	598,33	604,18	610,38	618,09	605,80	619,06
ν_2 (cm ⁻¹)	433,44	438,26	434,40	432,95	436,81	433,44
$\mu \times 10^{-26}$ (kg)	2,065	2,058	2,043	2,028	2,013	1,998
K_{CT} (N/m)	260,67	264,84	268,36	273,19	269,19	270,06
K_{CO} (N/m)	136,79	139,35	135,92	134,45	135,04	132,39
θ_D (K)	740,39	748,05	749,73	754,23	755,35	755,27
C_{11} (GPa)	337,39	342,12	342,80	344,73	342,69	341,04
C_{12} (GPa)	169,36	146,91	124,11	104,37	124,32	146,16
B (GPa)	168,81	163,24	155,41	149,70	155,67	162,40
Y (GPa)	166,62	170,00	173,38	176,76	173,38	170,01
G (GPa)	112,58	106,10	98,38	92,24	98,55	105,56

O módulo de Young (que varia de 166,62 a 176,76 GPa para $x = 0,0$ a $x = 0,5$, e de 173,38 a 170,01 GPa para $x = 0,7$ a $x = 0,9$) apresenta um comportamento semelhante ao de C_{11} .

O módulo de compressibilidade (*bulk modulus*) (de 168,81 a 149,70 GPa para $x = 0,0$ a $x = 0,5$ e de 155,67 a 162,40 GPa para $x = 0,7$ a $x = 0,9$) e o módulo de rigidez (*shear modulus*) (de 112,58 a 92,24 GPa para $x = 0,0$ a $x = 0,5$, e de 98,55 a 105,56 GPa para $x = 0,7$ a $x = 0,9$) apresentam um comportamento semelhante ao de C_{12} . Kumar et al. [60] investigaram as propriedades elásticas da hexaferrita de estrôncio dopada com cério ($\text{SrFe}_{12-x}\text{Ce}_x\text{O}_{19}$, $0,0 \leq x \leq 0,60$), sintetizada pelo método sol-gel com precursor citrato e combustão autocatalítica, a 850°C. As propriedades elásticas observadas são semelhantes às previstas para o sistema $\text{SrFe}_{12-x}\text{Ce}_x\text{O}_{19}$, embora com diferenças no comportamento.

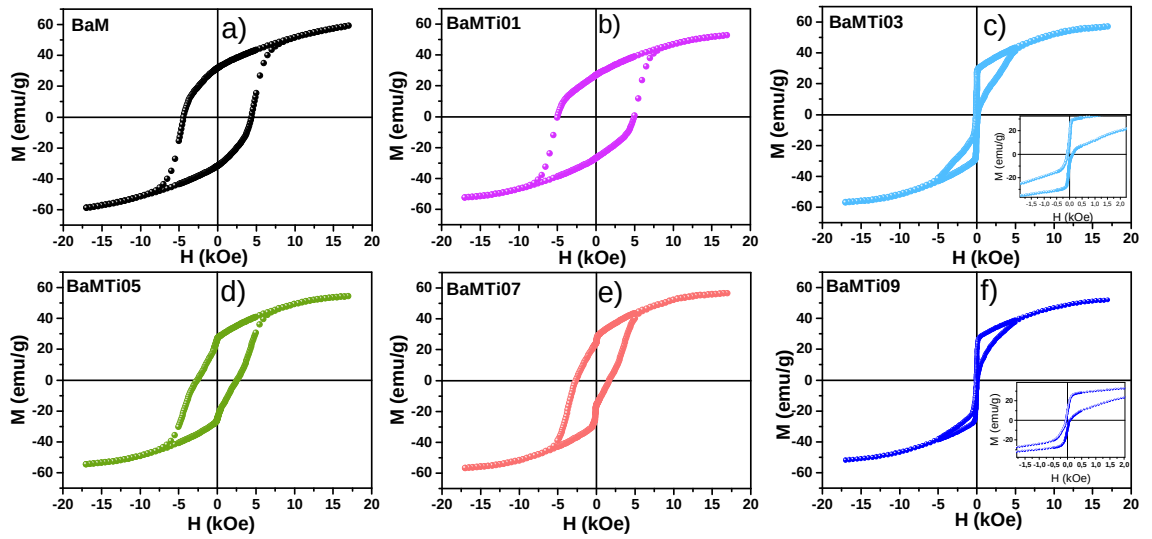
5.4 Propriedades magnéticas

A Figura 5.9 apresenta as curvas de histerese magnética (M vs H) das amostras em pó de $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,9$, obtidas à temperatura ambiente. Todas as amostras exibem laços de histerese característicos, confirmando a natureza ferrimagnética da hexaferrita. Observa-se que a saturação não é plenamente atingida, mesmo sob a aplicação de campos magnéticos de até 17 kOe, comportamento típico de materiais com forte anisotropia magnetocristalina.

Com o aumento do teor de Ti^{4+} , observa-se uma redução progressiva tanto na magnetização de saturação (M_s) quanto no campo coercivo (H_c), indicando um enfraquecimento das interações magnéticas. Esse comportamento é atribuído às modificações estruturais e magnéticas resultantes da substituição parcial de Fe^{3+} , que contribuem para a magnetização da estrutura, por íons Ti^{4+} , que não possuem momento magnético. Por outro lado, diferentes características são evidenciadas nos laços de histerese ao longo da série de amostras. A histerese mais larga, com maior área do laço e, conseqüentemente, maior energia magnética dissipada, é observada nas amostras BaM e BaMTi01. Em contraste, as amostras BaMTi05 e BaMTi07 apresentam uma queda acentuada na curva próxima ao ponto onde a magnetização remanescente ($H = 0$) é atingida. Já as amostras BaMTi03 e BaMTi09 exibem a menor área do laço de histerese e uma queda mais acentuada e prolongada em torno do ponto M_r ($H = 0$). As janelas ampliadas nos painéis (c) e (f) evidenciam um comportamento distinto da coercividade H_c , não observado de forma tão pronunciada nas demais amostras da série. Este comportamento, conhecido como “cintura de vespa” (*wasp-waisted behavior*), ao redor de $H = 0$, também foi reportado em nanopartículas de ferrita de cobalto (CoFe_2O_4), onde foi atribuído à reorientação de spin em baixas temperaturas, associada à inclinação dos spins na superfície das nanopartículas [61].

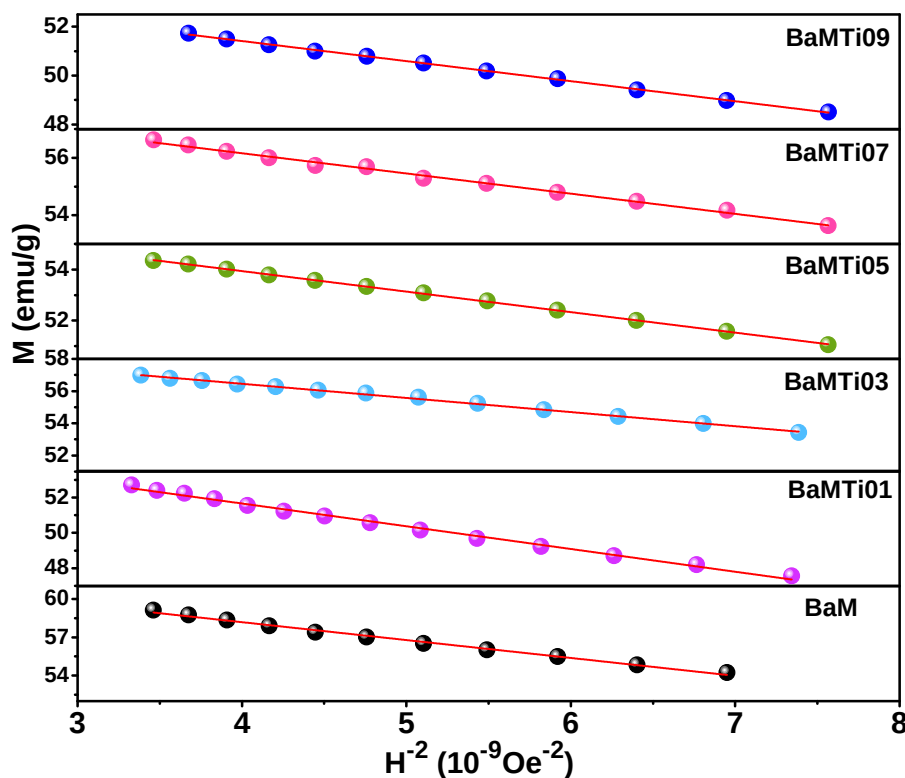
O comportamento de cintura de vespa pode ser explicado pela presença de dois conjuntos de partículas com diferentes anisotropias, um fenômeno já relatado para nanopartículas de ferrita de cobalto [131]. Gholizadeh e Banihashemi também observaram um comportamento semelhante na hexaferrita $\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{12-y}\text{Sm}_y\text{O}_{19}$ [132]. A coexistência de partículas com diferentes anisotropias e a presença simultânea de grãos monodomínio e multidomínio podem ser responsáveis por esse efeito [132, 133].

Figura 5.9: Curvas de histerese da hexaferrita de bário dopada com titânio, $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0, 0 \leq x \leq 0,9$. As partes (a) a (f) correspondem às amostras BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05, BaMTi07 e BaMTi09, respectivamente. Os insetos mostram detalhes nas regiões de histerese.



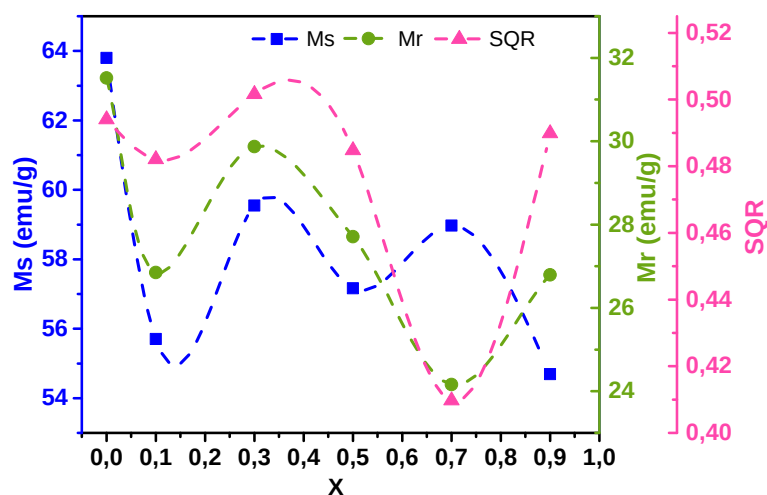
Como a M_s não foi atingida experimentalmente, mesmo sob a aplicação de campos magnéticos de até 17 kOe, recorreu-se à utilização da LAS para a determinação de parâmetros magnéticos relevantes por meio da Equação 4.2. Para isso, ajustou-se uma linha reta aos dados experimentais, na qual a inclinação corresponde ao termo B_M , e o intercepto fornece o valor extrapolado da M_s . A partir desse ajuste, os parâmetros K_{eff} , H_a e n_B foram calculados com base nas Equações 4.4, 4.5 e 4.6. Além disso, os valores de magnetização remanescente M_r e H_c foram determinados a partir dos respectivos interceptos com os eixos M e H na Figura 5.10.

Figura 5.10: M versus $1/H_2$ para $\text{BaFe}_{12-2x}(\text{TiCo})_x\text{O}_{19}$ com $x = 0,0; 0,3; 0,5; 0,7$ e $0,9$. A linha sólida mostra o ajuste linear de acordo com lei de aproximação de Saturação (LAS)).



A Figura 5.11 ilustra a dependência das propriedades magnéticas em relação à concentração de Ti^{4+} à temperatura ambiente. A magnetização de saturação (M_s) e a magnetização remanescente (M_r) exibiram variações não monótonas com o aumento da concentração de Ti^{4+} . Os valores de M_s oscilaram entre 63,8 emu/g e 54,69 emu/g, enquanto os valores de M_r variaram entre 31,52 emu/g e 9,35 emu/g.

Figura 5.11: Variação da magnetização de saturação, da magnetização remanescente e da razão M_r/M_s .

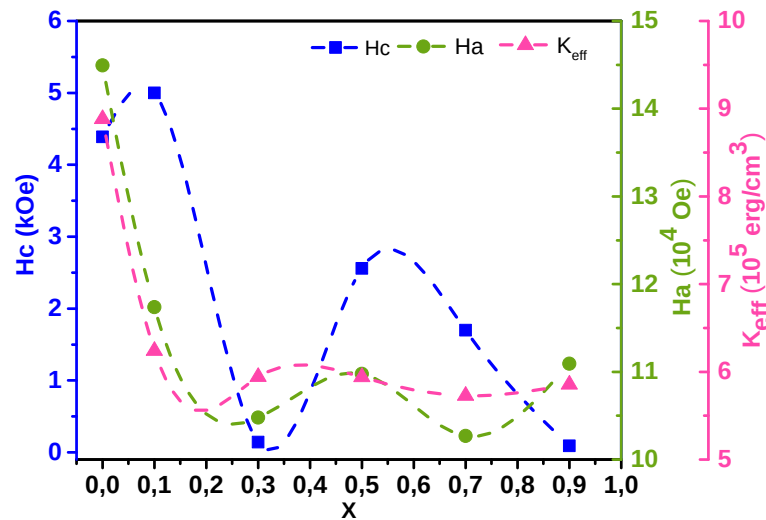


Esses valores são inferiores aos relatados para sistemas similares sintetizados pelo

método do estado sólido [9, 22, 23, 25–27, 29–35, 134], o que pode ser atribuído às diferenças nos mecanismos de crescimento de grãos, na microestrutura e na distribuição dos íons substituintes, fatores diretamente influenciados pelo método de coprecipitação utilizado na síntese. Além disso, a substituição dos íons Ti^{4+} nos sítios originalmente ocupados por Fe^{3+} reduz a interação de supertroca entre os íons de ferro, o que justifica a diminuição observada na magnetização com o aumento da concentração de Ti^{4+} . Nas amostras obtidas pelo método de coprecipitação, o tamanho reduzido das nanopartículas exerce uma influência adicional sobre as propriedades magnéticas, em virtude da maior proporção de átomos na superfície e da consequente redução do volume efetivo dos domínios magnéticos.

O parâmetro $SQR \leq 0,5$ foi observado para todas as amostras; no entanto, para as amostras BaMTi03 e BaMTi09, os valores foram consideravelmente baixos, e os laços de histerese exibiram maior variação na região próxima a $H = 0$. O H_c apresentou um comportamento não monótono, aumentando da amostra BaM para a BaMTi01, reduzindo abruptamente para a BaMTi03, aumentando novamente para a BaMTi05 e, posteriormente, diminuindo para as amostras BaMTi07 e BaMTi09, sendo o menor valor de H_c observado na amostra BaMTi09, ver Figura 5.12. Esse comportamento não linear do H_c , aliado aos baixos valores de SQR em determinadas composições, sugere que algumas amostras apresentam características de ferrimagnéticos duros, enquanto as amostras BaMTi03 e BaMTi09 demonstram um caráter ferrimagnético macio, possivelmente associado a alterações na anisotropia magnética e na interação entre domínios magnéticos induzidas pela dopagem com Ti^{4+} .

Figura 5.12: Variação do campo coercivo, do campo magnético anisotrópico e da constante efetiva de anisotropia magnetocristalina.



Sabe-se que H_c é principalmente influenciado pelo campo de anisotropia (H_a) e pelo tamanho do grão [26]. Quanto menor for H_c , maior será o tamanho da partícula. Por outro lado, H_c é proporcional a H_a . De acordo com a equação 4.5, observa-se que H_a é proporcional à constante efetiva de anisotropia magnetocristalina (K_{eff}) e inversamente

proporcional a M_s [26]. Conforme a contribuição das diferentes posições da rede cristalina para K_{eff} , a posição 2b exerce o maior efeito. Portanto, quanto maior for a dopagem, maior será o impacto sobre H_c .

Quando a influência de K_{eff} é predominante, o tamanho do grão se altera e a variação de M_s torna-se menos significativa. Duas razões explicam a queda acentuada de H_c nas amostras BaMTi03 e BaMTi09. A primeira está relacionada às imagens de MEV dessas amostras, que mostram que o tamanho das partículas é maior em comparação com as demais composições, levando a uma redução de H_c . A segunda razão está no aumento da dopagem com Ti^{4+} e na posição ocupada pelo dopante, que influenciam fortemente K_{eff} , causando também uma mudança significativa em H_c .

No entanto, ao comparar com a amostra BaMT01, a variação de M_s nas amostras BaMTi03 e BaMTi09 é menor. Contudo, o efeito de M_s sobre H_c pode ser desprezado, visto que a variação de H_c depende principalmente do tamanho das partículas e de K_{eff} [26]. Foram observadas variações não monótonas no comportamento de n_B , uma vez que n_B é diretamente proporcional a M_s .

A Tabela 5.5 reúne parâmetros fundamentais para a caracterização magnética das amostras, abrangendo propriedades relacionadas à intensidade magnética, estabilidade, coercividade e anisotropia. Esses parâmetros permitem uma análise abrangente dos efeitos da dopagem com Ti^{4+} sobre o comportamento magnético e as interações internas do material.

Tabela 5.5: Parâmetros magnéticos das amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,9$.

Samples	M_s (emu/g)	M_r (emu/g)	SQR	H_c (kOe)	$K_{\text{eff}} \times 10^6$ (emu/cm ³)	$H_a \times 10^4$ (Oe)	nB
BaM	63,8±0,2	31,52	0,494	4,388	8,88	14,49	12,13
BaMTi01	55,7±0,1	26,85	0,482	4,999	6,24	11,74	10,58
BaMTi03	59,55±0,05	9,51	0,159	0,143	5,94	10,48	11,29
BaMTi05	57,16±0,02	26,71	0,467	2,559	5,73	10,98	10,82
BaMTi07	58,97±0,08	24,16	0,410	1,698	5,73	10,27	11,15
BaMTi09	54,69±0,04	9,35	0,171	0,090	5,85	11,09	10,33

5.5 Propriedades elétricas

A Figura 5.13 apresenta a dependência da impedância real e imaginária em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, para $0,0 \leq x \leq 0,7$, na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, em temperatura ambiente. Todas as amostras exibem valores constantes de Z' nas baixas frequências, Figura 5.13 a), caracterizando um platô independente da frequência. Em altas frequências, observa-se também um platô, associado

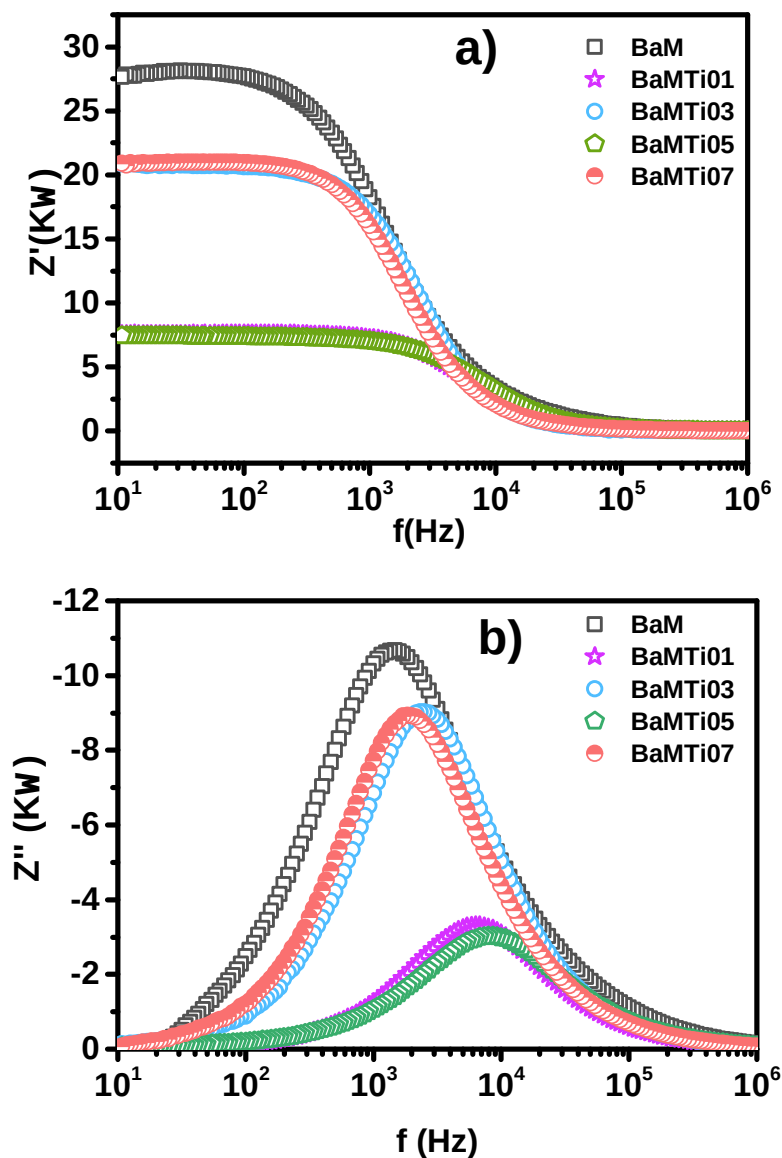
a valores significativamente reduzidos de Z' . Entre ambas as regiões se observa uma zona dispersiva, onde os valores de Z' diminuem com o incremento da frequência. Este comportamento descreve um processo de relaxação que pode estar associado com um processo condutivo. O platô nas baixas frequências, representa a impedância estática (Z_0), e o platô em altas frequências, representa a impedância em frequência altas, Z_∞ . Os maiores valores de (Z_0) correspondem à amostra BaM. O valor de Z_0 diminui para as amostras dopadas com íon de Ti^{4+} . O maior valor de Z_0 correspondeu para a amostra com composição $x = 0,3$ e $x = 0,7$, as quais apresentaram valores de Z' muito similares. As amostras com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ apresentaram os menores valores de Z_0 . Como se pode observar, não existe uma variação monótona de Z_0 com o incremento do dopante, indicando que outros fatores influenciam o comportamento resistivo das cerâmicas sob estudo. Os valores de Z_∞ se misturam para todas as composições.

A Figura 5.13 b) mostra o comportamento da parte imaginária da impedância (Z'') em função da frequência, na faixa de 10 Hz a 1 MHz, para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, com diferentes concentrações de dopante ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$). Em todas as amostras, observam-se picos de relaxação associados à condução elétrica. Esses picos são atribuídos ao mecanismo de saltos (*hopping*) dos portadores de carga, resultando em um aumento da condutividade do material. [79,135,136]. O valor de Z'' cresce até atingir um máximo (Z''_{max}) em uma frequência característica (f_{max}), decaindo em seguida com o aumento da frequência. Nota-se que a posição dos picos de relaxação, f_{max} , se desloca para frequências mais altas para as amostras dopadas com íons Ti^{4+} . Apesar de que este deslocamento não é monótono, pode-se inferir que existe a influência do dopante sobre este processo de relaxação. Além disso, a assimetria e a largura dos picos confirmam um comportamento de relaxação do tipo não-Debye [135]. A cerâmica BaM mostrou os maiores valores de Z' e Z'' de todo o sistema, sendo esta cerâmica a de maior resistividade e perdas elétricas. Das amostras dopadas, a cerâmica BaMTi07 apresentou a maior largura do pico e o maior valor de Z''_{max} . As cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05 apresentaram as menores perdas de impedância, o que indica uma redução da componente resistiva do material. Esse comportamento está associado à menor resistividade elétrica, pois valores reduzidos de Z' refletem menor oposição ao movimento dos portadores de carga. Dessa forma, observa-se uma maior contribuição dos mecanismos de condução por *hopping* e da polarização interfacial nessas amostras, favorecendo o transporte de cargas.

Para as cerâmicas dopadas com Ti^{4+} , o valor de Z''_{max} segue a mesma tendência de Z_0 . A frequência f_{max} não apresenta um comportamento monótono, diminuindo de BaMTi01 a BaMTi03, aumentando para BaMTi05 e diminuindo novamente para BaMTi07. O menor valor de f_{max} foi obtido para a amostra BaMTi07, indicando que o tempo de relaxação do movimento dos portadores de carga é maior nessa composição. Esse tempo de relaxação caracteriza o processo de relaxação e permite conhecer como ocorre o transporte

elétrico dos portadores de carga. No capítulo 6, apresenta-se a determinação desses parâmetros de relaxação a partir da curva de impedância na faixa de temperatura de 303 K (temperatura ambiente) a 423 K.

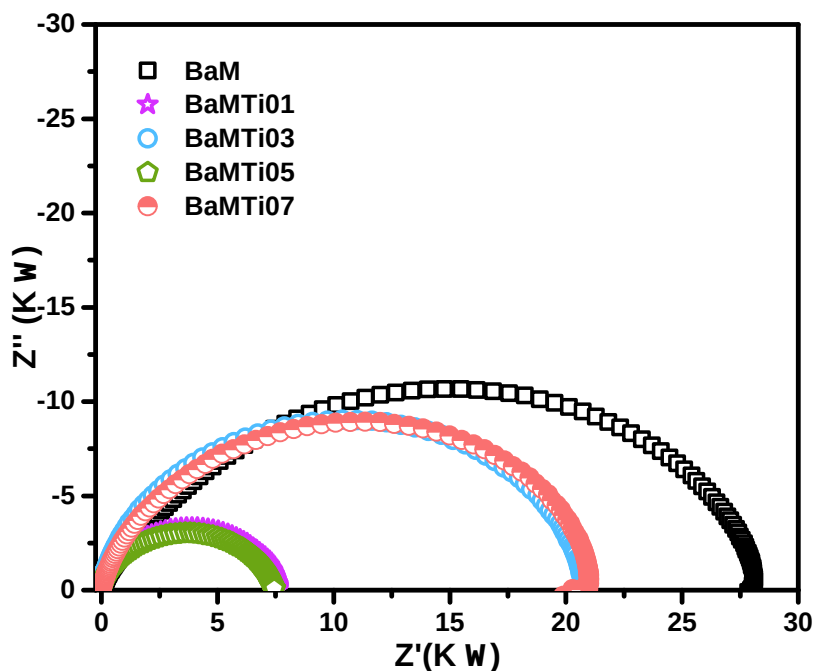
Figura 5.13: Variação da impedância complexa para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,9$ à temperatura ambiente: (a) Impedância real (Z') versus frequência (f); (b) Impedância imaginária (Z'') versus frequência (f)



O plano da impedância complexa foi plotado com o objetivo de investigar a contribuição elétrica dos grãos e contornos de grão, bem como compreender o mecanismo de condução no sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. A Figura 5.14 apresenta o diagrama de Nyquist, ou gráfico de Z'' em função de Z' , para amostras com diferentes concentrações de dopante ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$), medido na faixa de 10 Hz a 1 MHz, à temperatura ambiente. Os gráficos de Nyquist de todas as amostras são caracterizados pela presença de arcos

semicirculares deprimidos, com seus centros localizados abaixo do eixo real, comportamento que evidencia um desvio do modelo clássico de relaxação de Debye. Tal comportamento não-Debye pode ter origem em diversos fatores, incluindo distribuição no tamanho dos grãos, contornos de grão, presença de defeitos atômicos e efeitos de tensões e deformações na rede cristalina [137]. Observa-se ainda que a amostra não dopada (BaM) exibe um arco mais alongado e maior resistência, enquanto as amostras dopadas com Ti^{4+} apresentam arcos semicirculares mais definidos e com menor extensão, indicando redução da resistência elétrica global do material e modificação na resposta elétrica em função da dopagem. Este comportamento sugere uma transição para um regime de condução mais facilitado nas amostras com maior teor de dopante.

Figura 5.14: Variação da impedância imaginária (Z'') em função da impedância real (Z') do sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ à temperatura ambiente na faixa de 10 Hz a 1 MHz.



Para a amostra BaM, observa-se um semicírculo deformado, o que indica a possível sobreposição de dois ou mais processos no diagrama de Nyquist. Para as amostras dopadas se verifica uma redução nos diâmetros dos semicírculos, o que indica uma diminuição da resistência da matriz cerâmica (*bulk*). As amostras com $x = 0,1$ e $x = 0,5$ apresentam os menores diâmetros e, portanto, as menores resistências. Por outro lado, a amostra com $x = 0,7$ mostra o maior diâmetro entre as composições dopadas, sugerindo um aumento da resistência elétrica para esta concentração de dopante.

O comportamento elétrico da cerâmica pode ser modelado por um circuito equivalente ideal, composto por resistência (R), capacitância (C) e elementos de fase constante (CPE) dispostos em paralelo, os quais representam as contribuições dos grãos, dos contor-

nos de grão e da interface eletrodo-amostra. As respostas das cerâmicas sob estudo foram modeladas pela combinação em série de dois circuitos, cada um formado pela combinação em paralelo dos elementos R_g - CPE_g e R_{fg} e CPE_{fg} , correspondendo com as respostas dos grãos e seus contornos. O elemento de fase constante, CPE , é caracterizado pelos parâmetros Q (pseudo-capacitância) e n (fator de dispersão). Quando $n = 0$ o CPE apresenta um comportamento de uma resistência ideal e quando $n = 1$, o comportamento de uma capacitância ideal. Valores de $0 \leq n \leq 1$ descrevem o desvio do modelo ideal de Debye.

Os valores dos parâmetros do circuito equivalente são apresentados na Tabela 5.6 para todas as composições. A cerâmica $BaFe_{12}O_{19}$ apresentou os maiores valores de resistência nos grãos e de seus contornos. O valor de resistência do bulk (soma de R_g e R_{fg} é próxima 28 k Ω , o qual corresponde com o valor de resistência visto como diâmetro do semicírculo. Isto corrobora que o circuito equivalente usado foi adequado. Além disso, os erros relativos dos parâmetros circuitais ajustados estão embaixo do 5%. A cerâmica BaMTi03 e BaMTi07 apresentaram os maiores valores de resistências de grãos e contornos de grãos das amostras dopadas. Os valores de resistências menores do bulk foram encontrados nas cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05. Em todos os casos, a resistência do bulk ficou muito próxima à resistência dada pelo diâmetro dos semicírculos. Também é observado que os valores de resistência dos contornos de grão (R_{fg}) são maiores do que os valores da resistência dos grãos (R_g) para todas as cerâmicas, conforme indicado na Tabela 5.6. Isso confirma o cumprimento da teoria de Koop para a hexaferrita de bário dopada com Ti^{4+} [74]. Fronteiras mais resistivas que os grãos.

Os valores de n não tem uma variação monótona com o incremento da composição de Ti^{4+} , eles apresentam um comportamento mais capacitivo que resistivo e indicam um afastamento do comportamento ideal de Debye. Em todos os casos, os valores de n correspondentes às fronteiras são ligeiramente maiores que as dos grãos. Os valores de Q_g são maiores que os de Q_{fg} , indicando a maior capacitância dos grãos.

Tabela 5.6: Parâmetros do circuito equivalente para os grãos (R_g, Q_g, n_g) e para os contornos de grão (R_{gb}, Q_{gb}, n_{gb}) do sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, à temperatura ambiente na faixa de 10 Hz a 1 MHz.

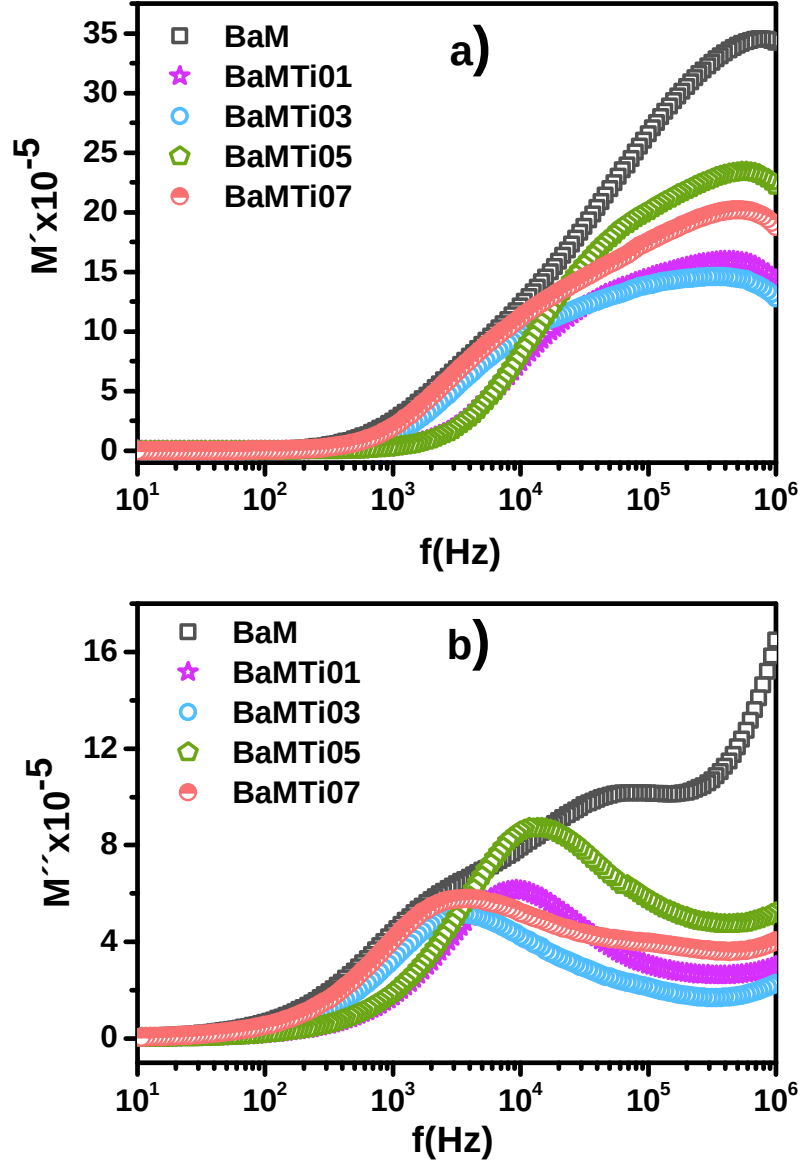
Parâmetro	BaM	BaMTi01	BaMTi03	BaMTi05	BaMTi07
R_g (k Ω)	4,28 $\pm$ 0,02	0,476 $\pm$ 0,003	1,62 $\pm$ 0,06	0,598 $\pm$ 0,002	2,56 $\pm$ 0,02
$Q_g \times 10^{-8}$ (F)	4,79 $\pm$ 0,04	3,66 $\pm$ 0,05	1,62 $\pm$ 0,03	1,49 $\pm$ 0,03	4,69 $\pm$ 0,03
n_g	0,79 $\pm$ 0,05	0,90 $\pm$ 0,06	0,79 $\pm$ 0,05	0,82 $\pm$ 0,04	0,84 $\pm$ 0,04
R_{fg} (k Ω)	23,88 $\pm$ 0,07	7,13 $\pm$ 0,08	20,63 $\pm$ 0,02	6,81 $\pm$ 0,02	18,51 $\pm$ 0,08
$Q_{fg} \times 10^{-9}$ (F)	1,39 $\pm$ 0,07	9,13 $\pm$ 0,03	6,58 $\pm$ 0,02	1,10 $\pm$ 0,03	7,99 $\pm$ 0,03
n_{fg}	0,89 $\pm$ 0,06	0,91 $\pm$ 0,06	0,92 $\pm$ 0,05	0,88 $\pm$ 0,01	0,94 $\pm$ 0,06

A Figura 5.15 apresenta as curvas do módulo elétrico real (M') e imaginário (M'') em função da frequência, para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com concentrações de dopante $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$, em temperatura ambiente. O comportamento de $M'(f)$, mostrado na Figura 5.15 (a), exibe uma região praticamente independente da frequência abaixo de 1 kHz para todas as cerâmicas, 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. Os maiores valores de M' correspondem à cerâmica BaM, enquanto os menores valores foram observados para a amostra BaMTi03 na região de dispersão, indicando que essa magnitude depende da composição de Ti^{4+} e dos fatores mencionados anteriormente na temperatura ambiente.

A Figura 5.15 (b) apresenta a dependência de M'' com a frequência, destacando picos bem definidos para todas as cerâmicas dopadas. A posição desses picos varia de forma não monotônica com a concentração do dopante, refletindo a complexidade dos processos de relaxação elétrica e sua dependência das modificações estruturais induzidas pela dopagem. A presença de picos de M'' confirma o caráter dispersivo dos processos de relaxação, evidenciando a natureza não ideal da resposta elétrica do material. Na cerâmica BaM, os picos de relaxação não se encontram bem definidos, não entanto, a aparição de dois possíveis picos indicam a sobreposição de dois ou mais processos de relaxação, os quais podem estar relacionados com relaxação interfacial e relaxação associada ao mecanismo de *hopping* eletrônico, à temperatura ambiente.

Por outro lado, os picos apresentam uma natureza assimétrica em relação ao máximo, característica associada a processos de relaxação não ideais. A amostra BaM exibe o pico mais largo, o qual está de acordo com a possível superposição de mais de um processo de relaxação. Entre as amostras dopadas com Ti^{4+} , a cerâmica BaMTi07 apresenta o pico de relaxação mais largo. Em contraste, picos de relaxação mais estreitos são observados nas cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05. No caso da hexaferrita dopada com íon Ti^{4+} , espera-se que a quantidade de íons Fe^{2+} aumente com o aumento do teor de Ti^{4+} . Consequentemente, os valores de M''_{max} também devem aumentar devido ao maior número de portadores de carga, resultando em um pico de relaxação mais pronunciado. O pico mais estreito sugere um processo de relaxação mais localizado, dominado pelo aumento na disponibilidade de portadores de carga. No entanto, os resultados não mostram este comportamento, portanto, os outros fatores mencionados anteriormente, também induzem mudanças nas propriedades elétricas destas cerâmicas.

Figura 5.15: Variação do modulo da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ à temperatura ambiente: (a) Modulo real (M') versus frequência (f); (b) Modulo imaginária (M'') versus frequência (f)



A mudança de $f_{\max}$ não apresenta um comportamento monótono com o aumento da concentração de dopante nas cerâmicas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. A cerâmica BaMTi05 exibe o maior valor de $f_{\max}$, enquanto as amostras BaM e BaMTi07 apresentam os menores valores. Este comportamento está relacionado à influência da distribuição e da mobilidade dos portadores de carga no processo de relaxação. Na amostra BaMTi05, a dopagem otimizada com Ti^{4+} possivelmente favorece o mecanismo de *hopping* dos portadores, promovendo um aumento de $f_{\max}$. Por outro lado, nas amostras BaM e BaMTi07, a menor concentração efetiva ou uma distribuição menos eficiente dos portadores de carga reduz a dinâmica de relaxação, resultando em valores inferiores de $f_{\max}$.

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 [137]. Os defeitos estruturais e camadas interfaciais entre os grãos causam esse confinamento dos portadores de carga nos poços de potencial [137].

O mecanismo de *hopping* na ferrita ocorre por saltos sucessivos de elétrons entre os sítios vizinhos mais próximos Fe^{3+} e Fe^{2+} [77, 79], ou através de um efeito de ponte envolvendo vacâncias de oxigênio e íons Fe^{3+} , conforme a reação:

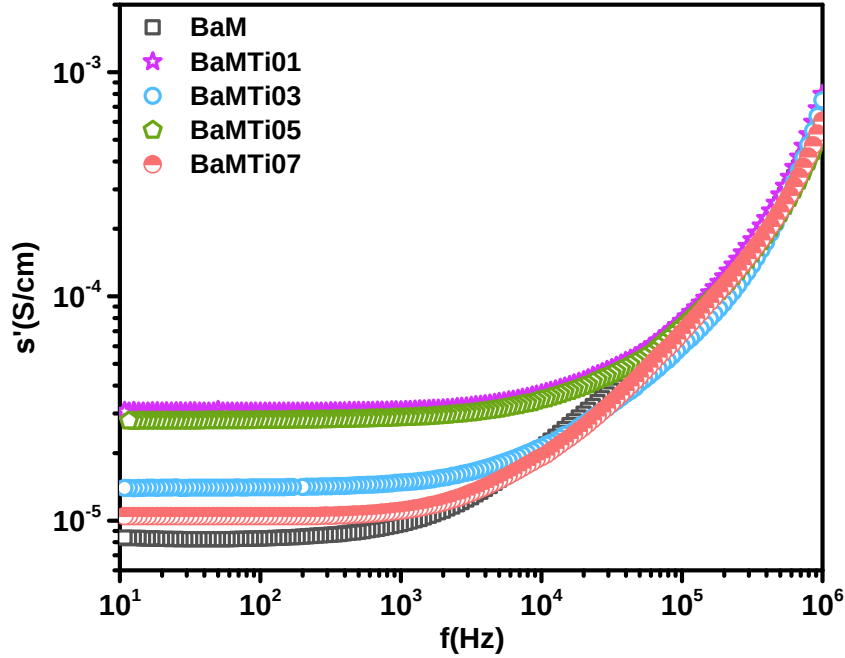


Esse processo reduz a barreira de energia para o mecanismo de *hopping* eletrônico entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} [79]. À temperatura ambiente, a contribuição da condução iônica é enfraquecida ou desprezível, tornando o *hopping* eletrônico entre Fe^{3+} e Fe^{2+} o mecanismo de condução dominante [127]. Esse comportamento explica por que as amostras BaMTi01 e BaMTi05 apresentaram menores perdas de impedância e, conseqüentemente, menor resistividade, já que o transporte eletrônico facilitado pelo *hopping* contribui para a condução elétrica efetiva nessas composições.

O alargamento do pico de relaxação pode indicar a presença de múltiplos processos de relaxação [137]. A equação de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) é uma função de relaxação usada para estudar processos de relaxação no domínio do tempo. Essa equação foi expressa no domínio da frequência por meio de algumas aproximações [138, 139]. No capítulo 6 são apresentados os ajustes com esta função KWW para todas as composições com íon Ti^{4+} e uma interpretação do transporte elétrico foi realizado através do modelo KWW.

A Figura 5.16 apresenta a variação da parte real da condutividade AC (σ') em função da frequência, para diferentes concentrações do dopante ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$) a temperatura ambiente. Observa-se que, para todas as amostras, $\sigma'(f)$ exibe um comportamento típico de materiais dielétricos dispersivos: uma região de baixa condutividade, que independe da frequência, na região das baixas frequências, seguida por um aumento brusco da condutividade com o aumento da frequência. A condutividade na zona de baixa frequência é denominada condutividade de corrente contínua σ_{DC} . As amostras dopadas com Ti^{4+} apresentam σ_{DC} superiores em comparação à amostra BaM, sendo que as cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05 exibem os maiores valores de σ_{DC} . A dependência de $\sigma'(f)$ permite correlacionar a resposta elétrica do material com as características microestruturais e com os resultados obtidos a partir das funções de impedância e de módulo elétrico.

Figura 5.16: Dependência da condutividade AC (σ_{AC}) em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0, 0 \leq x \leq 0,7$, na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz, à temperatura ambiente.



A frequência onde começa o crescimento brusco da condutividade é denominada como frequência de *hopping*, f_H . Esta frequência apresenta valores inferiores para as cerâmicas BaM e BaMTi07, as quais tem as menores (σ_{DC}). Para as cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05, tem-se os maiores valores de f_H . A variação na condutividade pode ser explicada da seguinte forma: a quantidade de íons Fe^{2+} aumenta com a dopagem de Ti^{4+} , resultando em um maior número de portadores de carga. Quando um campo elétrico é aplicado, esses portadores de carga saltam entre sítios vizinhos seguindo a orientação do campo elétrico. Estes saltos chamados de bem sucedido, ocorrem a distâncias longas, o que leva ao aumento da condutividade DC. A região de hopping, também deve aumentar com a concentração dos íons Ti^{4+} , mas a misturas das curvas na região de altas frequência indica que é um processo com um único mecanismo de transporte de carga que é pouco afetado pelo incremento da concentração dos dopantes na temperatura ambiente. En quanto à f_H , observando as figuras de forma individual, tem-se que os menores valores adjudicados a BaM, BaMTi03 e BaMTi07, em realidade, deve-se a aparição de um processo nas frequências intermediarias, melhor percebido no comportamento do módulo elétrico da cerâmica BaM. Portanto, o processo de hopping eletrônico destas cerâmicas deve começar próximo as cerâmicas de mais altas f_H .

Os parâmetros σ_{DC} , s e A podem ser determinados a partir do ajuste da dependência de $\sigma(f)$ utilizando a Lei Universal de Jonscher. Um estudo aprofundado sobre a aplicação

desta lei empírica dos materiais dielétricos será realizado no capítulo 6, a partir da análise na faixa de temperatura de 303 K (temperatura ambiente) a 423 K. Este estudo permitirá quantificar as contribuições de condução DC e AC para cada amostra e analisar o efeito da dopagem com Ti^{4+} sobre os mecanismos de transporte de carga no sistema. Os valores obtidos de σ_{DC} , A e s fornecem informações detalhadas sobre a mobilidade dos portadores de carga, o grau de dispersão dos processos de relaxação e a eficiência do mecanismo de *hopping* em cada composição.

A comparação do comportamento dos picos de relaxação de Z'' e M'' e as diferentes regiões de condutividades permitem determinar se a mobilidade dos portadores de carga dominante ocorre em longo ou curto alcance nas diferentes faixas de frequência a temperatura ambiente [140]. A Figura 5.17 apresenta a dependência da impedância imaginária (Z''), do módulo elétrico imaginário (M'') e da condutividade AC (σ) em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, à temperatura ambiente. As figuras (a)-(e) correspondem, respectivamente, às amostras BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07. Observa-se que, para todas as amostras, Z'' (curvas azuis) exibe um comportamento típico de relaxação, com um máximo associado ao processo de transporte de carga dominante. Os picos de M'' (curvas rosa) estão bem definidos e localizados em frequências distintas para cada composição, refletindo os diferentes tempos característicos de relaxação elétrica. A condutividade AC (σ , curvas verdes) mostra uma região praticamente constante em baixas frequências, correspondente à condutividade DC, seguida de um aumento gradual com a frequência, caracterizando a resposta dispersiva do material.

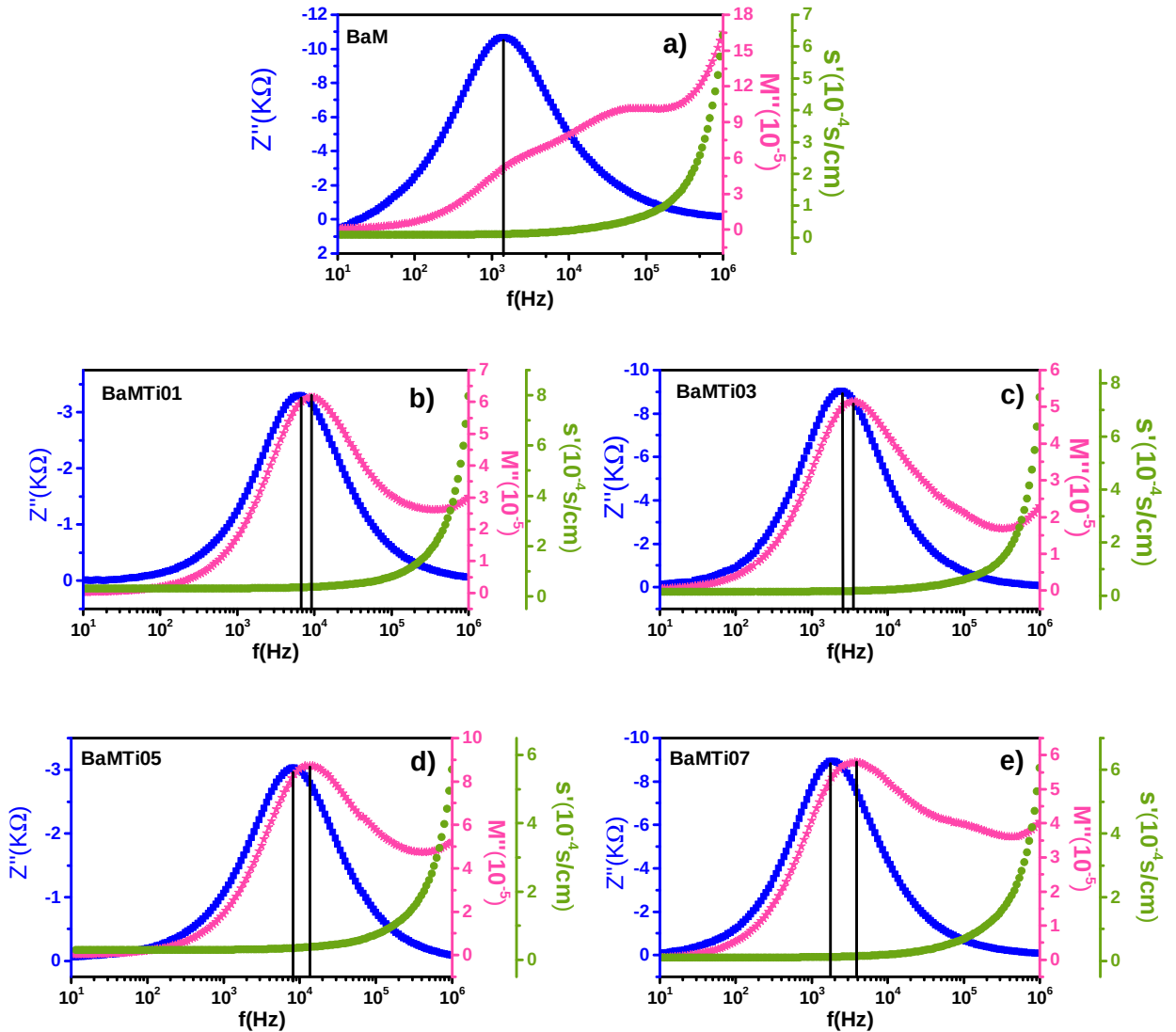
A posição e a largura dos picos de Z'' e M'' , bem como o comportamento de $\sigma(f)$, variam com a concentração de Ti^{4+} , evidenciando a influência da dopagem sobre os mecanismos de condução e relaxação do sistema. A análise conjunta de Z'' e M'' . Para todas as cerâmicas estudadas, Figura 5.17 (a)-(e), observou-se uma diferença entre as frequências dos picos de Z'' e M'' , indicando que a mobilidade dominante dos portadores de carga é de curto alcance.

A amostra BaM apresenta um único pico bem definido na impedância imaginária (Z'') em torno de 10^3 Hz, caracterizando um processo de relaxação principal, associado à contribuição do movimento de carga espacial (polarização interfacial). A curva do módulo elétrico imaginário (M'') apresenta crescimento contínuo na região do pico, enquanto a condutividade elétrica real (σ') está dominada pela σ_{DC} . Em frequências próximas a 10^5 Hz, observa-se um incremento da condutividade alternada (σ_{AC}), ou seja, o início do processo de *hopping*, o qual se manifesta no módulo elétrico por meio da tendência à formação de um pico. Esta característica sugere que os picos em Z'' estão relacionados com um processo de movimento de carga espacial (polarização interfacial) dominante em baixas frequências e que o processo de hopping de portadores de carga se manifesta a

frequência próxima a 10^5 Hz.

A cerâmica dopadas são observadas características bem similares. Um pico em Z'' e em M'' bem definidos, estreitos e próximos entre si, localizados em torno de 10^4 Hz. Essa proximidade indica uma forte contribuição do movimento de portadores de carga a longa distância. Também se percebe um incremento da condutividade (região do hopping) e um aumento do módulo elétrico próximo a 10^5 Hz, indicando que nessa região de frequência é dominante um processo de condução por hopping de portadores de carga à temperatura ambiente.

Figura 5.17: a)-e) Dependência da impedância imaginária (Z''), do módulo elétrico imaginário (M'') e da condutividade AC (σ_{AC}) em função da variação da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, à temperatura ambiente



O pico de Z'' apresenta largura moderada, indicando a participação de diferentes processos de relaxação ou distribuição de tempos de relação. A aproximação da f_{max} para os picos de Z'' e M'' indica que o processo de movimento de carga espacial está sobreposto, região direita do pico, com o começo do movimento do hopping, que ainda não

dominante nesta faixa de frequência. Os picos apresentam larguras próximas para todas as composições com Ti^{4+} , o que induz que o processo de condução por carga espacial na região de baixa frequências é dominante na interface grão-fronteiras. Enquanto, o hopping é o processo dominante em altas frequências e ocorre dentro dos grãos.

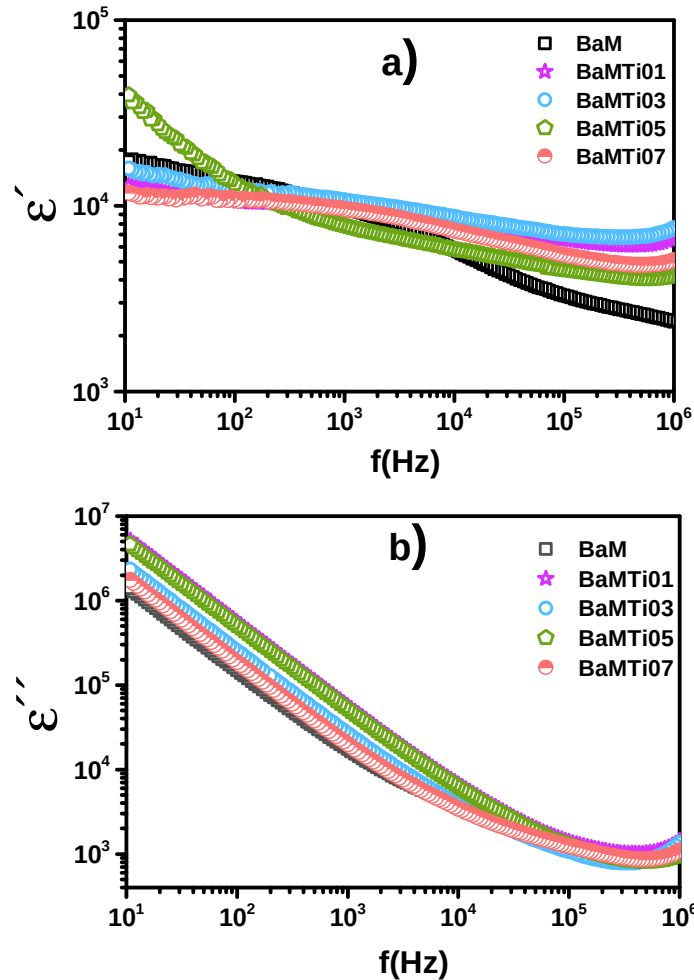
Outro detalhe interessante é que a separação entre os máximos de Z'' e M'' aumenta com o incremento do dopante. Na cerâmica BaMTi07, tem-se a maior diferença entre os picos. Isso sugere uma maior contribuição da polarização interfacial, aumentando a distinção entre os dois processos de relaxação. No entanto, o máximo de M'' parece deslocado para uma frequência menor em comparação com as cerâmicas BaMTi01 e BaMTi05. Isso indica uma forte influência do tamanho do grão nas amostras sinterizadas a 1100°C. Essa variação pode ser explicada considerando que o tamanho das partículas obtidas pela síntese por coprecipitação não é homogêneo, como evidenciado pela morfologia das partículas e pelo tamanho do cristalito. Isso confirma que as interfaces são as regiões dominantes da condução em nanocerâmicas [141], havendo um efeito de co-contribuição entre os grãos e os contornos de grão à temperatura ambiente.

Nas amostras BaMTi03 e BaMTi05, observa-se que o $M''_{\max}$ não ocorre simultaneamente ao início do aumento da condutividade em altas frequências, região tipicamente associada ao processo de *hopping* eletrônico. Essa discrepância pode ser atribuída à presença de outros mecanismos de condução. Essa discrepância pode ser atribuída à presença de outros mecanismos de condução. Por exemplo, a possível redução de Ti^{4+} para Ti^{3+} pode gerar vacâncias de oxigênio [142], criando caminhos de condução adicionais do tipo $Ti^{3+} - V_O - Ti^{4+}$, ou mesmo à formação de bipolarons, conforme reportado por Brahma et al. para hexaferrita de bário dopada com Sb^{3+} [143].

O processo condutivo por movimento de carga espacial nas cerâmicas está relacionado com a aparição de uma polarização interfacial. Para ter certeza da aparição deste processo será necessário estudar o comportamento da permissividade com a frequência. A Figura 5.18 apresenta a variação da permissividade dielétrica real (ϵ') e imaginária (ϵ'') em função da frequência para as cerâmicas $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$, à temperatura ambiente. Na Figura 5.18 (a), observa-se que ϵ' exibe valores elevados em baixas frequências, com uma queda acentuada à medida que a frequência aumenta, comportamento característico de polarização interfacial (Maxwell-Wagner) e orientacional. Esse efeito é mais pronunciado para a amostra BaMTi05, que apresenta o maior valor de ϵ' na faixa de baixa frequência. Na Figura 5.18 (b), o comportamento da parte imaginária (ϵ'') é semelhante, com altos valores em baixas frequências devido à contribuição da condução elétrica e das perdas associadas à migração de portadores de carga. A amostra BaMTi05 juntamente com BaMTi01 apresenta os maiores valores de ϵ'' , sugerindo uma maior densidade de defeitos ou interfaces que contribuem para a dissipação de energia. Para todas as amostras, ϵ' e ϵ'' tendem a se estabilizar em valores baixos nas regiões de altas frequências,

indicando uma redução da polarização efetiva e das perdas dielétricas. Esses resultados refletem com clareza o impacto da dopagem com Ti^{4+} nas propriedades dielétricas do sistema e evidenciam o comportamento dispersivo típico de materiais cerâmicos com múltiplas regiões de resposta.

Figura 5.18: Comportamento da permissividade em função da frequência para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ em temperatura ambiente a) real b) imaginária



A parte real da permissividade (ϵ') diminui rapidamente com a frequência abaixo de 10^3 Hz para todas as cerâmicas, exceto para a amostra BaMTi07, na qual a redução se estende até 10^4 Hz. Em frequências superiores a 10^5 Hz, a constante dielétrica das amostras sinterizadas torna-se praticamente independente da frequência, aproximando-se de um valor constante, conforme mostrado na Figura 5.18. Esse comportamento pode ser compreendido a partir da contribuição de diferentes mecanismos de polarização presentes nos materiais dielétricos. Dentre eles, destacam-se a polarização dipolar (ou de orientação), a polarização de carga espacial (ou interfacial), a polarização iônica e a polarização eletrônica. As polarizações dipolar e de carga espacial são predominantes em baixas frequências, enquanto as polarizações iônica e eletrônica são mais relevantes em altas frequências [137].

Com relação à composição de Ti^{4+} , a constante dielétrica (ϵ') não apresenta um comportamento monótono: os valores diminuem da BaM ($x = 0,0$), aumentam para $x = 0,3$, diminuem novamente em $x = 0,5$ e aumentam para $x = 0,7$, sendo os maiores valores observados para a cerâmica BaMTi03. Já a parte imaginária da permissividade (ϵ'') diminui rapidamente com o aumento da frequência até cerca de 10^3 Hz, estabilizando-se em valores quase constantes em frequências mais elevadas, conforme mostrado na Figura 5.18 b). Esse comportamento acompanha, de forma geral, o da constante dielétrica. No entanto, os valores de ϵ'' são duas ordens de magnitude maiores, refletindo a maior contribuição das perdas dielétricas. Em termos de composição, os valores de ϵ'' aumentam com o teor de íons Ti^{4+} de $x = 0,0$ até $x = 0,5$ e diminuem para $x = 0,7$ na região de baixa frequência. O valor máximo foi obtido para $x = 0,5$, enquanto o mínimo foi observado na hexaferrita pura.

O comportamento da permissividade pode ser explicado pela teoria fenomenológica de Koop [74], que considera a estrutura dielétrica do sistema ferrita como um meio homogêneo do tipo Maxwell-Wagner (MW). De acordo com o modelo de Maxwell-Wagner [79, 144], a estrutura dielétrica da ferrita policristalina é composta por grãos condutores separados por contornos de grão altamente resistivos. Em baixas frequências, os contornos de grão isolantes contribuem mais para os valores dielétricos do que os grãos condutores.

O mecanismo de polarização em ferritas policristalinas é atribuído ao processo de *hopping* de elétrons e lacunas entre cátions do mesmo elemento em diferentes estados de oxidação. Quando um campo elétrico é aplicado, os portadores de carga se deslocam ao longo dos grãos por meio desse mecanismo. Ao atingirem os contornos de grão, que são regiões altamente resistivas, ocorre a acumulação de carga elétrica nas interfaces. Essa acumulação induz uma forte polarização de carga espacial, resultando em valores elevados de permissividade dielétrica em baixas frequências. Com o aumento da frequência do campo elétrico alternado, os grãos condutores passam a dominar a resposta dielétrica, intensificando o *hopping* dos portadores de carga e promovendo uma queda significativa na constante dielétrica.

Acima de um determinado limite de campo aplicado, o *hopping* dos portadores de carga elétrica não consegue acompanhar a frequência do campo alternado, fazendo com que os portadores invertam a direção de seu movimento com certo atraso em relação ao campo, o que reduz a polarização elétrica [137]. A permissividade mais elevada observada nas cerâmicas dopadas com Ti^{4+} pode ser atribuída ao aumento da concentração de íons Fe^{2+} nos sítios octaédricos da estrutura cristalina, promovido pela introdução de Ti^{4+} . Esses íons Fe^{2+} facilitam a transferência de carga do tipo $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$, o que resulta no deslocamento local de elétrons ao longo da direção do campo elétrico aplicado, contribuindo para o aumento da polarização e, consequentemente, da constante dielétrica.

Capítulo 6

Propriedades de Transporte Elétrico no Sistema Cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$

Neste capítulo, apresenta-se o estudo do comportamento das propriedades elétricas em função da frequência e da temperatura para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$. A partir desta investigação, foram identificados os mecanismos de polarização e de condução elétrica presentes nesses compostos. As análises foram conduzidas na faixa de temperatura entre 303 K e 473 K e de frequência de 10 a 10^6 Hz. A dopagem com íons Ti^{4+} exerce influência significativa sobre a mobilidade dos portadores de carga e sobre a condutividade elétrica do material. Esses efeitos foram avaliados sobre os diversos formalismos (Impedância, Módulo elétrico, Permissividade e condutividade) e utilizando os diferentes modelos teóricos estabelecidos; modelo de Debye modificado, modelo dielétrico de Kohlrausch-Williams-Watts, modelo de Jonscher e o modelo de condutividade de corrente contínua de Mott e de corrente alternada de hopping de elétrons através do mecanismo de polarons pequeno. Os resultados obtidos evidenciam que a substituição parcial de Fe^{3+} por Ti^{4+} modifica de maneira expressiva a polarização dielétrica e a condutividade elétrica com a composição do cátion Ti^{4+} nas cerâmicas sob estudo.

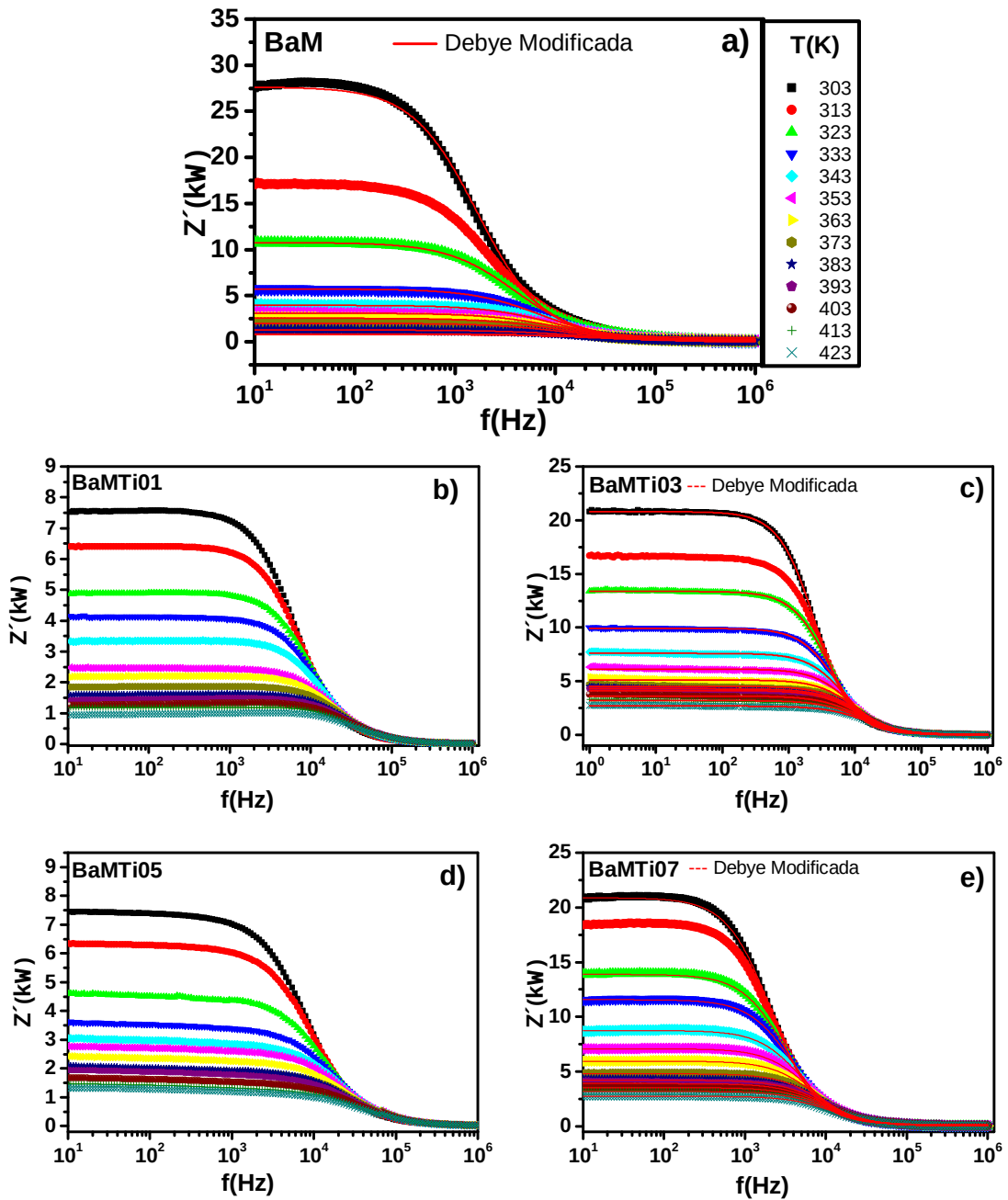
6.1 Análise de impedância complexa

6.1.1 Variação da impedância complexa com a frequência a diferentes temperaturas. Modelo de Debye Modificado

O formalismo de impedância complexa proporciona uma via para estudar os mecanismos de transporte elétrico sobre amostras dielétricas e semicondutoras. Medições da impedância complexas são realizadas em função da frequência em uma faixa de temperaturas nos materiais. A Figura 6.1 apresenta os espectros de impedância real (Z') em função da frequência, para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{2x-1}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$, na faixa de 10 Hz a 1 MHz e temperaturas entre 303 K e 423 K. As figuras 6.1(a–e) ilustram o comportamento de Z' para a hexaferrita pura (BaM) e para as amostras dopadas com íons Ti^{4+} em diferentes composições. 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. Embora os ajustes tenham sido realizados para todas as composições e temperaturas, apenas alguns exemplos selecionados são apresentados na figura 6.1.

Figura 6.1: Impedância real (Z') versus frequência (f) a diferentes temperaturas para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0, 0 \leq x \leq 7$. As curvas foram ajustadas com a equação de Debye modificada (linha sólida vermelha).



Na Figura 6.1 a), observa-se três regiões com comportamentos diferentes na cerâmica BaM. Nas baixas frequências, ($f \leq 10^3$ Hz), existe uma zona independente da frequência (platô), a qual apresenta os maiores valores de Z' na curva correspondente a

uma temperatura específica. 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 ($f \geq 10^4$ 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 [145, 146]. 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 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 observada [147].

A redução significativa no valor de Z' com o aumento da temperatura na cerâmica BaM leva à diminuição do degrau entre as duas regiões independente da frequência. Esta dependência de Z' com a temperatura confirma que a taxa de salto de carga é ativada termicamente, resultando no esgotamento dos portadores de carga no contornos dos grãos ou interfaces. Portanto, é percebida a redução da resistividade elétrica do material [108, 140, 148], indicando uma maior mobilidade dos portadores de carga. Em temperaturas elevadas, esses portadores adquirem energia suficiente para superar com mais facilidade as barreiras de potencial presentes nas interfaces dos grãos, o que contribui para o aumento da condutividade elétrica — isso ocorre porque a resistência elétrica do material diminui conforme aumento da temperatura, manifestando um comportamento semicondutor [148].

Na substituição do íon Fe^{3+} pelo íon Ti^{4+} na hexaferrita de bário, observa-se um comportamento similar à cerâmica BaM, figura 6.1 (b-e). Duas características diferentes são observadas; a variação do valor da impedância real e a extensão a maiores frequências da zona do platô, o seja, o deslocamento da zona dispersiva para mais altas frequências com o incremento da composição do íon Ti^{4+} . O surgimento do processo dispersivo nas altas frequências, pode indicar a aparição de um novo processo de relaxação, relacionado com movimento de portadores de cargas a curto alcance, o seja, salto de elétrons (Hopping) a sítios vizinhos devido aos defeitos pontuais que aparecem na rede cristalina. Portanto, a dopagem com titânio na estrutura das hexaferritas mostra um impacto acentuado na

variação de Z' . Isso sugere que o titânio modifica as propriedades elétricas do material, potencialmente alterando a densidade e a mobilidade dos portadores de carga livres e incrementando a mobilidade dos portadores de cargas localizados, devido ao aumento de defeitos pontuais, criado pela substituição na estrutura cristalina do íon Fe^{3+} pelo íon Ti^{4+} que afetam diretamente as propriedades de transporte elétrico do material.

O processo de condução pode ser caracterizado usando o comportamento da impedância complexa. A parte real da impedância foi ajustada com a equação de Debye modificada [136].

$$Z = Z_{\infty} + \frac{Z_0 - Z_{\infty}}{(1 + \omega\tau_Z')^{2(1-\alpha)}} \quad (6.1)$$

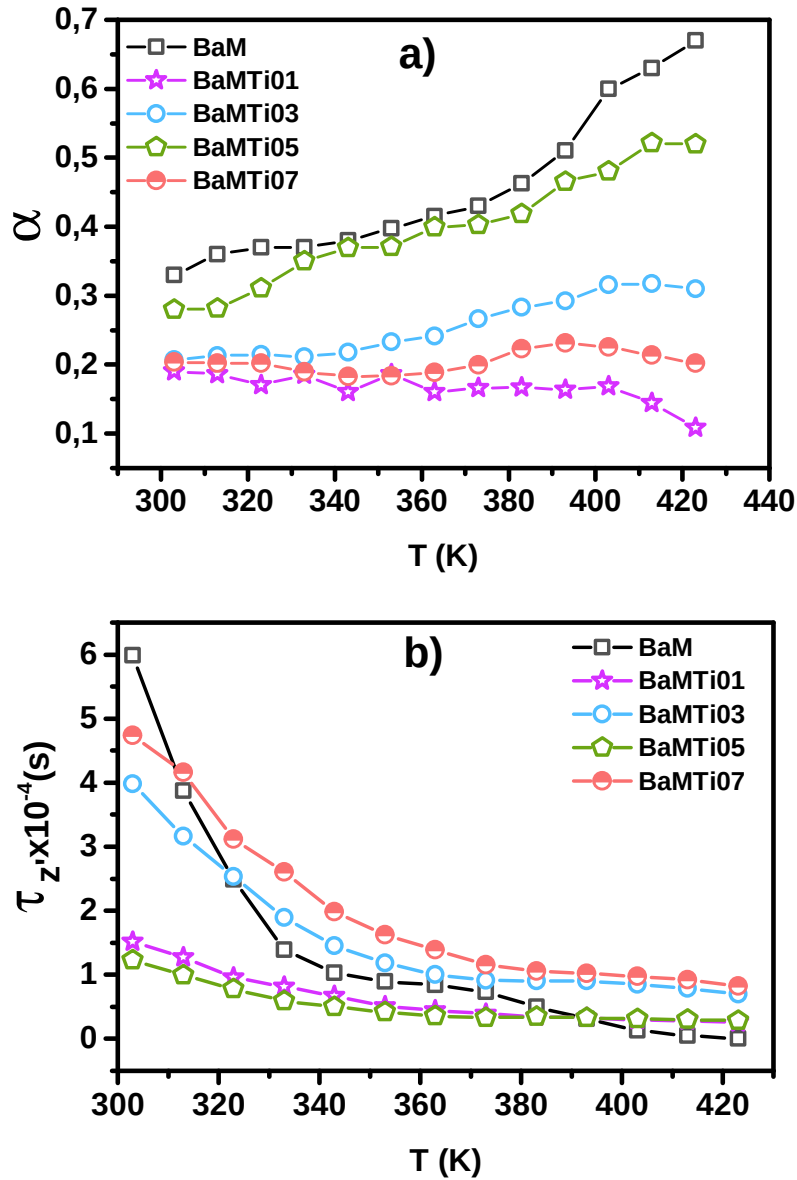
Onde Z_0 e Z_{∞} são os limites estático e de alta frequência da impedância complexa, respectivamente. $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, τ_Z' é o tempo de relaxamento e α é o fator de espalhamento do tempo de relaxamento, cujo valor pode estar entre zero e um.

Esta equação modela o comportamento de relaxamento em materiais que apresentam propriedades de armazenamento e dissipação de energia, como dielétricos e materiais com resposta de polarização complexa. A equação de Debye segue

A figura 6.2 (a e b) destaca as tendências dos parâmetros α e τ em função da temperatura T (K) para cada amostra. O parâmetro α , associado à distribuição dos tempos de relaxação, Fig. 6.2 a), apresenta tendência de crescimento com a temperatura nas amostras BaM e BaMTi05. Em contraste, BaMTi01, BaMTi03 e BaMTi07 mantêm valores mais baixos e praticamente constantes ao longo da faixa térmica analisada, indicando um comportamento de relaxação menos dispersivo. O valor de α para todas as amostras nas diferentes temperaturas é maior que zero, mas menor que um, o que confirma o afastamento do comportamento de relaxamento ideal do tipo Debye. O tempo de relaxação τ_Z' , por sua vez, diminui sistematicamente com o aumento da temperatura em todas as amostras, Fig. 6.2 b), evidenciando um processo de relaxação termicamente ativado. As amostras dopadas, especialmente BaMTi01 e BaMTi05, apresentam τ_Z' menores que a amostra pura, indicando que a presença do Ti altera as características do meio, favorecendo mecanismos de resposta mais rápidos. Nas amostras BaMTi03 e BaMTi07 são vistos valores de τ_Z' superiores aos valores da cerâmica BaM. Esses comportamentos, acompanhado por flutuações nos valores de τ_Z' , reforça que a dopagem influencia tanto a homogeneidade quanto a dinâmica dos processos de relaxação, como também relatado na literatura [147, 149]. Também uma mudança brusca é vista na temperatura de 393 K para as amostras dopadas e a 363 K na amostra BaM. Esta mudança sugere que podem estar envolvidas mais de um portador de carga na condução elétrica ou uma mudança de mecanismo de condutividade [79]. A tabela 6.1 resume os parâmetros da relaxação $\Delta Z = Z_s - Z_{inf}$, α e τ_Z' obtidos a partir do ajuste de $Z'(f)$ com o MDM. Z_s representa a impedância estática, quando a frequência

tende a zero, e Z_{inf} corresponde com a impedância infinita, quando a frequência tende a infinito ou valores muito altos. O coeficiente R^2 do ajuste foi superior a 99,8 % em todos os casos.

Figura 6.2: Variação dos parâmetros de relaxação a) α e b) tempo de relaxação ($\tau_{Z'}$) em função da temperatura (T) para o sistema cerâmico $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$



A Figura 6.3 apresenta a dependência da impedância imaginária (Z'') como função da frequência para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, na faixa de 10 Hz a 1 MHz e temperaturas entre 303 K e 423 K. A Figura 6.3(a) mostra o comportamento de Z'' para a cerâmica BaM. Picos de relaxação são observados em toda as temperaturas. Duas características principais são notadas nesses picos: o valor da impedância correspondente ao máximo ($Z_{\max}$) incrementa inicialmente no intervalo de 303 a 333 K, e diminui com o aumento da temperatura para $T \geq 343$ K, enquanto a frequência correspondente ao pico ($f_{\max}$) se desloca para valores mais altos, indicando um processo de relaxação termicamente ativado.

Tabela 6.1: Parâmetros de ΔZ , τ_Z' , e α em função da temperatura para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$.

T (K)	BaM			BaMTi01		
	$\Delta Z(\Omega)$	$\tau_Z'(\text{s})$	α	$\Delta Z(\Omega)$	$\tau_Z'(\text{s})$	α
303	27188	5.98E-4	0.33	7536	1.52E-4	0.60
313	16793	3.88E-4	0.36	6384	1.27E-4	0.57
323	10558	2.49E-4	0.37	4869	9.57E-5	0.42
333	5577	1.39E-4	0.37	4111	8.17E-5	0.30
343	3849	1.03E-4	0.38	3325	6.71E-5	0.27
353	3026	8.98E-5	0.40	2434	5.05E-5	0.19
363	2496	8.44E-5	0.41	2170	4.49E-5	0.16
373	1944	7.34E-5	0.43	1862	3.91E-5	0.19
383	1265	5.03E-5	0.46	1596	3.45E-5	0.18
393	817	3.13E-5	0.51	1446	3.23E-5	0.16
403	463	1.32E-5	0.60	1252	2.93E-5	0.20
413	285	4.80E-6	0.63	1163	2.86E-5	0.15
423	255	3.87E-7	0.67	987	2.53E-5	0.11

T (K)	BaMTi03			BaMTi05			BaMTi07		
	$\Delta Z(\Omega)$	$\tau_Z'(\text{s})$	α	$\Delta Z(\Omega)$	$\tau_Z'(\text{s})$	α	$\Delta Z(\Omega)$	$\tau_Z'(\text{s})$	α
303	20731	3.98E-4	0.21	7400	1.23E-4	0.27	20694	4.74E-4	0.20
313	16542	3.16E-4	0.21	6294	9.93E-5	0.28	18274	4.16E-4	0.20
323	13323	2.53E-4	0.21	4555	7.76E-5	0.31	13754	3.11E-4	0.20
333	9885	1.89E-4	0.21	3589	5.89E-5	0.35	11451	2.60E-4	0.19
343	7567	1.45E-4	0.22	3027	5.00E-5	0.36	8644	1.99E-4	0.18
353	6115	1.18E-4	0.23	2750	4.15E-5	0.37	6989	1.62E-4	0.18
363	5106	1.00E-4	0.24	2407	3.55E-5	0.39	5877	1.38E-4	0.19
373	4533	9.13E-5	0.26	2025	3.30E-5	0.40	4733	1.15E-4	0.19
383	4292	9.05E-5	0.28	2098	3.43E-5	0.42	4162	1.06E-4	0.18
393	4140	8.99E-5	0.29	1959	3.27E-5	0.46	3857	1.02E-4	0.20
403	3643	8.45E-5	0.32	1689	3.11E-5	0.48	3489	9.78E-5	0.22
413	3209	7.89E-5	0.32	1502	2.99E-5	0.52	3124	9.18E-5	0.23
423	2691	6.94E-5	0.31	1345	2.83E-5	0.51	2685	8.26E-5	0.21

As Figuras 6.3(b-e) apresentam o comportamento de Z'' em função da frequência para as amostras estudadas em diferentes temperaturas. Observa-se uma tendência geral análoga àquela verificada para a cerâmica BaM. No entanto, duas diferenças importantes são identificadas: (i) os valores de $Z''_{\text{máx}}$ são mais baixos nas mesmas temperaturas em comparação com a amostra BaM; e (ii) as frequências correspondentes aos máximos de Z'' ($f_{\text{máx}}$) estão deslocadas para valores mais altos. Esses resultados evidenciam a influência do íon Ti^{4+} sobre o comportamento da impedância complexa da hexaferrita de bário.

Os valores de tempo de relaxação na $Z''(f)$ foram determinados a partir da equação: $\tau_Z'' = 1/2\pi f_{\text{max}}$. Os valores de Z_{max} , f_{max} e τ_Z'' são mostrados na Tabela 6.2. O tempo

de relaxação (τ) diminui exponencialmente com o aumento da temperatura (Figura 6.4), uma vez que a energia térmica adicional permite que os portadores de carga superem mais facilmente as barreiras de potencial, acelerando o processo de relaxação. O comportamento de $\tau_{Z''}$ em função da concentração de íons Ti^{4+} é semelhante ao observado para $\tau_{Z'}$, não apresentando, contudo, uma variação monótona com o incremento do teor de dopante. Ademais, os elevados valores de frequência de relaxação, associados à diminuição de Z''_{max} , sugerem a manifestação de um mecanismo condutivo no qual portadores de carga localizados se deslocam em tempos mais curtos, em decorrência do aumento do número de defeitos introduzidos na estrutura cristalina pela substituição de íons Fe^{3+} por Ti^{4+} .

Figura 6.3: a)–e) Comportamento da impedância imaginária (Z'') em função da frequência (f) para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$, em diferentes temperaturas (T). A seta representa o sentido do aumento da temperatura.

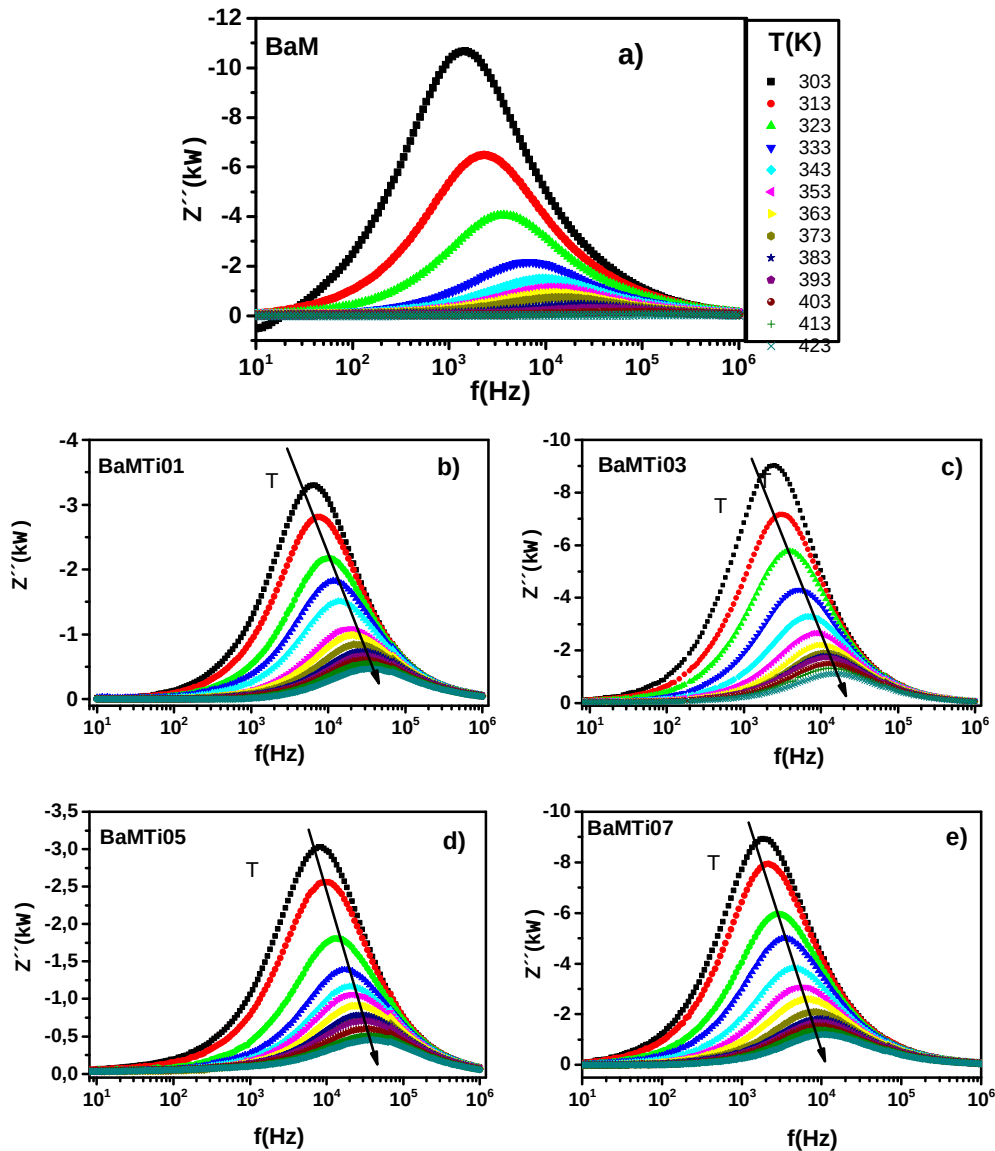
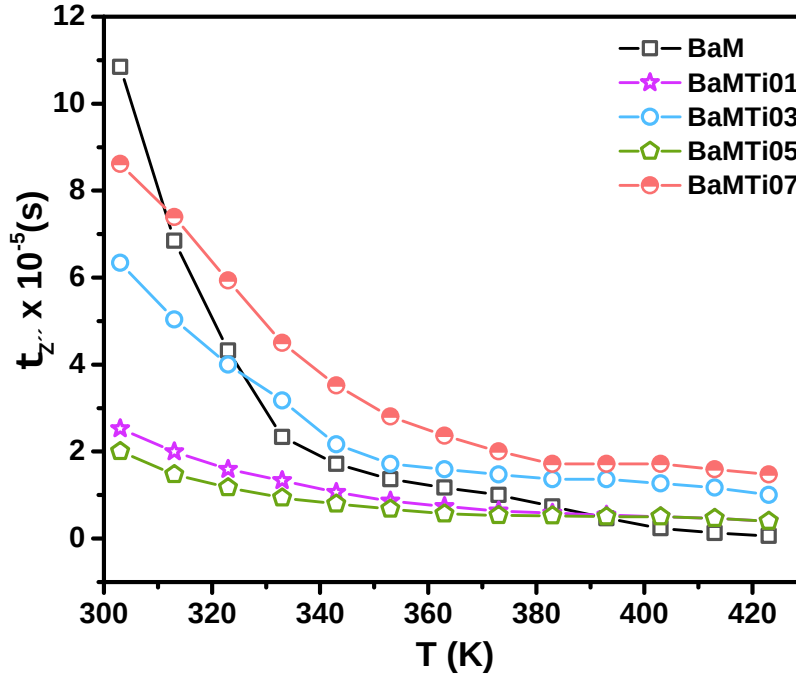


Figura 6.4: Tempo de relaxação $\tau_{Z''}$ em função da temperatura para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0 \leq x \leq 0,7$



6.1.2 Energia de Ativação e Análise Arrhenius

Na seção anterior foi verificado que a frequência de relaxamento aumenta e o tempo de relaxamento diminui com a temperatura. Portanto, a variação do tempo de relaxamento, τ , deve seguir a relação Arrhenius, a qual se expressa;

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (6.2)$$

onde, τ_0 é o tempo de relaxamento intrínseco, E_a é a energia de ativação, e k_B é a constante de Boltzmann. Esta equação pode ser re-escrita como:

$$\ln(\tau) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (6.3)$$

O gráfico de $\ln(\tau)$ vs. $\frac{1}{T}$ permite a obtenção da energia de ativação E_a através da inclinação da reta, que está diretamente relacionada aos processos de relaxação elétrico que ocorrem no material.

A Figura 6.5(a e b) exibe o gráfico de $\ln(\tau)$ versus $1/T$ para a amostra pura e com dopagem com titânio. O ajuste dos dados experimentais por meio da equação de Arrhenius evidencia a adequação do modelo para descrever o processo de relaxação, permitindo a determinação da energia de ativação E_a . A figura apresenta, de forma comparativa, os tempos de relaxação extraídos a partir de três diferentes funções de resposta: (a) da

impedância real ($\tau_{Z'}$) e (b) da impedância imaginária ($\tau_{Z''}$).

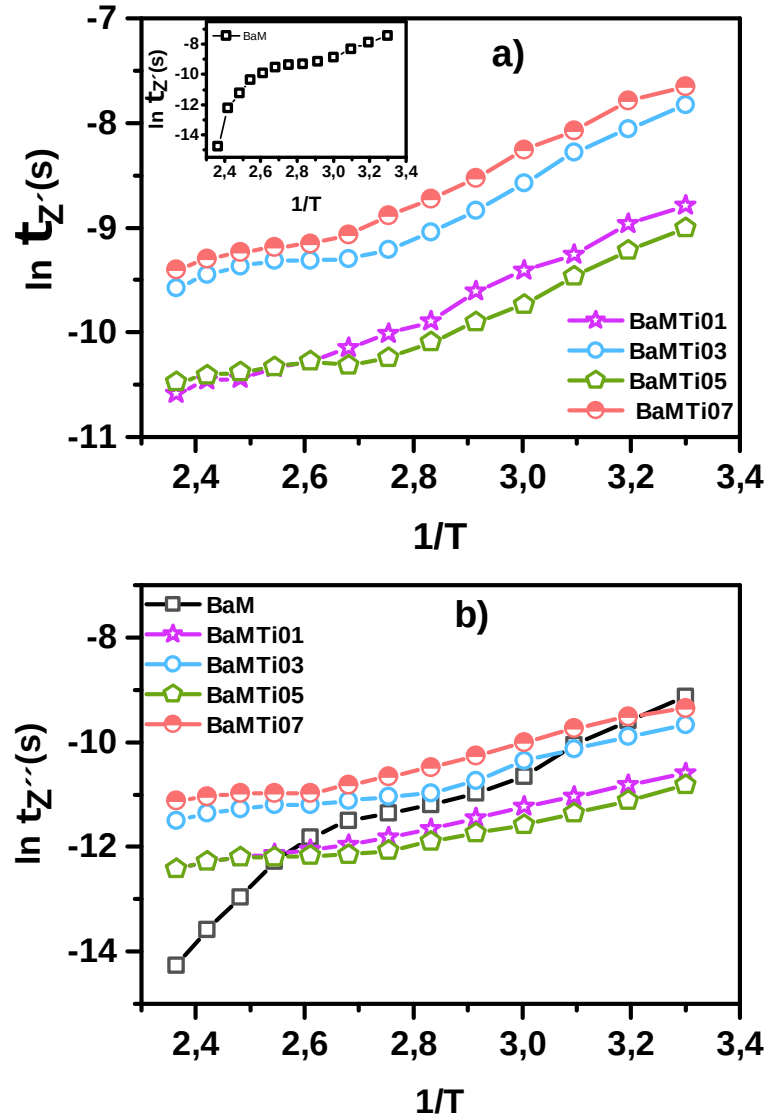
Tabela 6.2: Parâmetros de Z_{max} , f_{max} e $\tau_{Z''}$ em função da temperatura para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5$ e $0,7$.

T (K)	BaM			BaMT01		
	$Z_{max}(\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{Z''}(s)$	$Z_{max}(\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{Z''}(s)$
303	10676	1468	1.09E-4	3298	6310	2.52E-5
313	6474	2326	6.85E-5	2807	7356	2.00E-5
323	4058	3687	4.32E-5	2176	10000	1.59E-5
333	2162	6813	2.34E-5	1826	11659	1.33E-5
343	1473	9261	1.72E-5	1509	13594	1.06E-5
353	1131	11659	1.37E-5	1099	19953	8.64E-6
363	917	13594	1.17E-5	846	21544	7.39E-6
373	718	15849	1.01E-5	733	25123	6.34E-6
383	441	21544	7.39E-6	667	27287	5.84E-6
393	283	34146	4.66E-6	605	29623	5.38E-6
403	142	68129	2.34E-6	545	31623	5.04E-6
413	76	125893	1.26E-6	468	34146	4.66E-6
423	32	251189	6.34E-7	389	39811	3.99E-6

T (K)	BaMTi03			BaMTi05			BaMTi07		
	$Z_{max}(\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{Z''}(s)$	$Z_{max}(\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{Z''}(s)$	$Z_{max}(\Omega)$	$f_{max}(Hz)$	$\tau_{Z''}(s)$
303	9024	2512	6.34E-5	3026	7943	2.01E-5	8924	1848	8.62E-5
313	7161	3162	5.04E-5	2558	10798	1.47E-5	7934	2154	7.39E-5
323	5772	3981	4.00E-5	1803	13594	1.17E-5	5953	2684	5.93E-5
333	4299	5012	3.18E-5	1387	18479	9.35E-6	4997	3538	4.50E-5
343	3289	7356	2.17E-5	1166	19953	7.98E-6	3815	4521	3.52E-5
353	2645	9261	1.72E-5	1061	21544	6.80E-6	3087	5683	2.80E-5
363	2204	10000	1.59E-5	909	25119	5.68E-6	2604	6732	2.37E-5
373	1922	10798	1.47E-5	768	27123	5.29E-6	2085	7943	2.00E-5
383	1805	11659	1.36E-5	728	29286	5.21E-6	1802	9261	1.72E-5
393	1734	11659	1.37E-5	704	31623	5.04E-6	1674	9261	1.71E-5
403	1497	12589	1.27E-5	599	32823	5.03E-6	1530	9261	1.71E-5
413	1320	13594	1.17E-5	514	34145	4.66E-6	1377	10000	1.59E-5
423	1114	15849	1.01E-5	453	39811	3.99E-6	119	10798	1.47E-5

A análise do conjunto de gráficos revela que a inclinação positiva das linhas confirma que o processo de relaxação é termicamente ativado, indicando que, à medida que a temperatura aumenta, o tempo de relaxação diminui [150]. Isso implica que os portadores de carga necessitam superar uma barreira de energia para relaxar, e essa quantidade de energia necessária é quantificada como a energia de ativação (E_a).

Figura 6.5: Gráficos de Arrhenius para os tempos de relaxação: (a) $\tau_{Z'}$ obtido por ajuste da impedância real; (b) $\tau_{Z''}$ extraído dos picos da impedância imaginária, para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 7$.



Duas regiões lineares diferentes são observadas no gráfico de $\ln \tau_Z$ vs $1/T$, as quais devem estar associadas a dois processos condutivos ou dois mecanismos de transporte de portadores de carga. Estas regiões foram denominadas como: processos de baixa temperatura, PBT, (região linear à direita na Figura 6.5) e processo de alta temperatura, PAT, (região linear à esquerda no gráfico). As energias de ativação para as duas regiões foram determinadas através do ajuste linear e são mostradas na Tabela 6.3. Para o cálculo de energia de ativação o intervalo de alta temperatura foi estendido até 473 K para aumentar a quantidade de pontos da região linear. Os valores de E_a obtidos pelo modelo de Debye modificado em Z' e pela frequência de relaxação dos picos em Z'' são similares, o qual confirma a exatidão dos resultados.

No PBT, o maior valor de E_a correspondeu à amostra BaM e o menor valor correspondeu à amostra BaMTi01. Apesar que os valores de E_a são diferentes, em

virtude do desvio padrão, estes são bem próximos, o qual manifesta o mesmo mecanismo de transporte de portadores de carga. Atendendo que os valores de E_a calculadas se encontram na faixa de 0.19 a 0.25 eV para as baixas temperaturas e que estes valores são menores que o reportado em hopping de elétrons entre íons Fe^{3+} - Fe^{2+} situados em sítios vizinhos octaédricos na hexaferrita [127]. Inferi-se que o mecanismo de hopping de elétrons pode ocorrer através do caminho de condutividade Fe^{3+} - V_O - Fe^{2+} , sugerido em [79, 108, 127]. Onde V_O são vacâncias de oxigênio que podem aparecer no próprio processo de sinterização a altas temperaturas.

Este modelo de mecanismo de condutividade foi apresentado por Singh e colaboradores [14, 79, 151]. A energia de primeira ionização das vacâncias de oxigênio é próximo a 0,1 eV [50]. Assim, que um efeito de ponte entre as vacâncias de oxigênio com uma primeira ionização e os íons Fe^{3+} pode acontecer. O movimento do elétron ocorre de Fe^{3+} - V_O - Fe^{2+} e diminuiria drasticamente a energia de barreira para o salto de elétrons entre Fe^{3+} e Fe^{2+} . Portanto, a partir do valor acima da energia de ativação, pode-se concluir que no PBT, o salto de elétrons pode ser atribuído aos efeitos de ponte entre a primeira ionização das vacâncias de oxigênio e os íons Fe (Fe^{3+}/Fe^{2+}). Valores similares de E_a foram reportados em hexaferritas de bário dopadas com La^{3+} e Al^{3+} [79].

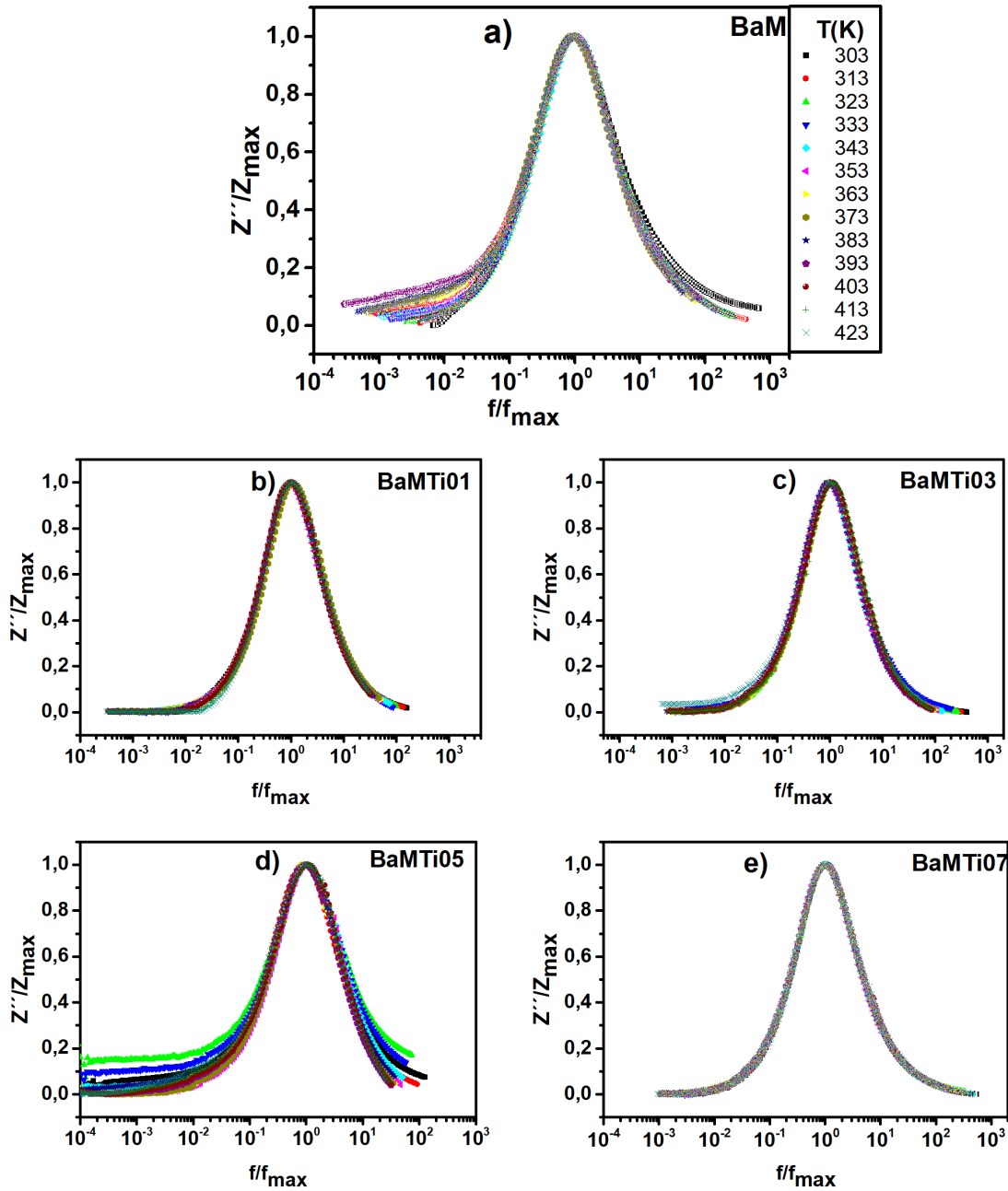
Tabela 6.3: Energias de ativação E_a (eV) obtido em Z' e Z'' no intervalo de temperatura de 303 a 473 K.

Amostra	E_a (eV)			
	Modelo Modificado Debye		Frequência de relaxação	
	$\tau_{Z'}$		$\tau_{Z''}$	
	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura
BaM	$0,250 \pm 0,001$	$0,64 \pm 0,01$	$0,237 \pm 0,003$	$0,64 \pm 0,03$
BaMT01	$0,192 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,01$	$0,192 \pm 0,002$	$0,51 \pm 0,01$
BaMT03	$0,226 \pm 0,001$	$0,52 \pm 0,001$	$0,244 \pm 0,004$	$0,52 \pm 0,01$
BaMT05	$0,203 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,02$	$0,200 \pm 0,002$	$0,51 \pm 0,01$
BaMT07	$0,205 \pm 0,001$	$0,50 \pm 0,02$	$0,199 \pm 0,005$	$0,50 \pm 0,02$

No caso do PAT, os valores de E_a se encontram no intervalo de 0,64 eV para a cerâmica BaM a 0,5 eV para a cerâmica BaMT07. Estes valores são maiores que a energia de ativação do PBT. Isso pode ser devido a uma redução na concentração de portadores de cargas elétricas ou a uma mudança do mecanismo de salto de elétrons. O aumento significativo na energia de ativação no PAT pode ser devido ao movimento de vacâncias de oxigênio, que requerem maior energia de ativação. O movimento de longo alcance das vacâncias de oxigênio leva à condução iônica, e o movimento de curto alcance das vacâncias de oxigênio/elétrons auxilia na reorientação dos dipolos, o que dá origem ao relaxamento

dielétrico [152]. No entanto, a energia de ativação acima é consistente com a energia de ativação obtida a partir de picos de relaxamento dielétrico em baixas frequências para muitos materiais de ferrita, cujo mecanismo principal é o salto de elétrons entre os sítios Fe^{3+} e Fe^{2+} vizinhos mais próximos [77, 140, 151, 153, 154]. Apesar de que o processo de condução através do movimento de vacâncias de oxigênio não pode ser negligenciado.

Figura 6.6: a)–e) Impedância imaginária normalizada ($Z''/Z''_{\max}$) para o sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ a diferente temperaturas (303–423 K).



A Figura 6.6 apresenta os espectros normalizados de impedância imaginária ($Z''/Z''_{\max}$) em função da frequência normalizada ($f/f_{\max}$) para a amostra BaM e aquelas dopadas com Ti^{4+} , no intervalo de 303–423 K. Em todas as composições, observam-se picos centrados em $f/f_{\max} \approx 1$, característicos de processos de relaxação dielétrica. A amostra

BaM apresenta maior dispersão em baixas frequências, enquanto as amostras dopadas exibem perfis mais simétricos e sobrepostos, indicando uma relaxação mais uniforme. Entre elas, a BaMTi05 se destaca pelo maior alargamento e deslocamento dos picos, associados a mecanismos não-Debye.

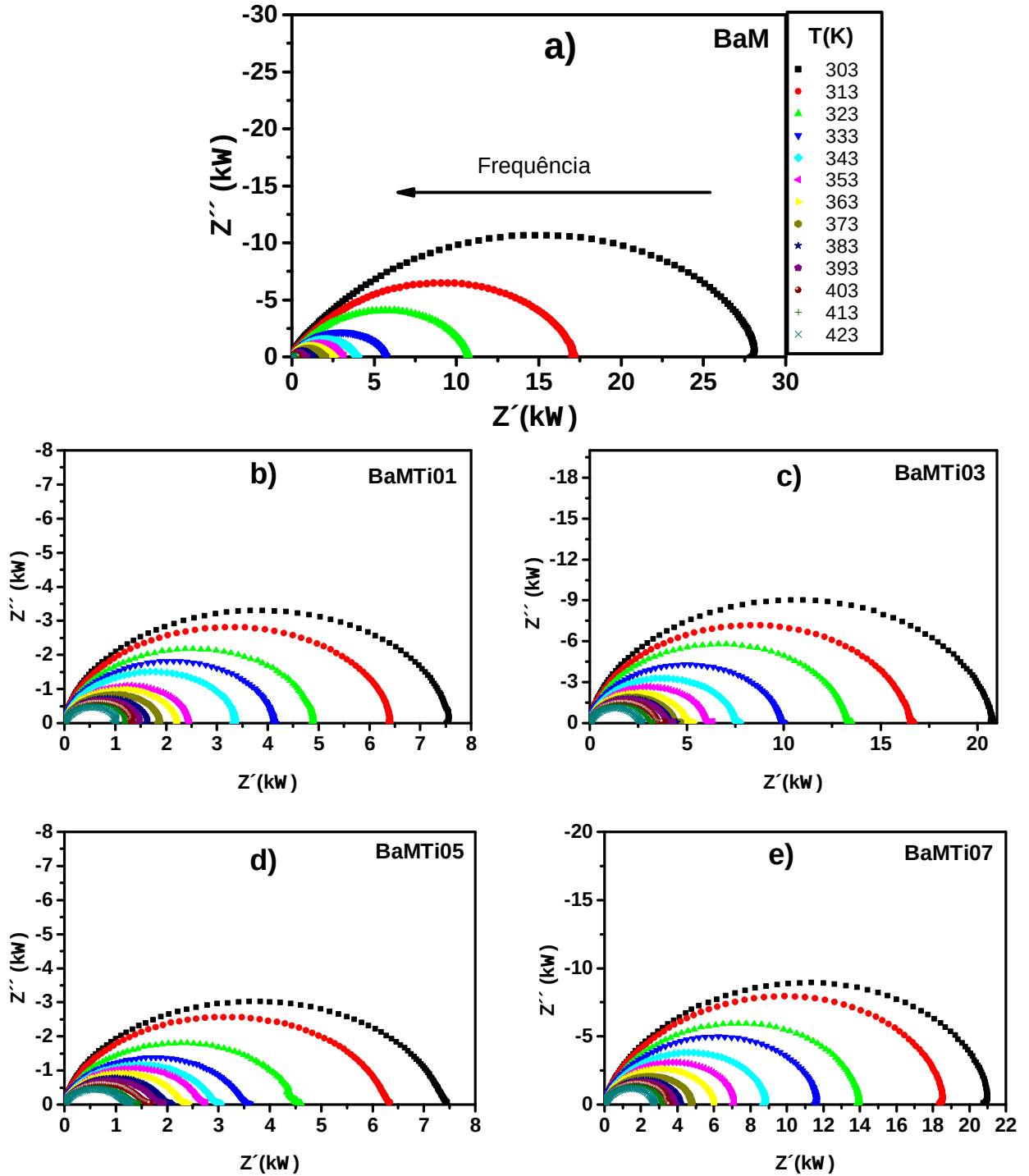
6.1.3 Microestrutura elétrica nas cerâmicas. Diagramas de Nyquist

O gráfico de Nyquist, que relaciona a parte imaginária (Z'') em função da parte real (Z') da impedância (plano complexo), é utilizado para investigar a contribuição elétrica dos grãos e das fronteiras dos grãos em materiais com interfaces. Esses gráficos normalmente apresentam semicírculos, cada um representando um processo de relaxamento de regiões diferentes [155]. Em materiais policristalinos, a presença de dois arcos semicirculares indica pelo menos dois processos de relaxamento com diferentes coeficientes de relaxamento [155]. Um semicírculo pode ser atribuído à contribuição elétrica dos grãos, enquanto o outro é associado aos limites de grãos. O semicírculo dos grãos aparece na região de alta frequência, enquanto o arco semicircular nas frequências intermediárias e baixas é atribuído aos efeitos de contorno de grão [138, 156–158].

Os gráficos de impedância complexos podem ser usados para avaliar a presença de relaxação do tipo Debye ou não Debye no sistema. É bem conhecido que, para a relaxação do tipo Debye, o centro do semicírculo está localizado no eixo real (eixo Z'), enquanto para a relaxação do tipo não Debye, o centro fica abaixo do eixo real.

A Figura 6.7 a) -e) apresenta o comportamento elétrico no plano complexo (Z'' vs. Z') das cerâmicas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ às temperaturas de 303 K a 423 K. Para cada valor de temperatura foi observado um único semicírculo, cujo diâmetro diminui com o aumento da temperatura. Cada semicírculo representa um processo de relaxamento, e seu diâmetro está diretamente relacionado à resistência dos grãos e dos contornos de grão [141, 159]. Os semicírculos observados em todas as temperaturas são semicírculos deprimidos com seus centros em uma linha abaixo do eixo real. Tal comportamento indica um afastamento do comportamento ideal de Debye, como já foi apontado anteriormente. O comportamento de Debye não ideal pode ser originado de vários fatores, como a orientação do grão interno, distribuição do tamanho do grão, contornos de grão, distribuição de defeitos atômicos, efeito de tensão-deformação, etc. [160]. Devido à presença de relaxamento não-Debye no sistema, espera-se que, no material, todos os dipolos não sejam relaxados com o mesmo tempo de relaxação. A distribuição do tempo de relaxação é esperada no material, em vez de um único tempo de relaxação. Em resumo, uma distribuição de tempos de relaxação é sugerida na resposta elétrica dos materiais sob estudo.

Figura 6.7: a)-e) Gráficos de Nyquist (Z'' vs Z') obtidos em diferentes temperaturas em concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.



A resposta elétrica no plano complexo da impedância foram ajustadas com um circuito equivalente baseado no modelo de Brick Layer usando o software ZView. Dois circuitos diferentes foram necessários para o ajuste da resposta elétrica de todas as composições de Ti^{4+} nas duas regiões de temperaturas. Os circuitos compostos por duas malhas em séries de uma resistência em paralelo com um elemento de fase constante (CPE)

para a região das baixas temperaturas, Os parâmetros do circuito R_g , CPE_g e R_{fg} , CPE_{fg} representam a contribuição elétrica dos grãos e das fronteiras dos grãos. A presença de CPE se justifica pelo afastamento do modelo ideal de Debye. O CPE como elemento de circuito se representa através do valor de $Q = A_0(j\omega)^{-n}$, onde A_0 e n são parâmetros constantes dependentes da temperatura. O parâmetro $n = 0$ define um resistor ideal e $n = 1$ um capacitor ideal. O circuito equivalente, o ajuste para algumas temperaturas e os valores dos parâmetros são ilustrados no Apêndice .

O ajuste da resposta elétrica para a região de altas temperaturas também foi constituído por duas malhas em séries, no entanto, o comportamento elétrico dos grãos foi mais próximo a um comportamento ideal, circuito RC. As fronteiras dos grãos foram ajustadas com um circuito R-CPE. Isto se corresponde com a deformação vista nos semicírculos dos diagramas de Nyquist nas baixas e altas frequências. Esta resposta elétrica pode ser explicada pelo fato que, as cerâmicas foram obtidas a partir de sinterização a 900° C de nanopartículas de hexaferrita preparada pelo método de coprecipitação. Portanto, os grãos devem ser pequenos com baixas resistências e as fronteiras devem ocupar um volume grande com valores de resistências superiores ao grão. Este comportamento segue o modelo descrito por Koop para as ferritas [74]. Um resultado similar foi reportado na hexaferrita de bário dopada com íon de La^{3+} e Al^{3+} sintetizada por sol-gel [14, 79].

Na Figura 6.8, mostra-se a dependência da R_{fg} e n com a temperatura para as diferentes composições de Ti^{4+} . Os valores de resistência R_{fg} diminuem exponencialmente com o incremento da temperatura para todas as composições. Portanto, o comportamento de R_{fg} com a temperatura cumpre com a relação de Arrhenius e valores de energia de ativação podem ser encontrados por esta relação. Na tabela 6.4 são mostrados estes valores de E_a para cada composição de Ti^{4+} na região de baixas temperaturas, como se observa, estes valores são similares aos valores calculados na seção 6.1.2. Isto confirma que a contribuição na resposta elétrica é devido praticamente à resposta elétrica das fronteiras dos grãos nas amostras dopadas nesta região de temperatura.

Figura 6.8: Variação de R_{fg} com a temperatura para o sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $0, 0 \leq x \leq 0,7$.

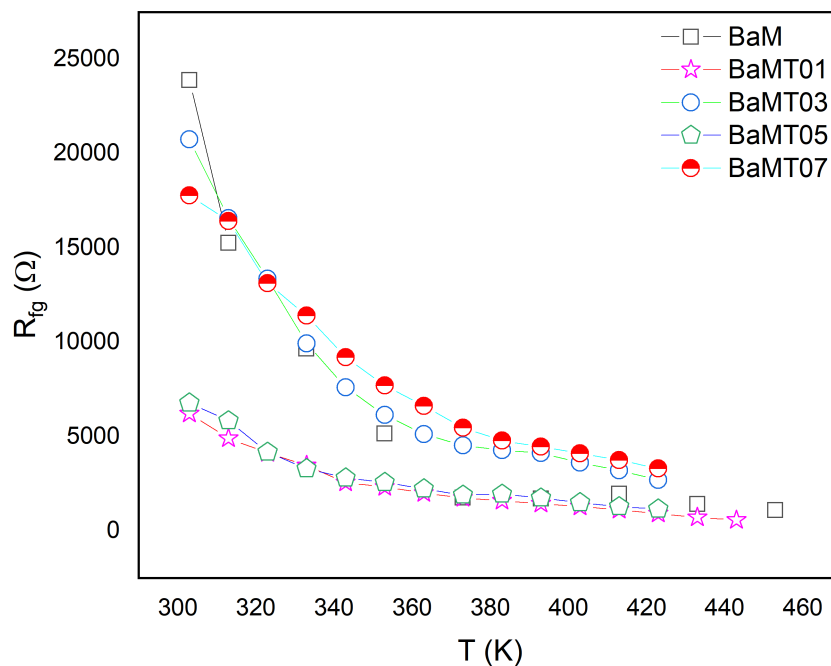


Figura 6.9: $\ln R_{fg}$ com o inverso da temperatura para o sistema $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $0, 0 \leq x \leq 0,7$

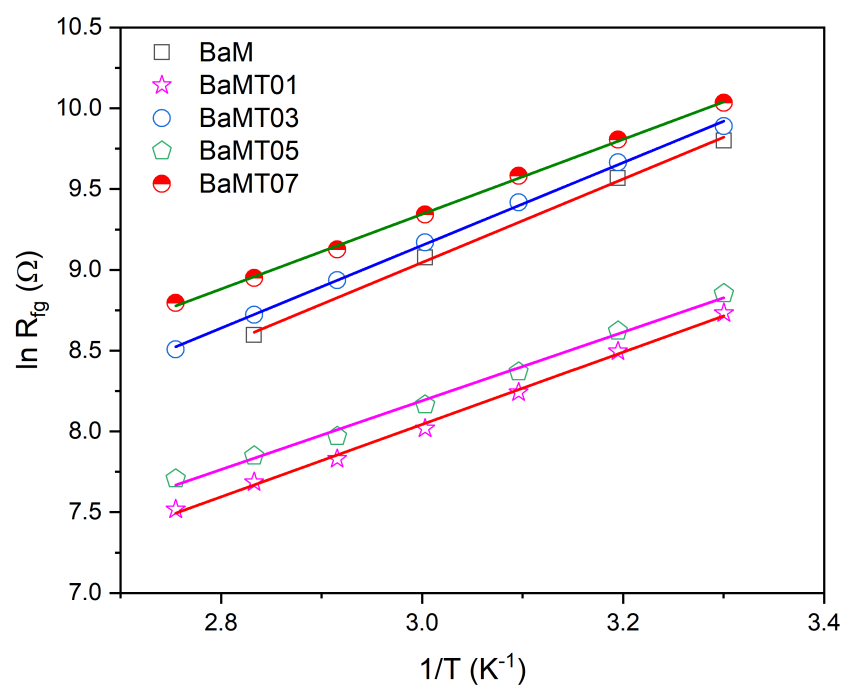


Figura 6.10: Circuitos equivalentes na região de (a) baixas temperaturas e (b) altas temperaturas para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$

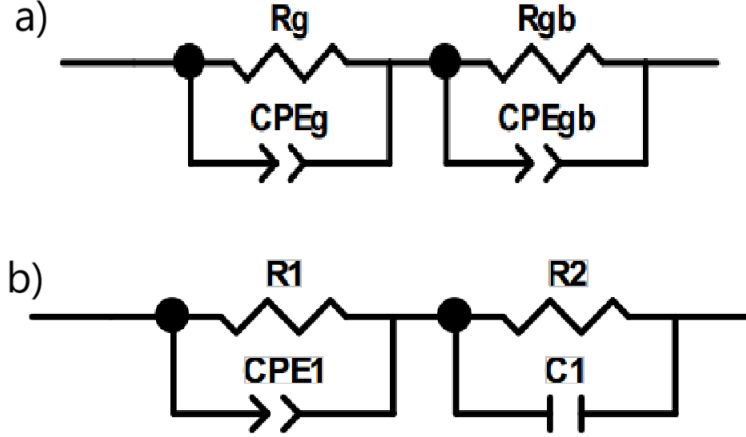


Tabela 6.4: Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelo comportamento de R_{fg} segundo o modelo de Arrhenius.

Amostra	E_a (eV)
BaM	$0,222 \pm 0,006$
BaMTi01	$0,193 \pm 0,005$
BaMTi03	$0,221 \pm 0,004$
BaMTi05	$0,183 \pm 0,006$
BaMTi07	$0,199 \pm 0,003$

6.2 Relaxação no módulo elétrico. Modelo KWW

6.2.1 Variação do Módulo Real com a Frequência e Temperatura

Os valores do módulo elétrico complexo. M' parte real e M'' parte imaginária, foram calculados a partir dos valores medidos de impedância complexa pelas equações 3.29 e 3.30. A Figura 6.11 (a - e) exibe o comportamento do M' vs. f para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$ em temperaturas desde 303 K a 423 K na faixa de frequência de 10 Hz a 1 MHz. O módulo real (M') reflete a capacidade do material de armazenar energia. As curvas M' para todas as temperaturas tendem a se fundir em uma única curva. Além disso, o valor da parte real do módulo é próximo a zero na região de baixas frequências (10 Hz a 10^2 Hz). Isso se deve à ausência da força restauradora responsável pela mobilidade dos portadores de carga em um campo elétrico induzido. O comportamento observado M' na região de baixa frequência sugere a contribuição insignificante da polarização do superfície-eletrodo nas cerâmicas estudadas [161].

Uma região dispersiva é observada nas frequências intermediária, onde os valores de M' aumentam rapidamente com o incremento da frequência, sugerindo que uma maior quantidade de portadores de carga têm tempo suficiente para responder ao campo elétrico. Na região de altas frequências (próxima a 10^6 Hz), nota-se uma ligeira queda dos valores de M' , revelando que os portadores de carga começam a ter dificuldades para acompanhar as variações rápidas do campo elétrico. Normalmente, para as ferritas é reportado uma saturação de M' nas altas frequências [79,148,161], o qual apresenta diferenças ao notado nestas medições. Para poder estudar esta possível mudança de comportamento será necessária ampliar a faixa de frequência. O comportamento observado indica a presença de mobilidade de curto alcance dos portadores de carga envolvido no processo de condução [77,162].

Os maiores valores de M' são vistos na amostra BaM, que a 303 K alcançam um valor próximo a $35 \cdot 10^{-5}$. Com a substituição do íon Ti^{4+} os valores de M' diminuem para todas as composições. No entanto, com incremento do conteúdo do dopante não se observa uma variação monótona. Por exemplo, para as cerâmicas BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07 são obtidos valores de M' de $0,18 \cdot 10^{-5}$, $15 \cdot 10^{-5}$, $23 \cdot 10^{-5}$ e $20 \cdot 10^{-5}$ a 303 K, respectivamente. Em todas as amostras é observado que os valores de M' diminuem com o incremento da temperatura para uma dada frequência. No caso da cerâmica BaM, os valores de M' apresentaram as maiores variações com a temperatura.

A variações do módulo imaginário (M'') com a frequência é mostrado na Figura 6.12 a)-e). Na cerâmica BaM são observados picos de relaxação sobrepostos que não permitem realizar a análise usando este formalismos. No entanto, observa-se a dependência das curvas com a temperatura, uma diminuição de M'' com o incremento da temperatura a uma frequência fixa. Na temperaturas mais baixas são observados dois possíveis picos (303 a 323 K). A posição destes picos se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura chegando a desaparecer para as mais altas temperaturas da janela de medição de frequência. Em baixas frequências, o pico está relacionado ao movimento de longa distância dos íons, enquanto, em altas frequências, corresponde a movimentos localizados, com os íons confinados em seus poços de potencial [138,150].

Figura 6.11: a - e) A variação módulo real (M') com a frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.

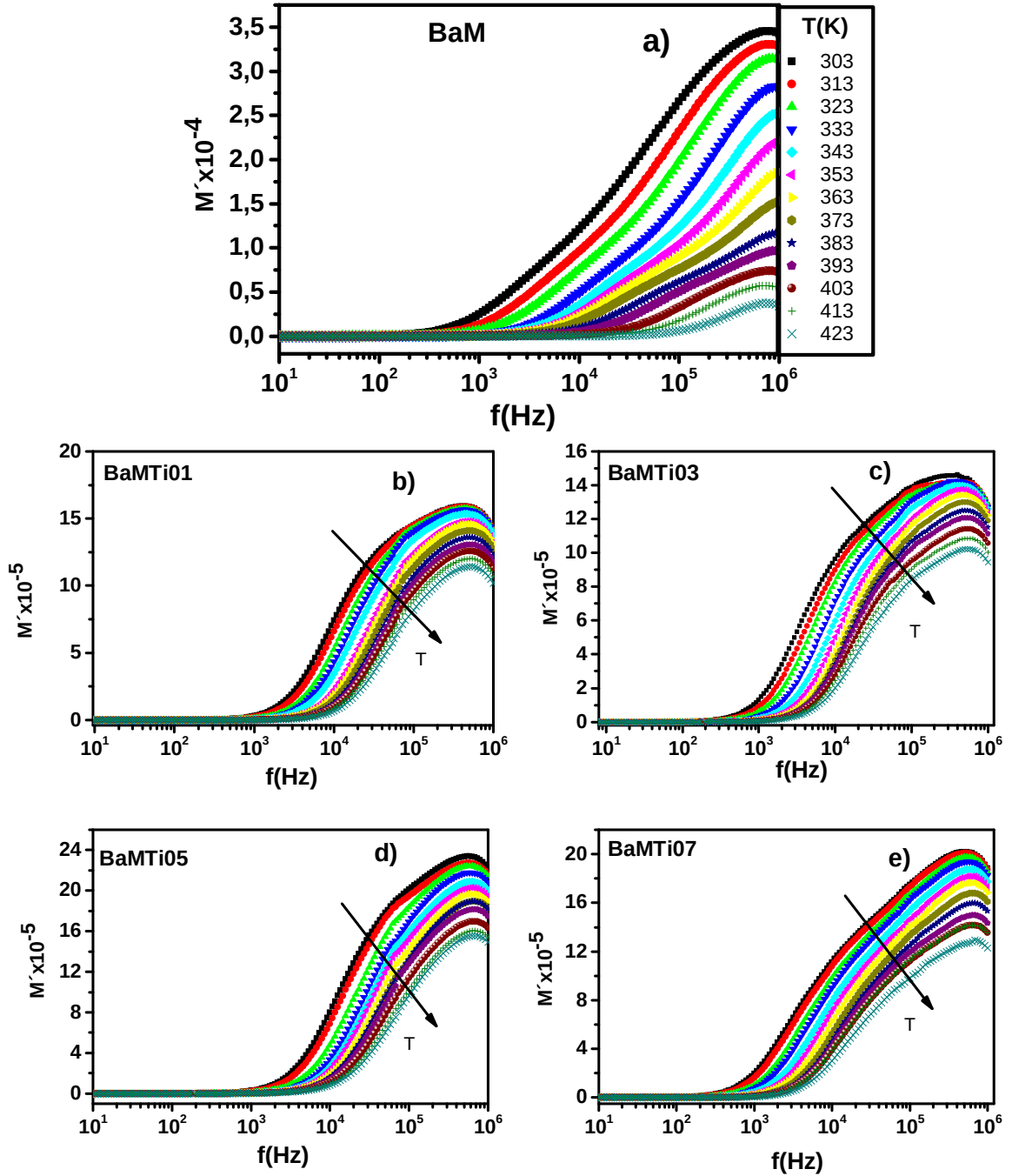
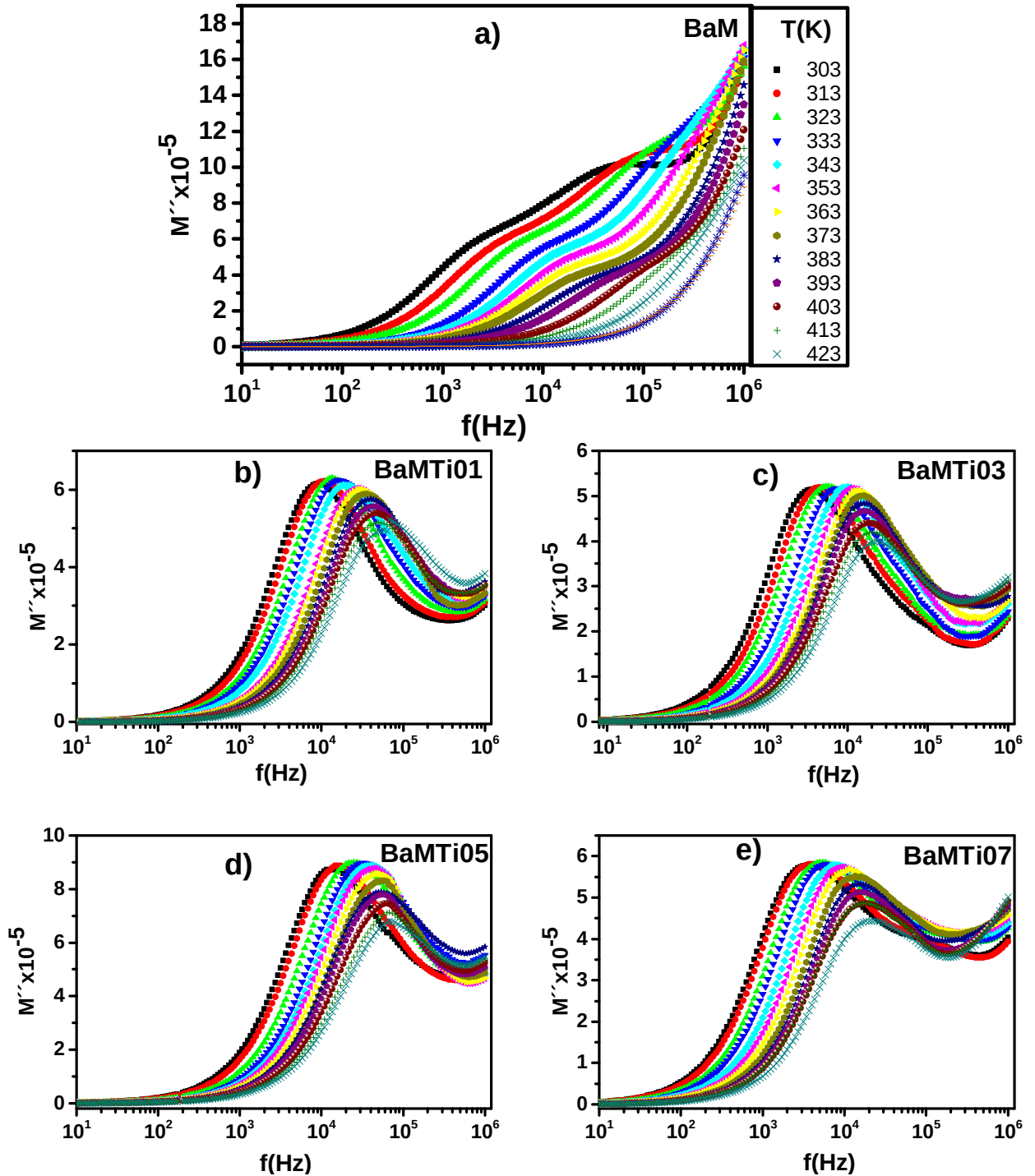


Figura 6.12: (a - f) A variação módulo imaginário (M'') com a frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 7$.



Em contraste, as amostras dopadas mostram um pico de relaxação bem definido nas altas frequências para uma temperatura dada. Estes picos se deslocam para frequências mais altas com o aumento da temperatura, caracterizando um processo de relaxação termicamente ativado. As curvas de M'' também apresentam em todas as temperaturas uma natureza assimétrica em relação aos máximos de pico de relaxação, cujas posições são

dependentes da frequência e da temperatura. A frequência corresponde ao valor máximo do módulo elétrico, conhecido como frequência de relaxamento (f_{max}). A presença destes picos na curva de módulo sugere um mecanismo de relaxamento de condutividade. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que os portadores de carga localizados tornam-se progressivamente ativados com a elevação da temperatura, aumentando a frequência de salto e reduzindo o tempo de relaxamento, o que resulta no deslocamento dos máximos de pico para altas frequências [161]. Também é observado uma ligeira diminuição do máximo do pico (M_{max}) com o incremento da temperatura, similar a impedância imaginária. Um novo incremento no M'' aparece a $f \geq 10^5 \text{ Hz}$ em todas as composições. Este incremento deve estar associado a um novo processo de relaxação que se desenvolve em frequências superiores.

O alargamento assimétrico da curva (M'') indica um aumento do tempo de relaxação e sugere a presença de relaxação não-Debye no material [163,164]. O gráfico (M'') pode ser dividido em duas partes em relação aos máximos de pico de relaxação. O lado esquerdo do máximo de pico de relaxação corresponde à região de baixa frequência, em que os portadores de carga podem se deslocar por longas distâncias, caracterizando o fenômeno de salto bem-sucedido. Já o lado direito do pico está associado à região de alta frequência. Os portadores de carga em faixas de alta frequência são espacialmente confinados em seus poços de potencial e realizam apenas movimentos localizados dentro deles. Isso implica que os portadores de carga são móveis em uma curta distância. O confinamento dos portadores de carga no poço de potencial pode ser devido à presença de defeitos ou camadas interfaciais entre os grãos [77,162]. Resumindo, a área à esquerda do pico de relaxamento máximo é a área que indica o processo de condução de corrente direta, enquanto a área à direita do pico de relaxamento representa o processo de hopping de portadores de cargas.

A dinâmica de relaxamento com a temperatura pode ser avaliada pela construção da curva master do módulo elétrico. A figura 6.13 mostra as curvas normalizadas no intervalo de temperatura de 303 a 423 K. As curvas M'' medidas em diferentes temperaturas se fundem em uma única curva master. Isso implica que a cerâmica apresenta o mesmo mecanismo de relaxamento em todas estas temperaturas, ou seja, os processos de relaxamento dinâmico são independentes da temperatura [165]. Além disso, a literatura revela que a natureza assimétrica dos picos de relaxação em M'' em cerâmicas policristalinas indica o caráter exponencial estendido dos tempos de relaxamento. Ele é definido pela função empírica de Kohlrausch, Williams e Watts (KWW) [136,166]. O processo condutivo que aparece em altas frequências e que foi ilustrado na Figura 6.12 também é visto nas curvas master. Como se observa, as curvas nessa região de frequência para cada temperatura, indicando um processo condutivo que depende da temperatura.

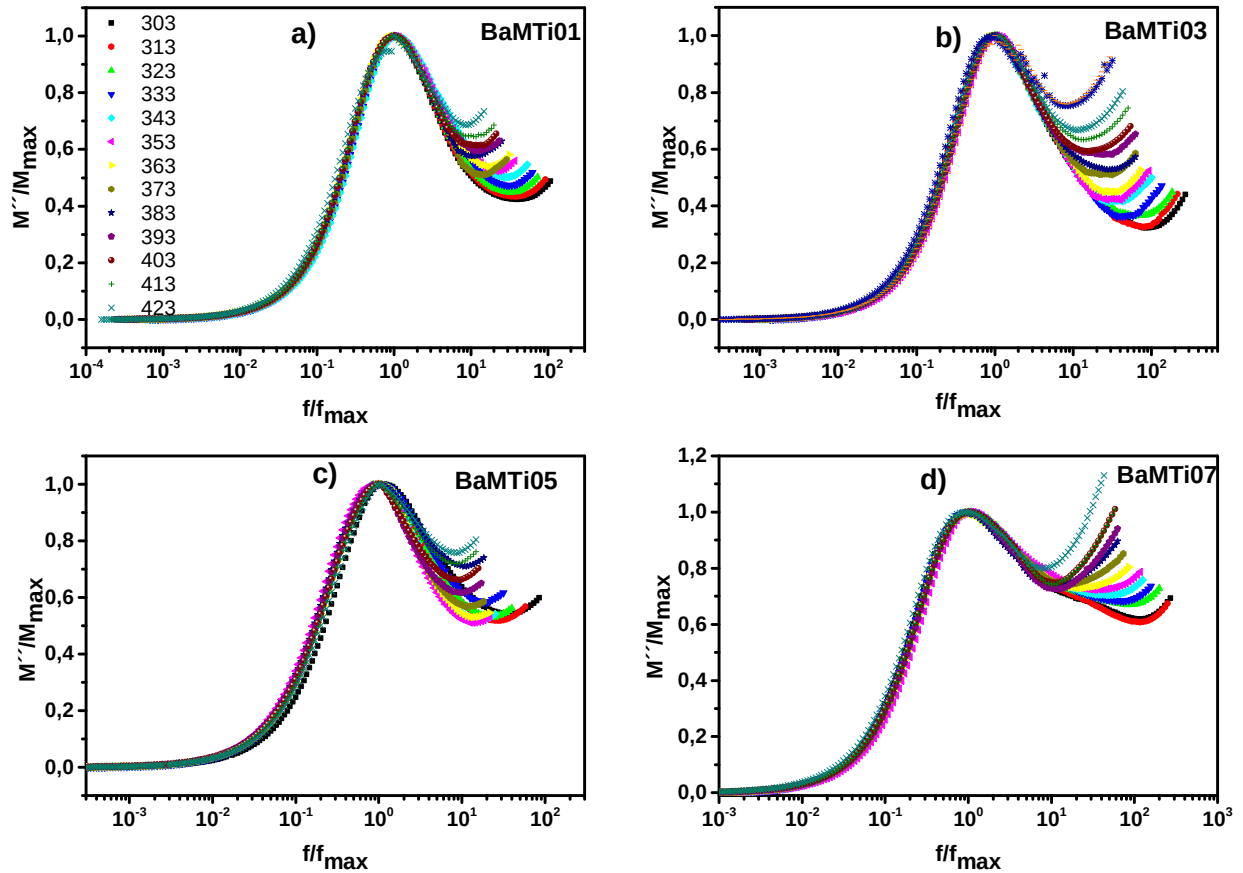
Diferentes modelos empíricos têm sido utilizados para caracterizar o processo de

relaxamento dos processos condutivos. Dentre eles, o deslocamento da f_{max} ou tempo de relaxação, determinado na curva $M''(f)$ e o modelo KWW. Para caracterizar o processo de relaxação das cerâmicas, inicialmente foi realizado o ajuste do módulo elétrico complexo imaginário (M'') utilizando a função de Bergman, conhecida como Kohlrausch-Williams-Watts (KWW), conforme descrito na equação:

$$M'' = \frac{M''_{\max}}{(1 - \beta) + \frac{\beta}{(1+\beta)} \left[\beta \left(\frac{\omega_{\max}}{\omega} \right) + \left(\frac{\omega}{\omega_{\max}} \right)^\beta \right]} \quad (6.4)$$

O parâmetro $M''_{\max}$ representa o valor máximo de M'' , indicando a intensidade do relaxamento dielétrico. Já β é o coeficiente de estiramento da função KWW, utilizado para caracterizar a natureza do relaxamento, seja ele ideal do tipo Debye ou não. β é um parâmetro que representa a distribuição de tempos de relaxamento. Por sua vez, f_{max} corresponde à frequência do campo elétrico aplicado, relacionada à posição do pico de relaxamento no gráfico de M'' em função da frequência.

Figura 6.13: (a – d) Módulo imaginária normalizada ($Z''/Z''_{\max}$) para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ a diferentes temperaturas (303–423 K).



A partir do ajuste das curvas do $M''(f)$ foram determinados os parâmetros: M'' , β e f_{max} em cada composição e temperatura. A Figura 6.14 apresenta: (a) a variação do valor máximo do módulo elétrico imaginário (M''_{max}) e (b) o parâmetro β em função da temperatura para as amostras dopadas com Ti^{4+} . A amostra BaM não foi incluída, pois não apresentou picos de relaxação bem definidos no M'' , impossibilitando a análise desses parâmetros. Na Figura 6.14(a), observa-se que os valores de M''_{max} alcançam um máximo próximo a 333 K e uma tendência geral de diminuição com o aumento da temperatura. A cerâmica BaMT05 exibiu os maiores valores em toda a faixa de temperatura sob estudo. As cerâmicas BaMT01, BaMT07 mostraram valores próximos e a cerâmica BaMT03 apresentou os menores valores de M'' .

A Figura 6.14(b) mostra um comportamento similar para β com uma pequena alteração na temperatura 413 K em todas as amostras. Os valores maiores de β foram obtidos para a cerâmica BaMT01, seguida pela cerâmica BaMT03, a BaMT05 e por último, a amostra BaMT07. Os valores de β são todos menores que 1, confirmando o comportamento não-Debye. O comportamento observado em β com a composição pode ser explicado com base na interação dipolo-dipolo. Com o incremento do conteúdo de Ti^{4+} , o número de dipolos deve diminuir não grão, o qual leva a uma menor interação entre os dipolos, tornando o relaxamento do dipolo mais rápido, levando ao aumento da frequência de relaxamento com a incremento do conteúdo de Ti^{4+} . A alteração de β nas altas temperaturas deve estar associada com a mudança de mecanismo de condução, anteriormente explicada.

O deslocamento dos picos em frequência com o aumento da temperatura segue o comportamento característico dos relaxamentos dielétricos. Esse deslocamento para frequências mais altas ocorre devido ao aumento da energia térmica, que intensifica a mobilidade dos portadores de carga, acelerando sua resposta ao campo elétrico aplicado.

Os valores de τ_{KWW} foram calculados através da expressão $\tau_{KWW} = \frac{1}{2\pi f_{max}}$. Na Figura 6.15 a), mostra-se a dependência de τ_{KWW} com a temperatura e o $\ln(\tau_{KWW})$ com o inverso da temperatura. Um comportamento exponencial em τ é observado para todas as composições. Os maiores valores de τ_{KWW} corresponderam à cerâmica BaMT01, a de menor conteúdo de Ti^{4+} , Os menores valores de τ_{KWW} correspondem à cerâmica BaMT05. Na Figura 6.15 b), dois comportamentos lineares são observados na dependência de $\ln(\tau_{KWW})$ com o inverso da temperatura. A partir do ajuste linear foi determinada a energia de ativação nas duas regiões de temperatura usando a relação de Arrhenius. As linhas retas em cada região de temperatura são paralelas para todas as composições, indicando energia de ativação similares e dois mecanismos de condução diferentes.

Figura 6.14: a) e b) Variação dos parâmetros M_{max} e β , respectivamente, em função da temperatura para diferentes concentrações do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.

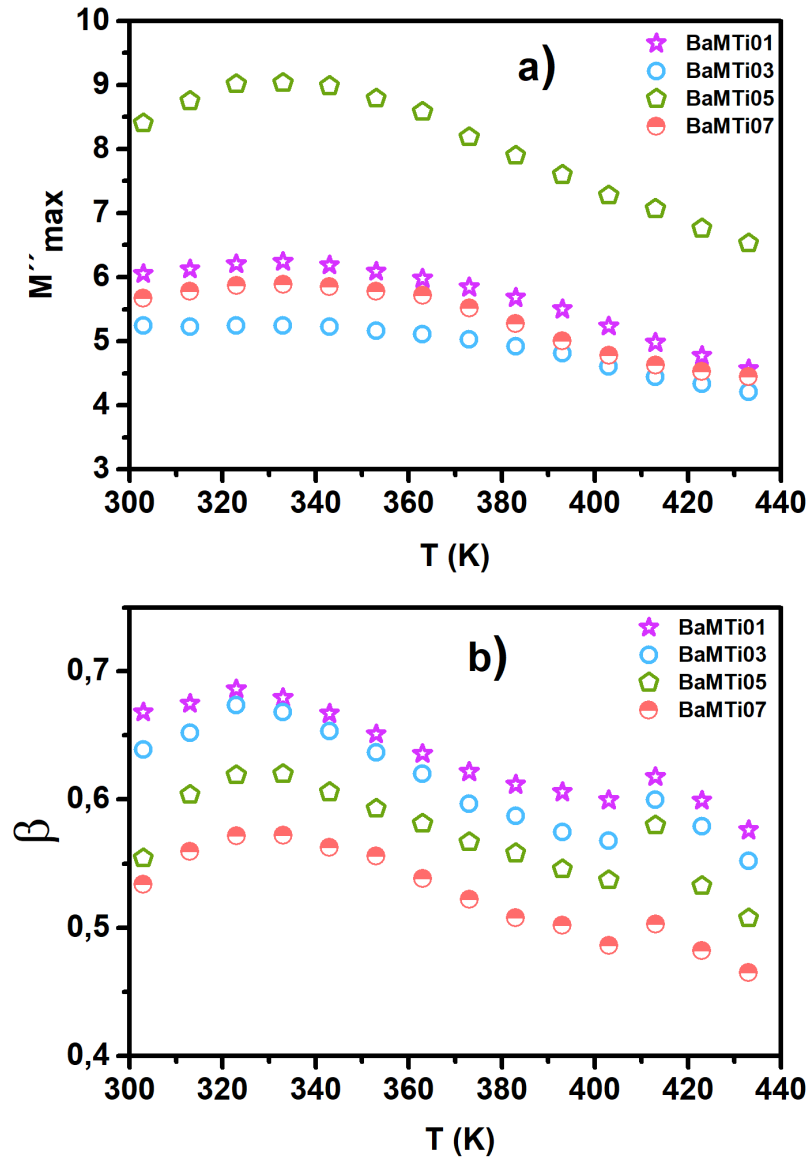
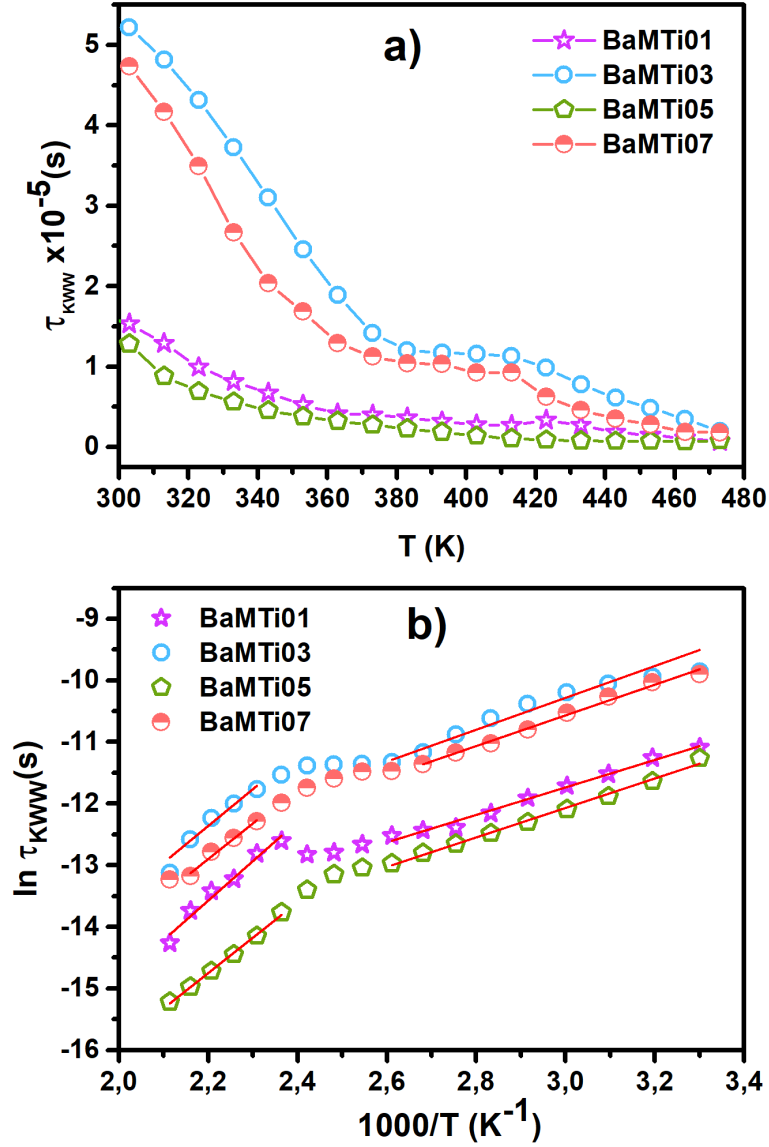


Figura 6.15: Amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,1 \leq x \leq 0,7$. (a) Comportamento de τ_{KWW} em função da temperatura para as amostras dopadas com Ti. (b) Gráfico de Arrhenius ($\ln \tau_{\text{KWW}}$ vs. $1000/T$) utilizado para estimativa da energia de ativação do processo de relaxação.



Na Tabela 6.5 são apresentados os parâmetros ajustados pelo modelo KWW. Os resultados indicam que as amostras dopadas apresentam relaxamento do tipo não-Debye ($\beta < 1$) [161, 167–169].

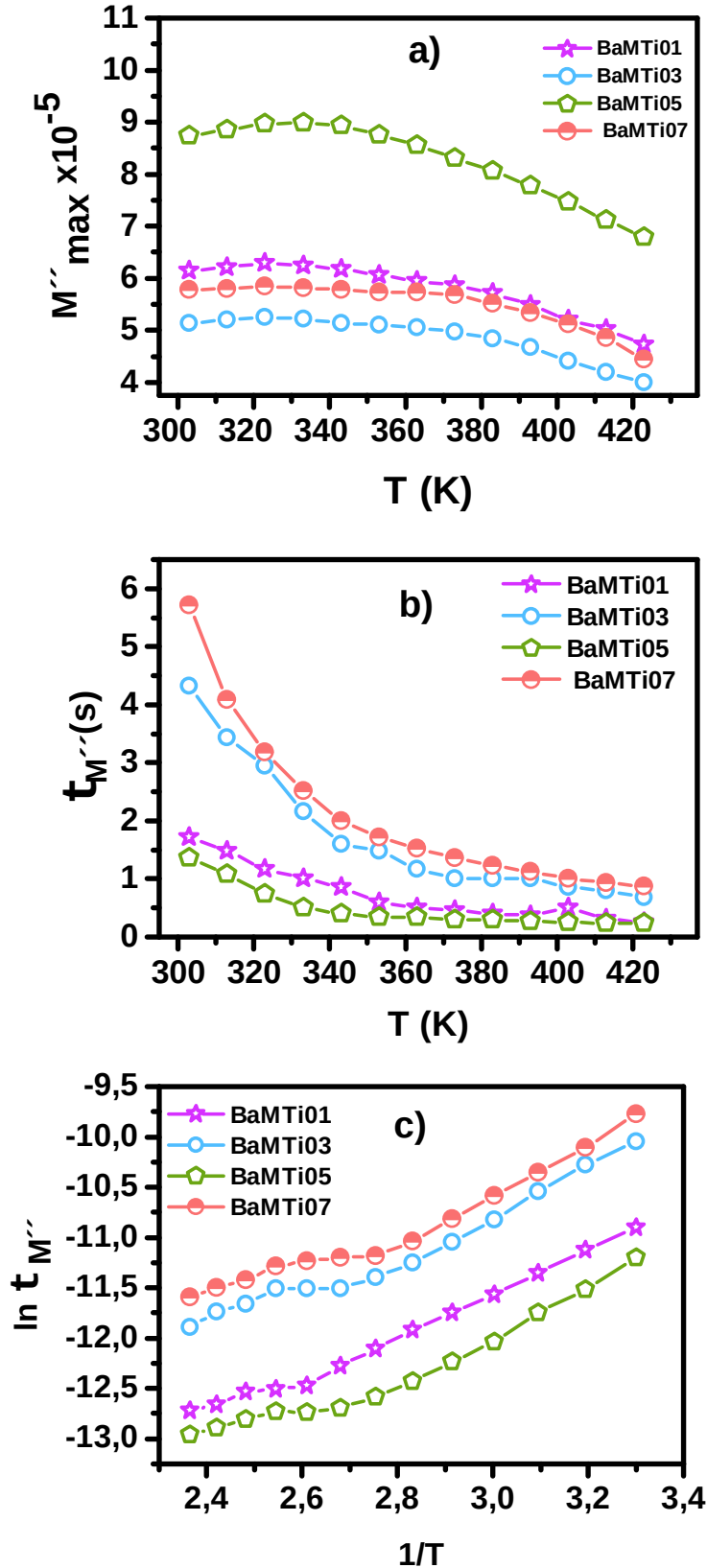
Tabela 6.5: Parâmetros de M , β , τ_{KWW} (s) e R^2 para diferentes amostras em função da temperatura

T (K)	BaMT01				BaMT03			
	M	β	τ_{KWW}	R^2	M	β	τ_{KWW}	R^2
303	6.05E-5	0.668	9.63E-5	0.98	5.25E-5	0.639	5.05E-5	0.98
313	6.12E-5	0.675	8.09E-5	0.97	5.23E-5	0.652	4.66E-5	0.98
323	6.20E-5	0.686	6.22E-5	0.98	5.25E-5	0.673	4.19E-5	0.97
333	6.24E-5	0.679	5.13E-5	0.99	5.24E-5	0.668	3.56E-5	0.97
343	6.19E-5	0.667	4.21E-5	0.98	5.23E-5	0.653	2.98E-5	0.97
353	6.10E-5	0.651	3.48E-5	0.99	5.17E-5	0.637	2.35E-5	0.98
363	5.98E-5	0.636	2.87E-5	0.97	5.11E-5	0.620	1.73E-5	0.98
373	5.84E-5	0.621	2.49E-5	0.98	5.02E-5	0.596	1.42E-5	0.98
383	5.68E-5	0.612	2.29E-5	0.99	4.92E-5	0.587	1.20E-5	0.98
393	5.49E-5	0.606	1.98E-5	0.99	4.81E-5	0.574	1.13E-5	0.99
403	5.24E-5	0.600	1.74E-5	0.97	4.60E-5	0.568	1.16E-5	0.99
413	4.97E-5	0.618	1.69E-5	0.97	4.45E-5	0.600	1.13E-5	0.99
423	4.77E-5	0.599	1.62E-5	0.97	4.33E-5	0.579	9.83E-6	0.99

T (K)	BaMT05				BaMT07			
	M	β	τ_{KWW}	R^2	M	β	τ_{KWW}	R^2
303	8.40E-5	0.554	1.28E-5	0.99	5.67E-5	0.534	5.01E-5	0.97
313	8.75E-5	0.604	3.88E-6	0.99	5.78E-5	0.559	4.38E-5	0.99
323	9.02E-5	0.619	6.91E-6	0.97	5.87E-5	0.571	3.48E-5	0.99
333	9.03E-5	0.620	5.61E-6	0.99	5.90E-5	0.572	2.67E-5	0.99
343	8.98E-5	0.606	4.55E-6	0.99	5.85E-5	0.563	2.04E-5	0.99
353	8.79E-5	0.593	3.79E-6	0.99	5.78E-5	0.556	1.64E-5	0.98
363	8.58E-5	0.581	3.19E-6	0.98	5.72E-5	0.538	1.39E-5	0.99
373	8.18E-5	0.567	2.75E-6	0.98	5.52E-5	0.522	1.16E-5	0.99
383	7.89E-5	0.558	2.27E-6	0.99	5.27E-5	0.508	1.04E-5	0.97
393	7.59E-5	0.546	1.84E-6	0.97	5.01E-5	0.502	1.03E-5	0.98
403	7.28E-5	0.537	1.36E-6	0.99	4.78E-5	0.486	9.24E-6	0.98
413	7.06E-5	0.579	1.04E-6	0.99	4.63E-5	0.503	7.96E-6	0.99
423	6.76E-5	0.532	8.55E-7	0.98	4.53E-5	0.482	6.25E-6	0.99

Para confirmar estes resultados, o valor de $\tau_{M''}$ foi também calculado a partir da relação $\tau_{M''} = \frac{1}{2\pi f_{\text{max}}}$, ver figura 6.16. Observa-se que o parâmetro $M_{\text{máx}}$ é mais elevado nas amostras dopadas, o que destaca o impacto da dopagem nos mecanismos dielétricos. A largura ω também se apresenta mais acentuada nessas amostras, refletindo uma maior dispersão nos tempos de relaxamento, possivelmente associada à introdução de defeitos estruturais causados pela dopagem. Além disso, os altos valores de coeficiente de determinação ($R^2 > 0,9$) confirmam a qualidade dos ajustes realizados, reforçando a confiabilidade dos parâmetros extraídos.

Figura 6.16: Amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,1 \leq x \leq 0,7$ a) Máximos de M'' em função da temperatura. b) Comportamento do tempo de relaxação ($\tau_{M''}$) em função da temperatura (T) c) $\tau_{M''}$ obtido a partir do módulo dielétrico imaginário



Comparativamente, os picos de relaxação na amostra BaMTi05 apresentam uma amplitude de Z'' significativamente menor, sugerindo uma menor polarização no material. Por outro lado, a amostra BaMTi07 mostra um comportamento notavelmente mais acentuado em baixas temperaturas, com picos de Z'' mais altos, indicativo de que a presença aumentada de titânio favorece um processo de polarização interfacial mais robusto em tais condições. Este fenômeno pode ser atribuído à influência do titânio na modificação das barreiras de energia potencial na interface dos grãos, promovendo uma resposta dielétrica diferenciada sob variação térmica.

Tabela 6.6: Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelos modelos Arrhenius e KWW.

Amostra	E_a (eV)			
	Frequência de Relaxação		Modelo KWW	
	τ_{M_r}'			
	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura
BaM	$0,233 \pm 0,002$	$0,60 \pm 0,01$	$0,239 \pm 0,003$	$0,60 \pm 0,03$
BaMTi01	$0,190 \pm 0,003$	$0,53 \pm 0,01$	$0,195 \pm 0,002$	$0,53 \pm 0,01$
BaMTi03	$0,192 \pm 0,001$	$0,53 \pm 0,03$	$0,214 \pm 0,004$	$0,52 \pm 0,01$
BaMTi05	$0,215 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,02$	$0,210 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,01$
BaMTi07	$0,200 \pm 0,001$	$0,50 \pm 0,02$	$0,203 \pm 0,005$	$0,51 \pm 0,02$

O gráfico combinado de Z'' e M'' em função da frequência, ver Figura 6.17, ajuda a identificar o mecanismo dominante de portadores de carga; movimento de longo ou curto alcance dos portadores de carga. Se, em qualquer temperatura, os picos ocorrerem na mesma frequência no gráfico combinado de Z'' e M'' em função da frequência, então o processo de relaxamento é dominado pelo movimento de longo alcance dos portadores de carga. Além disso, em qualquer temperatura, a sobreposição de picos no gráfico combinado de Z'' e M'' versus frequência ocorre para relaxamento do tipo Debye. Qualquer desvio disso sugere comportamento de relaxamento não-Debye. Se os picos no gráfico combinado de Z'' e M'' versus frequência ocorrerem em frequências diferentes, então o processo de relaxamento é dominado pelo movimento de curto alcance dos portadores de carga, o seja, o processo de relaxamento localizado domina [77, 140, 156, 159, 170, 171]

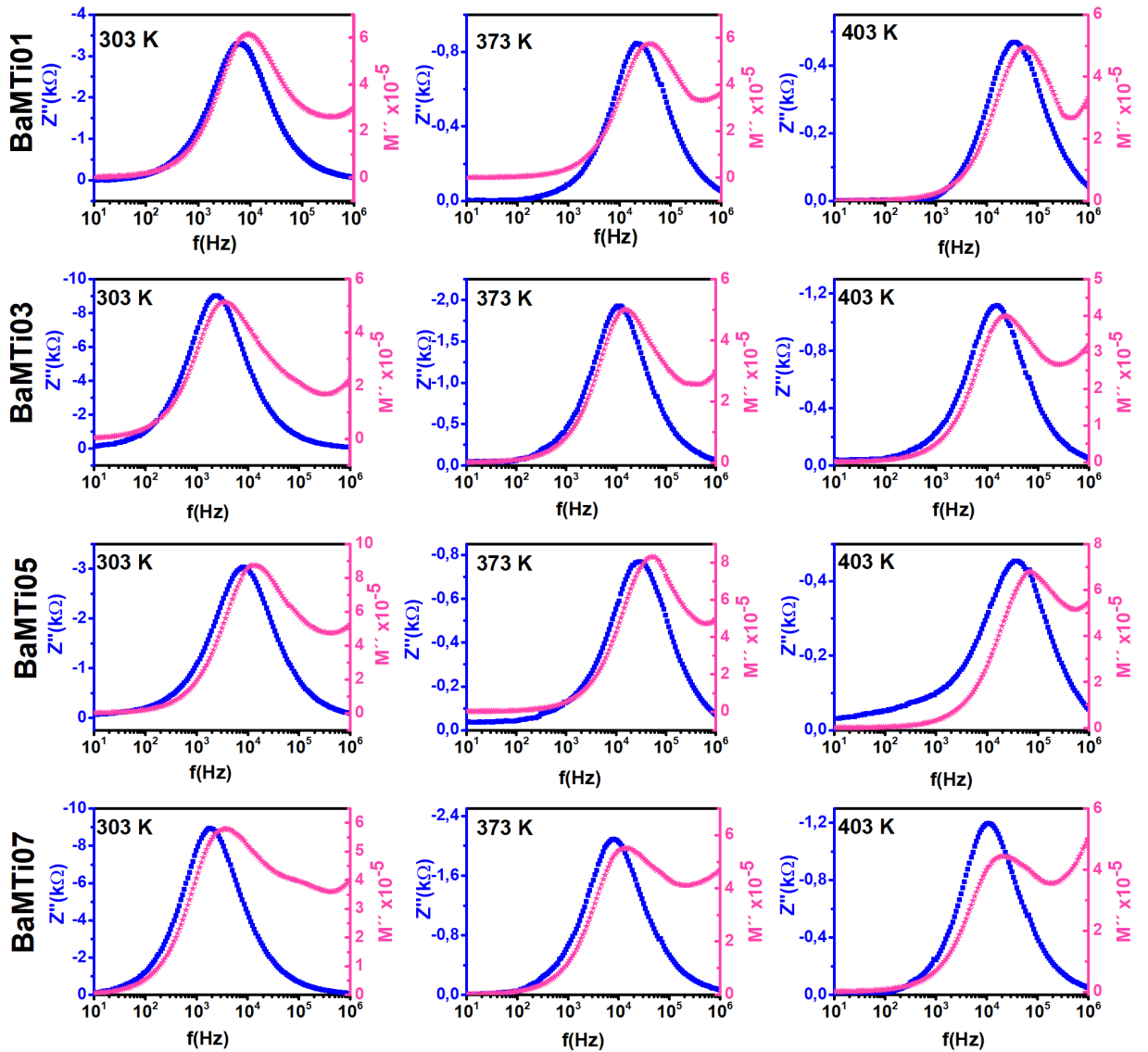
Na Figura 6.17, mostra-se o comportamento de Z'' e M'' com a frequência em três temperaturas (303, 373 e 423 K) para as cinco composições estudadas. As temperaturas selecionadas para a análise das cinco amostras foram escolhidas com base na presença de picos tanto na impedância imaginária (Z'') quanto no módulo elétrico imaginário (M'').

A incompatibilidade entre os picos de Z'' e M'' em função da frequência sugere que o processo de relaxação é dominado pela condução de curto alcance dos portadores de carga [155]. No entanto, se os picos estão alinhados ou quase coincidentes na mesma frequência,

isso indica um movimento de longo alcance dos portadores de carga, caracterizando um relaxamento do tipo Debye. [156–158, 172–174]. O movimento de longo alcance das vacâncias de oxigênio promove a condução iônica, enquanto o movimento de curto alcance das vacâncias de oxigênio e elétrons facilita a reorientação dos dipolos, resultando no fenômeno de relaxação dielétrica [79].

Na amostra BaMT01 a 383 K, observa-se que os picos de Z'' e M'' estão alinhados ou quase coincidentes, com ambos ocorrendo em torno da mesma frequência (10^5 Hz), sugerindo um mecanismo de condução de longa distância. Isso indica que os portadores de carga se movem através do material de maneira mais contínua, caracterizando um comportamento de condução de longo alcance.

Figura 6.17: a)-e) Comportamento da impedância imaginária (Z'') e do módulo dielétrico imaginário (M'') em função da frequência para diferentes concentrações na estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0,0 \leq x \leq 0,7$.



Nas amostras BaM, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07 a separação do pico entre Z'' e o pico principal de M'' indica um comportamento de condução localizada, no qual os portadores de carga realizam saltos curtos entre cátions adjacentes. Na amostra BaM, observa-se a presença de dois picos de relaxamento para o módulo imaginário, porém nenhum coincide com o pico da impedância, sugerindo que o transporte de carga é de curto alcance.

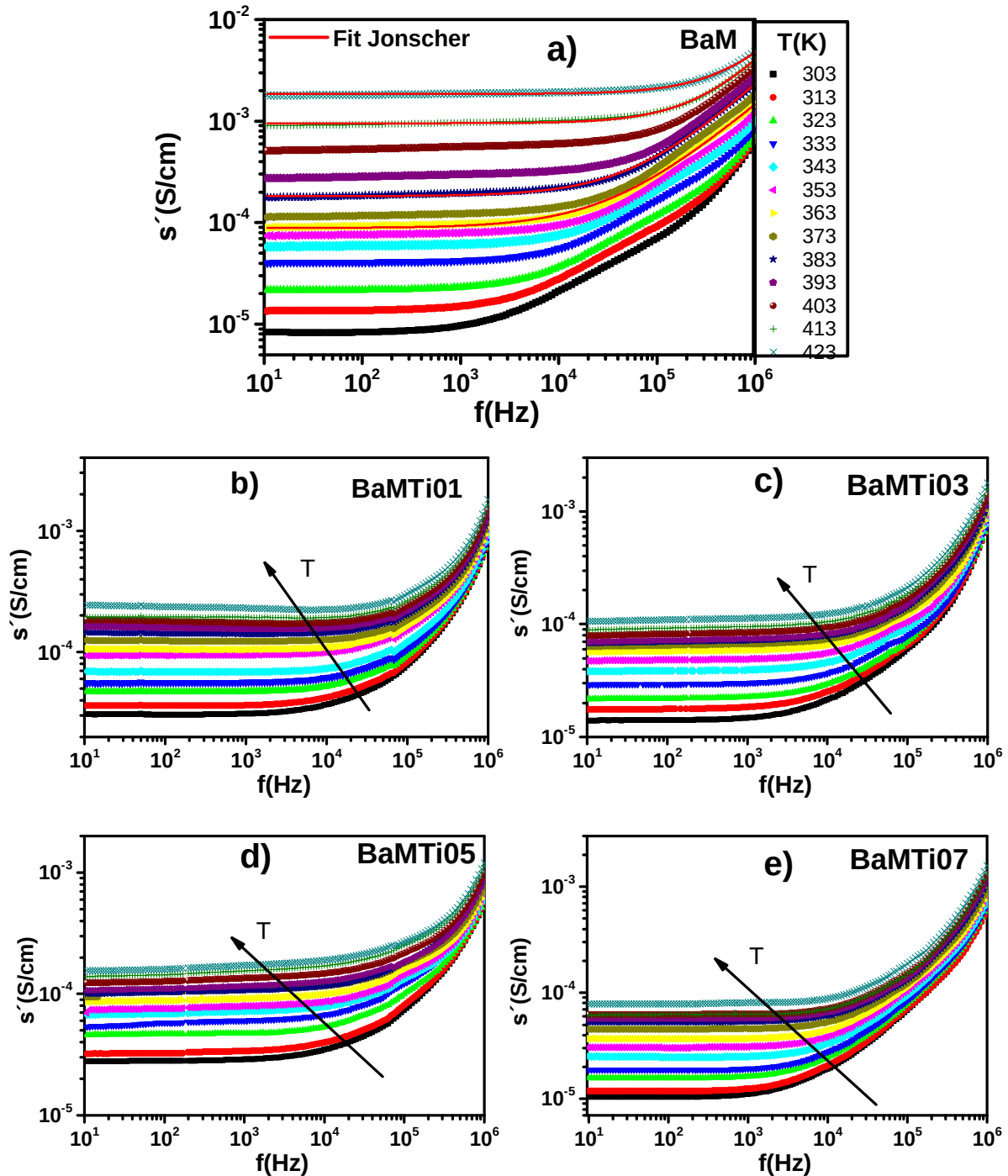
6.3 Análise da Condutividade AC com base no Modelo de Jonscher

A hexaferrita do tipo M é reportada como um material de baixa condutividade. Para compreender o mecanismo de condução das cerâmicas em estudo, a condutividade elétrica foi calculada a partir dos dados dielétricos, utilizando a equação 3.31. A figura 6.18 apresenta a parte real de condutividade elétrica de corrente alternada (σ') em função da frequência (f) para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,0, 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,7$, nas temperaturas entre 303 K e 423 K. O gráfico (a) refere-se à amostra pura (BaM), cujas curvas experimentais foram ajustadas segundo a lei de potência de Jonscher (linha vermelha), equação 3.19, evidenciando o bom ajuste teórico dos dados. Já os gráficos (b) a (e) mostram os espectros para as amostras dopadas (BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07).

Nas baixas frequências, observa-se uma zona que independe da frequência. Esta região se associa com a condutividade de portadores livres, denominada condutividade Corrente contínua (σ_{DC}). A σ_{DC} aumenta com o incremento da temperatura em todas as composições. Uma zona dispersiva é observada para a região de altas frequências. Esta região está relacionada com a condutividade de corrente alternada e também aumenta com o incremento da temperatura para todas as composições. A σ_{DC} representa os saltos de longo alcance (SLA) ou saltos bem sucedidos e a σ_{CA} os saltos de curto alcance (SCA) dos portadores de carga ou salto mal sucedidos [79]. A partir da Figura 6.18, observa-se que os mecanismos de SLA e SCA contribuem para o processo de condução do Ti^{4+} substituído na $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ com $0,0 \leq x \leq 0,7$.

Do ajuste através da lei de potência universal de Jonscher, equação 3.19, foram calculados os parâmetros σ_{DC} que representa a condutividade DC do material e independente da frequência, A e s , parâmetros que dependem da temperatura. Nas ferritas, a condução ocorre principalmente pelos saltos de elétrons entre as posições octaédricas Fe^{2+} e Fe^{3+} . Esse processo intensifica-se com o aumento da frequência, resultando em maior condutividade [168].

Figura 6.18: a)-e) Condutividade real (σ') em função da frequência para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.



A Tabela 6.7 apresenta os parâmetros obtidos através do ajuste para todas as amostras. As curvas foram ajustadas de forma tal que o parâmetro estatístico χ^2 reduzido se manteve inferior a 10^{-12} , o qual mantém o desvio padrão dos parâmetros determinados na segunda ou terceira casa decimal. Observa-se que todos os parâmetros referidos na Tabela 6.7 variam com a temperatura. O estudo do comportamento dos parâmetros de equação de Jonscher permitirão determinar o tipo de portador de carga e o mecanismo de condutividade associado a o sistema em investigação.

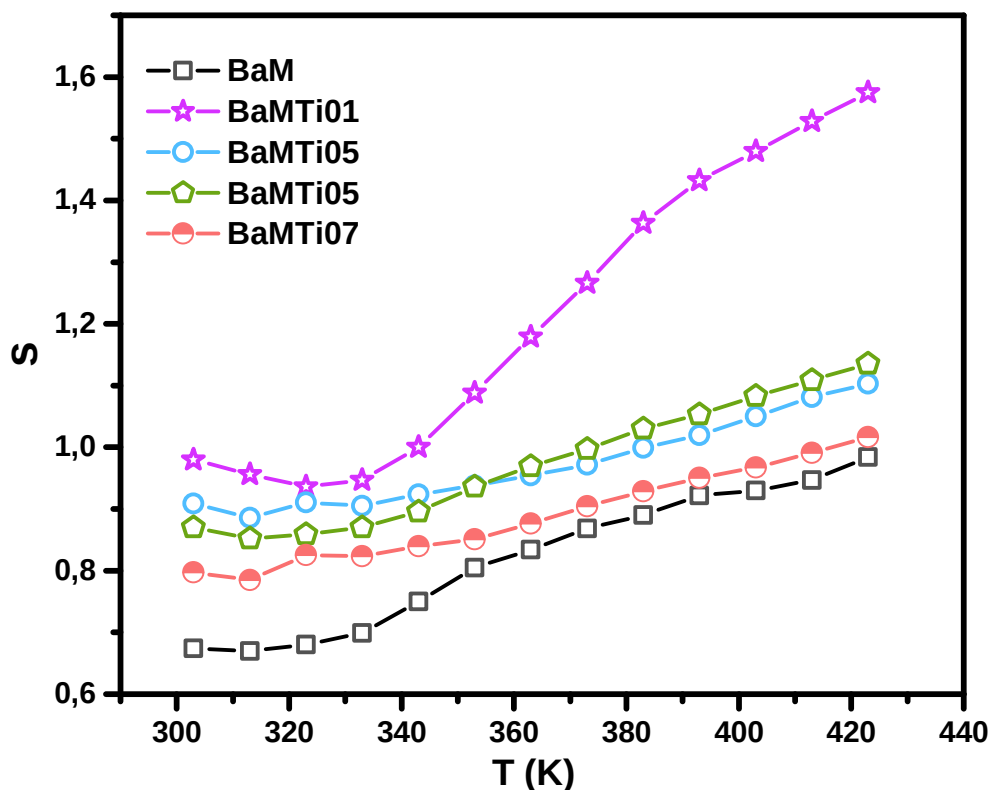
Tabela 6.7: Parâmetros de condutividade (σ_{DC}), pré-exponencial (A) e fator de dispersão (s) para o sistema cerâmico $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ a diferentes temperaturas.

T (K)	BaM			BaMTi01		
	σ_{DC}	A	s	σ_{DC}	A	s
303	7.48E-6	2.70E-8	0.674	3.05E-5	6.22E-10	0.980
313	1.22E-5	3.52E-8	0.670	3.58E-5	6.69E-10	0.956
323	1.56E-5	3.25E-8	0.680	4.70E-5	1.73E-10	0.936
333	1.99E-5	3.03E-8	0.699	5.57E-5	2.87E-10	0.947
343	5.92E-5	1.88E-9	0.750	6.87E-5	2.62E-10	1.002
353	3.94E-5	1.17E-9	0.805	8.51E-5	9.98E-11	1.088
363	4.87E-5	3.44E-9	0.834	1.05E-4	5.70E-11	1.179
373	5.81E-5	6.82E-9	0.868	1.24E-4	6.56E-10	1.266
383	6.83E-5	9.75E-9	0.890	1.42E-4	8.19E-11	1.363
393	7.55E-5	4.25E-9	0.922	1.62E-4	2.07E-10	1.432
403	8.44E-5	3.97E-9	0.930	1.81E-4	2.91E-09	1.479
413	9.22E-5	3.67E-9	0.947	1.99E-4	2.69E-11	1.528
423	1.18E-4	2.74E-9	0.984	2.369E-4	2.61E-14	1.575

T (K)	BaMTi03			BaMTi05			BaMTi07		
	σ_{DC}	A	s	σ_{DC}	A	s	σ_{DC}	A	s
303	1.39E-5	1.92E-09	0.909	2.80E-5	2.02E-9	0.870	9.98E-6	1.69E-09	0.79744
313	1.75E-5	8.58E-10	0.886	3.26E-5	2.59E-9	0.852	1.12E-5	1.05E-10	0.78479
323	2.17E-5	2.40E-09	0.911	4.59E-5	5.10E-9	0.802	1.52E-5	1.38E-10	0.82535
333	2.92E-5	3.18E-09	0.905	5.74E-5	8.89E-9	0.769	1.82E-5	1.11E-10	0.82342
343	3.82E-5	4.37E-09	0.923	6.88E-5	1.37E-8	0.729	2.41E-5	2.24E-10	0.83963
353	4.71E-5	1.31E-09	0.735	7.56E-5	1.25E-8	0.742	2.97E-5	7.34E-10	0.85102
363	5.71E-5	6.59E-10	0.836	8.79E-5	1.36E-8	0.738	3.59E-5	2.44E-10	0.8762
373	6.55E-5	6.40E-11	0.947	1.05E-4	1.44E-8	0.738	4.48E-5	7.02E-10	0.9044
383	6.95E-5	7.32E-10	0.966	1.03E-4	8.02E-9	0.715	5.18E-5	1.51E-10	0.92887
393	7.24E-5	9.06E-11	1.019	1.105E-4	3.36E-8	0.669	5.62E-5	1.38E-10	0.95074
403	8.25E-5	2.01E-10	0.981	1.28E-4	3.72E-8	0.653	6.19E-5	1.63E-10	0.95504
413	1.39E-4	4.90E-11	0.895	1.46E-4	5.93E-8	0.631	6.22E-5	5.47E-11	0.97893
423	2.75E-4	1.69E-11	0.893	1.61E-4	9.48E-8	0.613	7.86E-5	1.80E-11	0.96364

A variação do expoente de frequência s com a temperatura sugere mecanismos de condução distintos em materiais. Quando s é independente da temperatura, indica um mecanismo de tunelamento quântico. No caso do mecanismo de saltos de polarons pequenos, s aumenta com a temperatura; Em mecanismos de saltos polarons grandes, s inicialmente diminui com a temperatura, atinge um mínimo e depois volta a aumentar. Se o mecanismo predominante for o salto de barreira correlacionada, s tende a diminuir com o aumento da temperatura [141, 156]. A partir do ajuste da condutividade total usando a lei de Jonscher foi determinada o parâmetro $s(T)$, o qual é mostrada na figura 6.19.

Figura 6.19: Variação do expoente s da equação de Jonscher em função da temperatura para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.



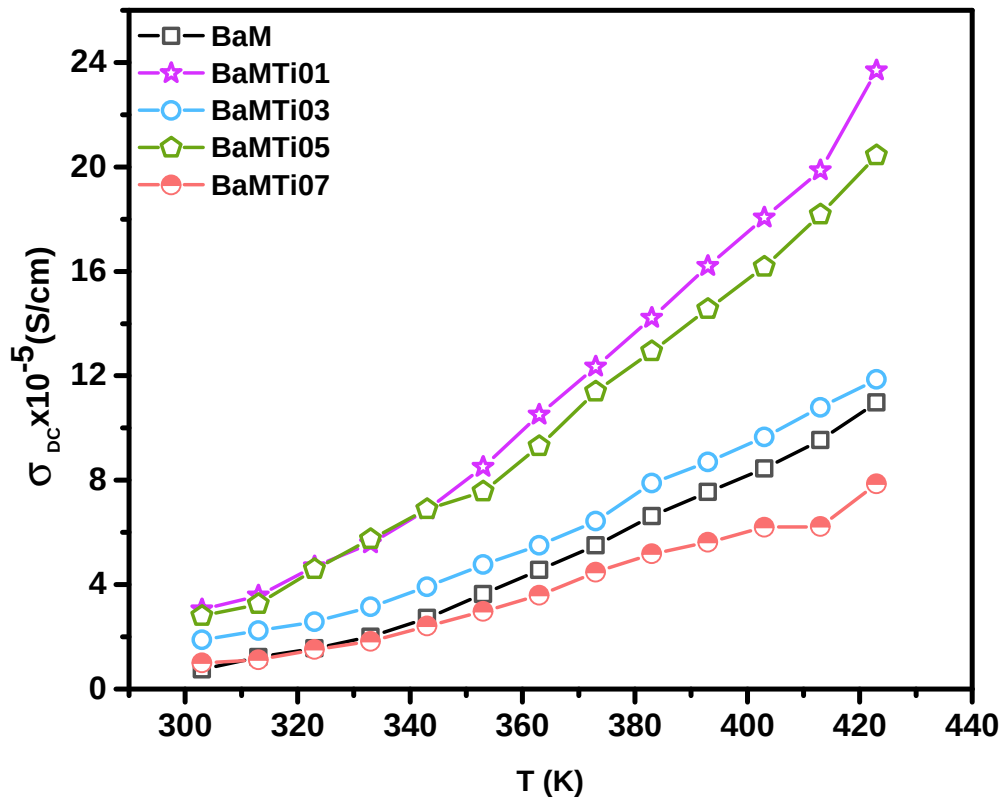
A variação do parâmetro s com a temperatura, Figura 6.19, fornece indícios sobre o mecanismo de condução. As amostras dopadas com Ti^{4+} exibem valores de s mais elevados que a BaM, indicando maior dispersão nos tempos de relaxação. A amostra BaMTi01 apresenta o crescimento mais acentuado, ultrapassando 1,5 em altas temperaturas. O aumento de s com a temperatura sugere predominância do mecanismo de salto de polaron pequeno (SPH) [77, 79, 161]. Na cerâmica BaM, obtêm-se os menores valores de s , assim como sua variação mais suave com a temperatura. No entanto, o aumento de s com a temperatura indica que pode existir também um mecanismo de salto de polaron pequeno nesta cerâmica, motivado por as vacâncias de oxigênios que se criam no processo de sinterização.

Outro aspecto importante está relacionado com os valores que alcança o expoente s . A análise da literatura indica que, para valores do parâmetro s menores que 1, o transporte eletrônico ocorre por meio de saltos rápidos e translacionais dos elétrons, sugerindo uma mobilidade a maiores distâncias dentro do material. Em contraste, valores de s superiores a 1 apontam para um movimento localizado, com saltos restritos a posições vizinhas, o que reflete um transporte mais limitado [168, 175].

A partir da identificação do possível mecanismo de condução por meio do comportamento do parâmetro s com a temperatura, pode-se determinar a energia de ativação envolvida no processo de condução nas altas frequências, utilizando a dependência da σ_{DC}

com a temperatura. A σ_{DC} , também obtida a partir do ajuste da equação de Jonscher, é mostrada na Figura 6.20 para todas as composições, na faixa de 303 a 423 K. Observa-se um rápido aumento com o incremento da temperatura. As amostras BaMTi01 e BaMTi05 apresentaram os maiores valores de σ_{DC} , seguidas pela cerâmica BaMTi03, pela BaM e, por último, pela BaMTi07. A alta resistividade observada em temperatura ambiente, juntamente com sua rápida diminuição com o aumento da temperatura, confirma que as propriedades de transporte das hexaferritas $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ são governadas principalmente pelo salto de elétrons entre os sítios octaédricos vizinhos de Fe e pelas vacâncias de oxigênio ao redor do cátion Fe [137, 151, 176, 177]. Essa observação sugere que o salto de elétrons entre sítios localizados ou deslocalizados é termicamente ativado. Para confirmar esse resultado, a evolução térmica de $\sigma_{DC}(T)$ foi analisada utilizando a relação de Arrhenius.

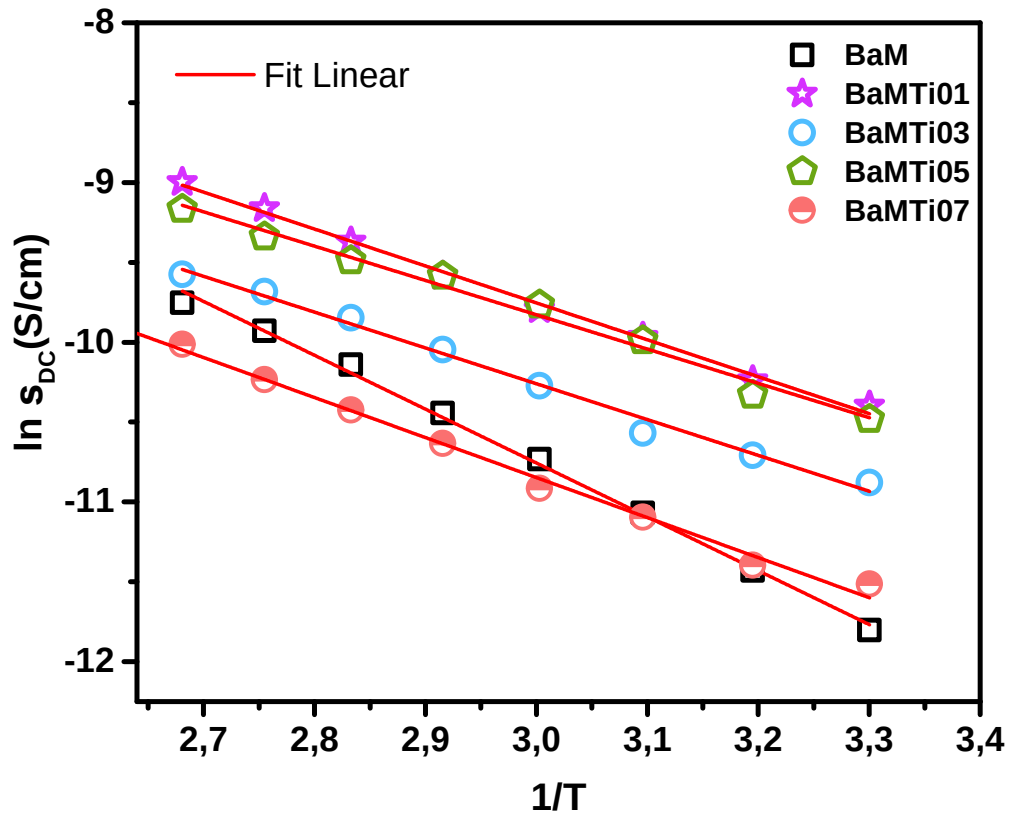
Figura 6.20: Condutividade DC (σ_{DC}) em função da temperatura (T) para as amostras $BaFe_{12-x}Ti_xO_{19}$ com $x = 0,0, 0,1, 0,3, 0,5$ e $0,7$.



A Figura 6.21 apresenta a variação do $\ln(\sigma_{DC})$ em função do inverso da temperatura ($1/T$). O eixo x varia de aproximadamente 2,7 a 3,35 K^{-1} , enquanto o eixo y abrange valores de -12 a -8 . Observa-se, para todas as amostras, um comportamento linear decrescente de $\ln \sigma_{DC}$ com o aumento de $1/T$. A análise da figura evidencia que a (σ_{DC}) aumenta com a temperatura para todas as cerâmicas, comportamento típico de materiais semicondutores. Esse aumento, observado na forma de um decaimento linear de $\ln \sigma_{DC}$ com $1/T$, está de acordo com a equação de Arrhenius, que descreve processos de condução

dominados por salto termicamente ativado [161]. Nesse mecanismo, os portadores de carga, geralmente íons, elétrons ou lacunas, superam barreiras de potencial elétrico mediante energia térmica, realizando saltos entre estados disponíveis. A presença do dopante Ti^{4+} nas amostras dopadas favorece esse processo ao introduzir desordens estruturais e estados intermediários, o que pode reduzir a energia de ativação necessária para o salto. Comparando-se com a amostra BaM, nota-se que as dopadas apresentam valores mais elevados de $\ln \sigma_{\text{DC}}$, indicando maior condutividade. Essa melhora pode ser explicada pelo aumento da mobilidade dos portadores ou pela maior densidade de estados favoráveis ao transporte de carga. Portanto, os dados experimentais confirmam que a dopagem com Ti^{4+} intensifica a condução elétrica via mecanismo de salto, reforçando o caráter semiconductor do sistema e a eficácia da substituição catiônica como estratégia para otimização das propriedades elétricas em hexaferritas [178].

Figura 6.21: $\ln(\sigma_{\text{dc}})$ em função de T^{-1} para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.



No caso de hopping de polarons pequenos a condutividade seguem a equação [77]:

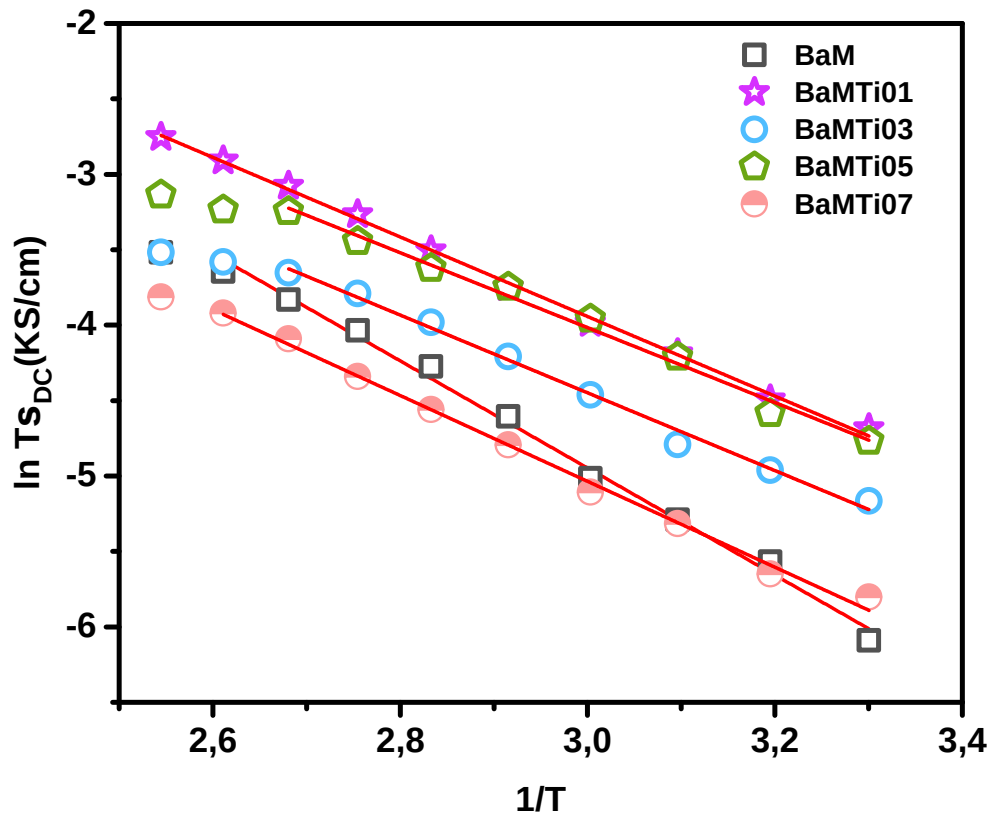
$$\sigma_{\text{DC}} = \frac{A}{T^m} \exp\left[-\frac{E_a}{k_B T}\right] \quad (6.5)$$

,

onde E_a é a energia de ativação do processo de condução e $m = 3/2$ para salto de polarons pequenos em regime não adiabático e $m = 1$ para regime adiabático. Na

Figura 6.22, mostra-se a dependência de $\ln(T\sigma_{DC})$ em função de $1/T$ para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$. Linhas retas são observadas para todas as composições. Mediante o ajuste linear foi determinada a energia de ativação e os valores são apresentados na Tabela 6.8. Os valores de energia de ativação determinados usando a lei de Arrhenius para a σ_{DC} e pela equação (6.4) apresentaram valores bem próximo o que sugere que nas altas frequências e baixas temperaturas o mecanismo de hopping de elétrons acontece com o transporte de polarons pequenos não regime adiabático.

Figura 6.22: Variação de $\ln(T\sigma_{DC})$ em função de $1/T$ para o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$.



Os valores de E_a , Tabela 6.8, indicam que, em baixa temperatura, a dopagem com Ti reduz significativamente a barreira de ativação, favorecendo o transporte por saltos de elétrons conforme previsto pelo modelo VRH de Mott. Em alta temperatura, E_a mantém-se próximo de 0,50–0,54 eV para todas as amostras, sugerindo um mecanismo de condução menos sensível à dopagem. Os dois modelos analisados apresentaram boa concordância, com o hopping de elétrons fornecendo valores ligeiramente superiores em baixa temperatura. Esses resultados confirmam que a desordem induzida pelo Ti intensifica a condução em regime de baixas temperaturas.

Tabela 6.8: Energias de ativação E_a (eV) obtidas pelos modelos de Jonscher e hopping de elétrons.

Amostra	E_a (eV)			
	Modelo de Jonscher ($\tau_{M_r'}$)		Modelo hopping de elétrons	
	$\ln \sigma_{DC}$		$\ln(T \sigma_{DC})$	
	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura	Processo Baixa Temperatura	Processo Alta Temperatura
BaM	$0,271 \pm 0,003$	$0,50 \pm 0,02$	$0,280 \pm 0,001$	$0,54 \pm 0,02$
BaMT01	$0,195 \pm 0,006$	$0,53 \pm 0,01$	$0,223 \pm 0,003$	$0,53 \pm 0,01$
BaMT03	$0,193 \pm 0,001$	$0,51 \pm 0,02$	$0,222 \pm 0,002$	$0,52 \pm 0,01$
BaMT05	$0,185 \pm 0,002$	$0,51 \pm 0,02$	$0,214 \pm 0,002$	$0,51 \pm 0,01$
BaMT07	$0,173 \pm 0,002$	$0,50 \pm 0,02$	$0,204 \pm 0,001$	$0,50 \pm 0,02$

Para determinar o mecanismos de condutividade nas baixas frequências foi analisada a dependência da condutividade em corrente contínua (σ_{DC}) do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ usando o modelo de hopping de alcance variável de Mott, (VRH). Segundo Mott [179], o transporte de carga em materiais semicondutores ou desordenados por meio de saltos térmicos entre estados localizados próximos ao nível de Fermi e a probabilidade de salto é otimizada. Este modelo prevê que a condutividade segue a relação:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_1}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (6.6)$$

,

onde σ_0 e T_1 são constantes. Seguindo a equação VRH, a Figura 6.23 apresenta os ajustes lineares de $\ln \sigma_{DC}$ em função de $T^{-1/4}$, confirmando o bom enquadramento dos dados experimentais ao modelo VRH. Embora este estudo se concentre em hexaferritas do tipo M, comportamentos semelhantes também foram observados em ferritas do tipo espinélio, tanto em regiões de baixa quanto de alta temperatura, conforme relatado por Senthil Kumar [161].

Os resultados obtidos indicam que o mecanismo de condução ocorre por meio de saltos de elétrons entre sítios vizinhos, com ativação térmica. A inclinação das curvas permite estimar o parâmetro T_1 , associado ao grau de desordem do sistema, além de possibilitar o cálculo da energia de ativação efetiva $W(T)$ e da distância média de salto R . Esses parâmetros são fundamentais para confirmar a aplicabilidade do modelo VRH de Mott às amostras investigadas. O valor de T_1 foi calculado a partir da inclinação da reta. Usando a equação:

$$T_1 = \frac{2.8e^2}{\pi k_B \varepsilon \xi} \quad (6.7)$$

onde e é a carga de um elétron, ε é a permissividade dos materiais e ξ é o comprimento de decaimento da função de onda dos polarons localizados. Este comprimento de localização é calculado a partir da Equação (6.6). O valor da constante dielétrica, ε , é obtido a partir da medição a 1 kHz. Os valores de T_1 e de $|\xi|$ são mostrados na Tabela 6.9. Assim, confirma-se que o mecanismo VRH é responsável pelo salto de elétrons em baixas temperaturas e baixas frequências, ou seja, na condutividade DC.

Figura 6.23: Variação de $\ln \sigma_{DC}$ em função de $T^{-1/4}$ para as amostras $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ para $0, 0 \leq x \leq 0,7$.

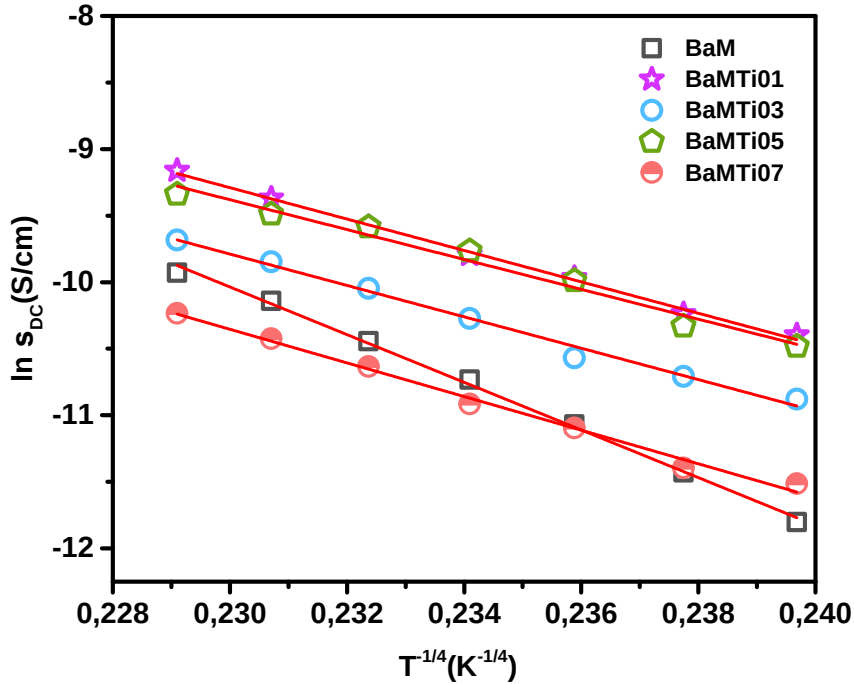


Tabela 6.9: Parâmetros T_1 e ξ obtidos para as amostras.

Amostra	$T_1 \times 10^8$ (K)	$\xi \times 10^{-11}$ (m)
BaM	$0,474 \pm 0,002$	$2,22 \pm 0,003$
BaMTi01	$2,134 \pm 0,004$	$5,089 \pm 0,003$
BaMTi03	$2,149 \pm 0,003$	$5,53 \pm 0,005$
BaMTi05	$1,032 \pm 0,002$	$1,28 \pm 0,002$
BaMTi07	$2,917 \pm 0,001$	$3,69 \pm 0,002$

6.4 Permissividade Complexa. Mecanismo de Polarização

A Figura 6.24 apresenta a variação da permissividade dielétrica real (ε') em função da frequência, em diferentes temperaturas, para as cerâmicas $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7$. Na Figura 6.24 a), referente à amostra BaM, observa-se que

ε' apresenta valores elevados em baixas frequências e decresce acentuadamente com o aumento da frequência, comportamento característico de polarização interfacial do tipo Maxwell–Wagner. No entanto, com o aumento da temperatura, os valores de ε' diminuem progressivamente ao longo de toda a faixa de frequência analisada, indicando uma possível redução da polarização efetiva, possivelmente associada à menor retenção de cargas em regiões interfaciais ou à ausência de dopantes que favoreçam a condução.

Nas Figuras 6.24(b) a (e), referentes às amostras dopadas com titânio, verifica-se a manutenção da tendência de decaimento de ε' com o aumento da frequência, embora com variações de magnitude entre as composições. Em particular, a amostra BaMTi03, Figura 6.24(c), apresenta os maiores valores de ε' ao longo da faixa de frequências e temperaturas, indicando um efeito positivo da dopagem com Ti^{4+} na polarização do material. Já a amostra BaMTi07, Figura 6.24 e), mostra uma redução considerável nos valores de ε' , o que pode estar associado à saturação do efeito da dopagem, à redução da densidade de portadores polarizáveis ou à limitação de mecanismos de polarização em função da concentração excessiva de titânio.

De modo geral, observa-se que o aumento da temperatura promove uma diminuição dos valores de ε' em todas as amostras, inclusive nas dopadas com titânio, especialmente nas frequências mais baixas. Esse comportamento sugere a supressão de mecanismos de polarização, possivelmente devido ao aumento da desordem térmica ou à limitação na resposta dos dipolos às frequências aplicadas. A queda acentuada de ε' com o aumento da frequência em todas as composições confirma a natureza relacional da resposta dielétrica. Os resultados evidenciam a influência da concentração de titânio na modulação das propriedades dielétricas do sistema, tanto na magnitude da permissividade quanto na forma da dispersão em frequência.

A Figura 6.25 apresenta o comportamento da permissividade dielétrica imaginária (ε'') em função da frequência (f) para as amostras do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com diferentes níveis de dopagem de titânio, representadas como BaM, BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07. Os dados foram obtidos em uma faixa de temperatura de 303 K a 423 K e cobrem uma ampla gama de frequências, de 10^2 a 10^6 Hz. O parâmetro ε'' está relacionado às perdas dielétricas no material, refletindo os mecanismos de relaxação e condução presentes em cada amostra.

Figura 6.24: a)-e) Variação da permissividade real (ϵ') em função da frequência, para diferentes temperaturas, das amostras de ferritas de bário dopadas com titânio da estrutura $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$.

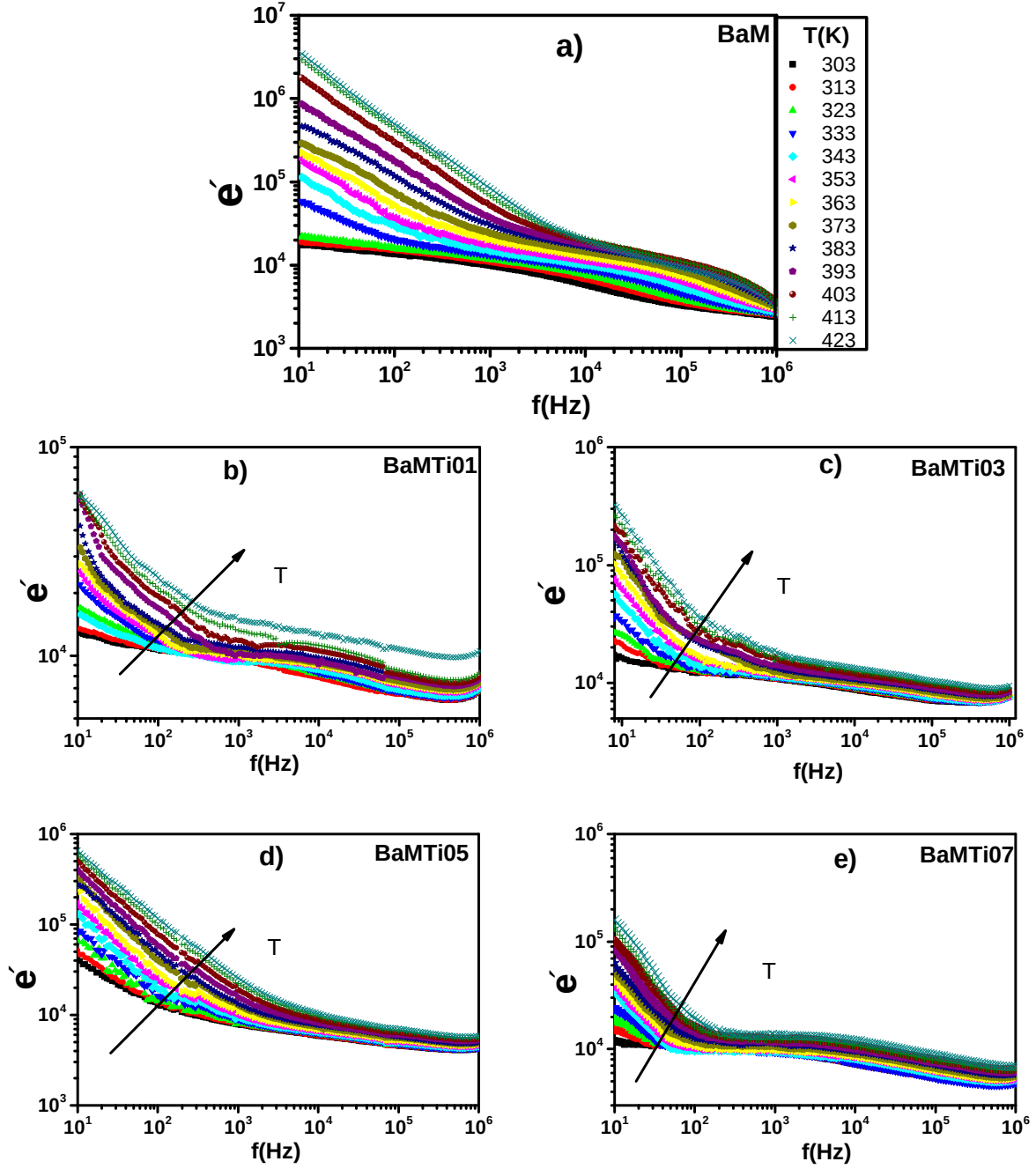
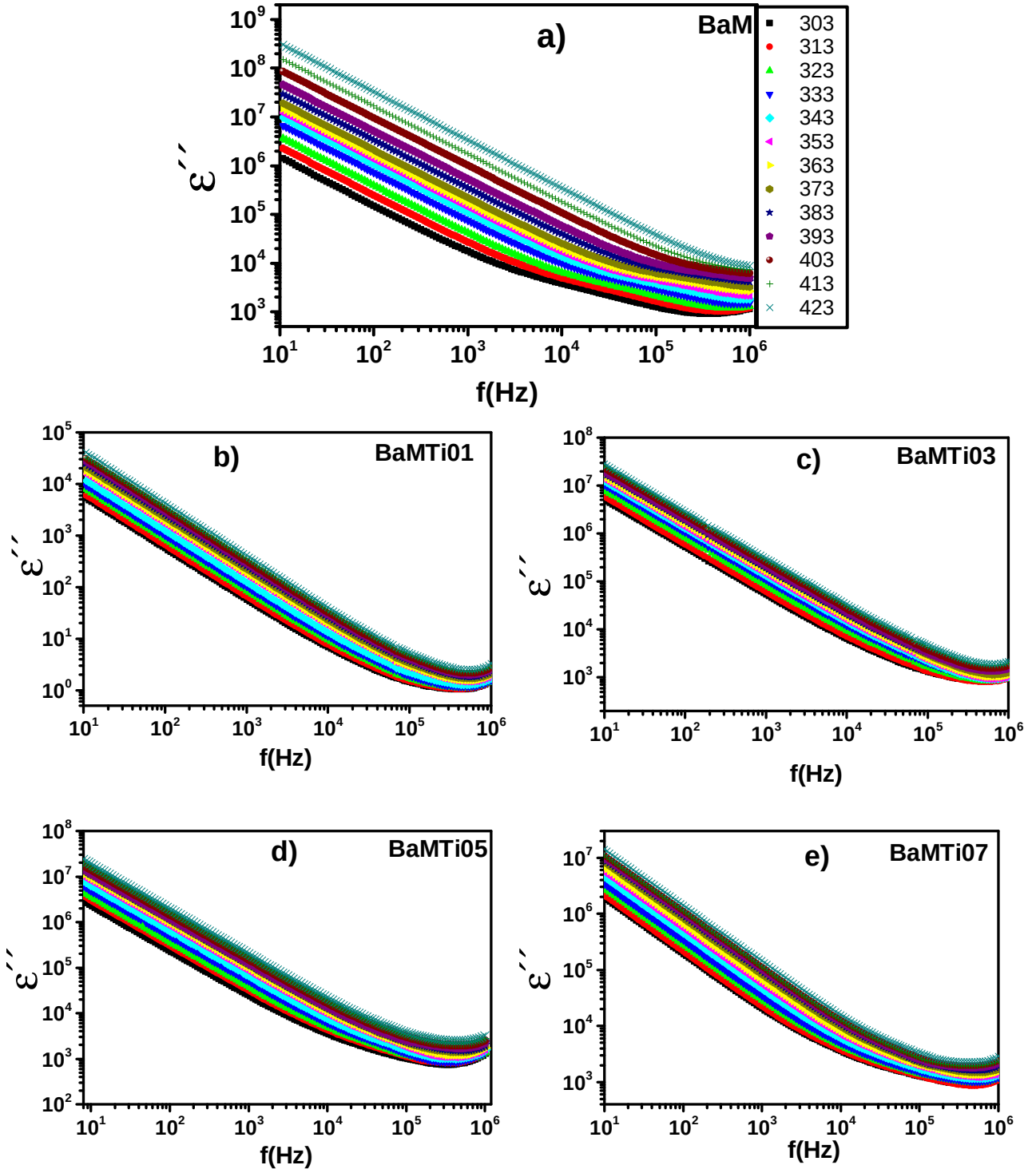


Figura 6.25: a)-e) Variação da permissividade imaginária (ε'') em função da frequência, para diferentes temperaturas, das amostras de ferritas de bário dopadas com titânio o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$, com $0,0 \leq x \leq 0,7$.



A amostra representada em (a), referente ao composto BaM, exibe um comportamento típico de relaxação dielétrica, com ε'' decrescendo com o aumento da frequência em todas as temperaturas analisadas. Nota-se uma separação entre as curvas de diferentes temperaturas, indicando dependência térmica no processo de relaxação. Em baixas

frequências, as perdas são mais elevadas e decrescem acentuadamente até estabilizarem-se em altas frequências. A diferença entre os valores de ε'' em 303 K e 423 K é significativa, indicando que o mecanismo de condução ou polarização interfacial é influenciado pela temperatura.

As demais amostras dopadas com Ti (BaMTi01, BaMTi03, BaMTi05 e BaMTi07) também apresentam comportamento decrescente de ε'' com o aumento da frequência, porém com variações distintas em termos de magnitude e dispersão térmica. A amostra BaMTi05 é a que apresenta maior sensibilidade térmica, com maior separação entre as curvas de diferentes temperaturas e valores elevados de ε'' nas baixas frequências, sugerindo forte contribuição de condução por *hopping* ou efeitos interfaciais associados à polarização de espaço de carga, resultantes do acúmulo de cargas em contornos de grão e interfaces. Por outro lado, a amostra BaMTi03 é a que apresenta a menor variação com a temperatura, especialmente nas faixas intermediárias e altas de frequência, indicando estabilidade no mecanismo de relaxação frente ao aumento da temperatura. Quando comparadas à amostra BaM, observa-se que a dopagem com Ti altera significativamente a resposta dielétrica, com as amostras dopadas apresentando, em geral, valores mais elevados de ε'' nas baixas frequências, o que pode estar relacionado a modificações estruturais e à presença de centros de condução adicionais.

Capítulo 7

Conclusão

Neste trabalho, foi realizada a síntese do sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0,0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9$) pelo método de coprecipitação, com o objetivo de investigar, de forma integrada, as propriedades estruturais, microestruturais, elásticas, magnéticas e elétricas da hexaferrita de bário dopada com titânio. O rigor metodológico empregado assegurou a obtenção de nanopartículas em fase única, com estrutura magnetoplumbita hexagonal bem definida, confirmada pelo refinamento de Rietveld no grupo espacial $P6_3/mmc$ (No. 194).

Os resultados revelaram que a dopagem com Ti^{4+} induz modificações significativas na rede cristalina, expressas pela expansão inicial dos parâmetros de rede até $x = 0,3$ e posterior contração em concentrações mais elevadas, sugerindo um mecanismo seletivo de ocupação catiônica. Essa tendência estrutural refletiu-se também na microestrutura, na qual os cristalitos apresentaram dimensões entre 33,8 e 75,0 nm, com microdeformações de 0,22% a 0,40%, e as partículas, observadas por MEV, mostraram-se aglomeradas, variando entre 105 e 305 nm. Em composições com $x \geq 0,5$, a detecção de sódio indicou limitações no processo de purificação, apontando a necessidade de ajustes no protocolo de síntese.

No campo das propriedades elásticas, a análise dos espectros de FTIR evidenciou o incremento das constantes de força e da temperatura de Debye com o aumento do teor de dopante. O módulo de Young atingiu valores máximos em $x = 0,5$, seguido de redução em concentrações mais altas, enquanto os módulos volumétrico e de cisalhamento apresentaram variações inversas, evidenciando a correlação entre substituição catiônica e as ligações internas do reticulado cristalino.

As investigações magnéticas mostraram que a magnetização de saturação variou entre 63,8 e 54,69 emu/g, acompanhada por uma expressiva redução da magnetização remanente ao longo da série. O campo coercivo alternou entre características de ferrimagnético duro e macio, dependendo da concentração de Ti, comportamento este associado à diminuição da constante efetiva de anisotropia e do campo anisotrópico em baixas dopagens, seguida de tendência à saturação em maiores teores.

As análises dielétricas e de transporte eletrônico, conduzidas por meio de espectroscopia de impedância, módulo elétrico, permissividade dielétrica e condutividade AC, evidenciaram mecanismos de relaxação não-Debye associados à polarização interfacial e à condução por *hopping* eletrônico com transporte de polarons pequenos, modulados tanto pelo teor de Ti^{4+} quanto pela temperatura. A aplicação dos modelos de Debye modifi-

cado, Kohlrausch–Williams–Watts (KWW) e da lei de Jonscher possibilitou a descrição quantitativa dos fenômenos de relaxação e condução no sistema cerâmico em estudo.

Em síntese, os resultados demonstram que a dopagem com Ti^{4+} constitui uma estratégia eficiente para a modulação das propriedades eletromagnéticas da hexaferrita de bário tipo M. A possibilidade de ajustar parâmetros estruturais, magnéticos e elétricos por meio do teor de dopante confirma o sistema $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ti}_x\text{O}_{19}$ como um material promissor para aplicações tecnológicas em absorvedores de micro-ondas, dispositivos magnéticos, sensores de alta frequência e componentes eletrônicos avançados, reforçando ainda a eficácia do método de coprecipitação na síntese de hexaferritas com propriedades otimizadas.

Referências Bibliográficas

- [1] Günter Schmid. *Nanoparticles: from theory to application*. John Wiley & Sons, 2011.
- [2] YS Vidya, HC Manjunatha, KN Sridhar, L Seenappa, R Munirathnam, and B Chinnappareddy. Brief review on magnetic properties of nanoferrites. *Inorganic Chemistry Communications*, 158:111408, 2023.
- [3] Rohit Jasrotia, Jyoti Prakash, Nikhil Thakur, Kanika Raj, Abhishek Kandwal, Pankaj Sharma, et al. Advancements in doping strategies for enhancing applications of m-type hexaferrites: A comprehensive review. *Progress in Solid State Chemistry*, 72:100427, 2023.
- [4] Franz J Himpsel, Jose Enrique Ortega, Gary J Mankey, and RF Willis. Magnetic nanostructures. *Advances in physics*, 47(4):511–597, 1998.
- [5] Rakesh Malik, S Annapoorni, Subhalakshmi Lamba, V Raghavendra Reddy, Ajay Gupta, Parmanand Sharma, and Akihisa Inoue. Mössbauer and magnetic studies in nickel ferrite nanoparticles: effect of size distribution. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 322(23):3742–3747, 2010.
- [6] Ritchie Chen, Michael G Christiansen, and Polina Anikeeva. Maximizing hysteretic losses in magnetic ferrite nanoparticles via model-driven synthesis and materials optimization. *ACS nano*, 7(10):8990–9000, 2013.
- [7] Anton S Bolyachkin, Aleksey S Volegov, and Nikolay V Kudrevatykh. Intergrain exchange interaction estimation from the remanence magnetization analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 378:362–366, 2015.
- [8] Davide Peddis, N Yaacoub, M Ferretti, A Martinelli, G Piccaluga, ANNA Musinu, C Cannas, G Navarra, JM Greneche, and D Fiorani. Cationic distribution and spin canting in CoFe_2O_4 nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 23(42):426004, 2011.
- [9] Pratap Behera and S Ravi. Influence of ti-substitution on structural, magnetic and dielectric properties of m-type barium hexaferrite. *Journal of Electronic Materials*, 48:5062–5074, 2019.
- [10] Cesar de Julian Fernandez, Claudio Sangregorio, Juan de la Figuera, Blaz Belec, Darko Makovec, and Adrián Quesada. Progress and prospects of hard hexaferrites for permanent magnet applications. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(15):153001, 2021.

- [11] 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.
- [12] Tsuyoshi Kimura. Magnetoelectric hexaferrites. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 3(1):93–110, 2012.
- [13] Muhammad Zahid, Sabahat Siddique, Rukhsar Anum, M Fayzan Shakir, Yasir Nawab, and ZA Rehan. M-type barium hexaferrite-based nanocomposites for emi shielding application: a review. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 34:1019–1045, 2021.
- [14] Virender Pratap Singh, Rohit Jasrotia, Rajesh Kumar, Pankaj Raizada, Sourbh Thakur, Khalid M Batoo, M Singh, et al. A current review on the synthesis and magnetic properties of m-type hexaferrites material. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 8(02):36, 2018.
- [15] Ankit Jain, Sachin Kumar Godara, Rajshree B Jotania, Bishakha Ray, Suvarna Datar, and Charanjeet Singh. Design and characterization of Co^{2+} and Cd^{2+} doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ /PANI composites for next-generation microwave absorbing and electromagnetic shielding devices. *Materials Science and Engineering: B*, 321:118463, 2025.
- [16] Mohammad Shahnawaz, M Abushad, Azizurrahman Ansari, MJ Akhtar, Himangshu B Baskey, Shahid Husain, Wasi Khan, et al. Enhanced microwave absorption properties of Nd-doped barium hexaferrite and reduced graphene oxide nanocomposites in the X-band. *Ceramics International*, 2025.
- [17] Changshun Dong, Xin Wang, Peiheng Zhou, Tao Liu, Jianliang Xie, and Longjiang Deng. Microwave magnetic and absorption properties of m-type ferrite $\text{BaCo}_{0.9}\text{Ti}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ in the Ka band. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 354:340–344, 2014.
- [18] M.A. Darwish, V.A. Turchenko, A.T. Morchenko, V.G. Kostishyn, A.V. Timofeev, M.I. Sayyed, Zhipeng Sun, S.V. Podgornaya, E.L. Trukhanova, E. Yu Kaniukov, et al. Heterovalent substituted $\text{BaFe}_{12-x}\text{Sn}_x\text{O}_{19}$ m-type hexaferrite: Chemical composition, phase separation, magnetic properties and electrodynamic features. *Journal of Alloys and Compounds*, 896:163117, 2022.
- [19] Satoshi Sugimoto, Kazuaki Haga, Toshio Kagotani, and Koichiro Inomata. Microwave absorption properties of Ba m-type ferrite prepared by a modified coprecipitation method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 290:1188–1191, 2005.

- [20] Muhammad Jamshaid, Aziz ur Rehman, Ome Parkash Kumar, Shahid Iqbal, Muhammad Altaf Nazir, Aqsa Anum, and Hasan M Khan. Design of dielectric and photocatalytic properties of dy–ni substituted $\text{Ca}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ m-type hexaferrites. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 32(12):16255–16268, 2021.
- [21] VG Kostishyn, LV Panina, AV Timofeev, LV Kozhitov, AN Kovalev, and AK Zyuzin. Dual ferroic properties of hexagonal ferrite ceramics $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ and $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 400:327–332, 2016.
- [22] DA Vinnik, VE Zhivulin, A Yu Starikov, SA Gudkova, EA Trofimov, AV Trukhanov, SV Trukhanov, VA Turchenko, VV Matveev, E Lahderanta, et al. Influence of titanium substitution on structure, magnetic and electric properties of barium hexaferrites $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 498:166117, 2020.
- [23] DA Vinnik, A Yu Starikov, VE Zhivulin, KA Astapovich, VA Turchenko, TI Zubar, SV Trukhanov, J Kohout, T Kmječ, O Yakovenko, et al. Structure and magnetodielectric properties of titanium substituted barium hexaferrites. *Ceramics International*, 47(12):17293–17306, 2021.
- [24] Pamela Quiroz, Bernd Halbedel, Angel Bustamante, and Juan C González. Effect of titanium ion substitution in the barium hexaferrite studied by mössbauer spectroscopy and x-ray diffraction. *Hyperfine Interactions*, 202:97–106, 2011.
- [25] DA Vinnik, VE Zhivulin, DA Uchaev, SA Gudkova, DE Zhivulin, A Yu Starikov, SV Trukhanov, VA Turchenko, TI Zubar, TP Gavrilova, et al. Effect of titanium substitution and temperature variation on structure and magnetic state of barium hexaferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 859:158365, 2021.
- [26] Jun Li, Yang Hong, San He, Weike Li, Han Bai, Yuanhua Xia, Guangai Sun, and Zhongxiang Zhou. A neutron diffraction investigation of high valent doped barium ferrite with wideband tunable microwave absorption. *Journal of Advanced Ceramics*, 11:263–272, 2022.
- [27] SV Trukhanov, TI Zubar, VA Turchenko, An V Trukhanov, T Kmječ, J Kohout, L Matzui, O Yakovenko, DA Vinnik, A Yu Starikov, et al. Exploration of crystal structure, magnetic and dielectric properties of titanium-barium hexaferrites. *Materials Science and Engineering: B*, 272:115345, 2021.
- [28] M Yousefi, SSS Afghahi, MM Amini, M Bikhof Torbati, et al. An investigation of structural and magnetic properties of ce–nd doped strontium hexaferrite nanoparticles as a microwave absorbent. *Materials Chemistry and Physics*, 235:121722, 2019.

- [29] Abdul Raouf Al Dairy, Lina A Al-Hmoud, and Heba A Khatatbeh. Magnetic and structural properties of barium hexaferrite nanoparticles doped with titanium. *Symmetry*, 11(6):732, 2019.
- [30] Kim-Isabelle Mehnert, Manuel Häßner, Yanina Mariella Dreer, Indro Biswas, and Rainer Niewa. Crystal structure and xps study of titanium-substituted m-type hexaferrite bafe12- xtixo19. *Inorganics*, 11(5):207, 2023.
- [31] Santhoshkumar Mahadevan, Sukhleen Bindra Narang, and Puneet Sharma. Effect of three-step calcination on structural, magnetic and microwave properties of bafe11. 5ti0. 5o19 hexaferrite. *Ceramics International*, 45(7):9000–9006, 2019.
- [32] Chuyang Liu, Yanting Zhang, Yujing Zhang, Gang Fang, Xinrui Zhao, Kangsen Peng, and Junding Zou. Multiple nature resonance behavior of bafextio19 controlled by fe/ba ratio and its regulation on microwave absorption properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 773:730–738, 2019.
- [33] DA Vinnik, DS Klygach, VE Zhivulin, AI Malkin, MG Vakhitov, SA Gudkova, DM Galimov, DA Zherebtsov, EA Trofimov, NS Knyazev, et al. Electromagnetic properties of bafe12o19: Ti at centimeter wavelengths. *Journal of Alloys and Compounds*, 755:177–183, 2018.
- [34] VHS Silva, E Govea-Alcaide, R Peña-Garcia, P Mariño-Castellanos, and F Guerrero. Mean-field model for bafe12- xtixo19 (x= 0 and 0.2) hexaferrite: Structural and magnetic properties. *Ceramics International*, 50(16):28593–28600, 2024.
- [35] Pedro Antonio Mariño-Castellanos, Adrián Carlos Moreno-Borges, Gerardo Orozco-Melgar, JA García, and Ernesto Govea-Alcaide. Structural and magnetic study of the ti4+-doped barium hexaferrite ceramic samples: Theoretical and experimental results. *Physica B: Condensed Matter*, 406(17):3130–3136, 2011.
- [36] Jingguo Jia, Chuyang Liu, Ning Ma, Gaorong Han, Wenjian Weng, and Piyi Du. Exchange coupling controlled ferrite with dual magnetic resonance and broad frequency bandwidth in microwave absorption. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2013.
- [37] Hongxu Dong and Gary M Koenig. A review on synthesis and engineering of crystal precursors produced via coprecipitation for multicomponent lithium-ion battery cathode materials. *CrystEngComm*, 22(9):1514–1530, 2020.
- [38] K Petcharoen and AJMS Sirivat. Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co-precipitation method. *Materials Science and Engineering: B*, 177(5):421–427, 2012.

- [39] Mahboubeh Houshiar, Fatemeh Zebhi, Zahra Jafari Razi, Ali Alidoust, and Zohreh Askari. Synthesis of cobalt ferrite (cofe₂o₄) nanoparticles using combustion, coprecipitation, and precipitation methods: A comparison study of size, structural, and magnetic properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 371:43–48, 2014.
- [40] Wellington Marques Rangel, Rozineide A Antunes Boca Santa, and Humberto Gracher Riella. A facile method for synthesis of nanostructured copper (ii) oxide by coprecipitation. *Journal of Materials Research and Technology*, 9(1):994–1004, 2020.
- [41] Frederico Vieira Gutierrez, Sonia Letichevsky, Anna De Falco, Beatriz Marques Ereias, Caique Diego de Abreu Lima, Wanessa Afonso de Andrade, Lanna Isabely Moraes Sinimbu, Thais Cristina Viana de Carvalho, Bruno Gomes Silva, Rubem Luis Sommer, et al. Tuning magnetic nanoparticles: Effect of temperature on the formation of magnetite and hematite phases. *ACS Omega*, 2025.
- [42] Kannan M Krishnan. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. Oxford University Press, 1 edition, 2016.
- [43] C. D. Graham B. D. Cullity. *Introduction to magnetic materials*. Wiley-IEEE Press, 2 edition, 2008.
- [44] C. R. M. Silva, V. Motta, Mauricio B. Delmonte, and Carlos A. Paskocimas. Influência do tratamento térmico nas propriedades magnéticas das ferritas de cobalto e de manganês. *Anais do*, 57, 2013.
- [45] Marcelo Knobel. Partículas finas: superparamagnetismo e magnetoresistência gigante. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 22(3), 2000.
- [46] F.R. de Boer K.H.J Buschow. *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*. Springer, 1 edition, 2003.
- [47] Robert M White. *Quantum theory of magnetism: magnetic properties of materials*. Springer, 2007.
- [48] Bernard Dennis Cullity and Chad D Graham. *Introduction to magnetic materials*. John Wiley & Sons, 2011.
- [49] J. Ross Macdonald Evgenij Barsoukov. *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. Wiley, 2 edition, 2005.
- [50] Yuri Feldman Valerica Raicu. *Dielectric Relaxation in Biological Systems: Physical Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press, 1 edition, 2015.

- [51] Kwan Chi Kao. *Dielectric phenomena in solids: with emphasis on physical concepts of electronic processes*. Academic Press, 1 edition, 2004.
- [52] A. Schönhals, F. Kremer, Professor Dr. Friedrich Kremer, and Priv.-Doz. Dr. Andreas Schönhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1 edition, 2003.
- [53] F Alvarez, A Alegra, and J Colmenero. Relationship between the time-domain kohlrausch-williams-watts and frequency-domain havriliak-negami relaxation functions. *Physical Review B*, 44(14):7306, 1991.
- [54] F Alvarez, A Alegria, and J Colmenero. Interconnection between frequency-domain havriliak-negami and time-domain kohlrausch-williams-watts relaxation functions. *Physical Review B*, 47(1):125, 1993.
- [55] M Horchani, Aref Omri, A Benali, M Seif Eddine, A Tozri, E Dhahri, MFP Graca, MA Valente, SK Jakka, and BFO Costa. Synthesis and investigation on the microstructural and electrical proprieties of $\text{ni}_{0.1}\text{co}_{0.5}\text{cu}_{0.4}\text{fe}_{2.0}\text{o}_4$ ferrite prepared using sol-gel route. *Journal of Solid State Chemistry*, 308:122898, 2022.
- [56] Jayashri Mahapatro and Sadhana Agrawal. Composition-dependent structural, physical, optical, and electrical properties of $\text{ba}_{0.5}\text{ca}_{0.5}\text{eu}_x\text{fe}_{12-x}\text{o}_{19}$ hexaferrites for prospective applications. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(27):1838, 2023.
- [57] M Kamran and M Anis-ur Rehman. Resistive switching effect in re-doped cobalt ferrite nanoparticles. *Ceramics International*, 48(12):16912–16922, 2022.
- [58] Singh Sonu Kumar, Rakesh Kumar Singh, Nishant Kumar, Gaurav Kumar, and Uday Shankar. Structural, elastic, and multiferroic property of strontium ferrite nanoceramic prepared by sol-gel derived citrate precursor method. *Materials Today: Proceedings*, 46:8567–8572, 2021.
- [59] Abhishek Kumar, Rakesh Kumar Singh, Harendra Kumar Satyapal, Amit Kumar, Saurabh Sharma, et al. Lattice strain mediated structural and magnetic properties enhancement of strontium hexaferrite nanomaterials through controlled annealing. *Physica B: Condensed Matter*, 600:412592, 2021.
- [60] Singh Sonu Kumar, Rakesh Kumar Singh, PK Verma, Md Irfanul Haque Siddiqui, Masood Ashraf Ali, and Aniket Manash. Tuning of structural, elastic, luminescence, magnetic, and multiferroic properties of rare earth ce^{3+} substituted strontium hexaferrite ceramic magnetic nanomaterials for its industrial applications. *Applied Physics A*, 127:1–12, 2021.

- [61] ST Xu, YQ Ma, GH Zheng, and ZX Dai. Simultaneous effects of surface spins: rarely large coercivity, high remanence magnetization and jumps in the hysteresis loops observed in CoFe_2O_4 nanoparticles. *Nanoscale*, 7(15):6520–6526, 2015.
- [62] William D Callister Jr and David G Rethwisch. *Ciência e engenharia dos Materiais uma Introdução*. LTC, 2012.
- [63] Cecilia Granados-Miralles and Petra Jenuš. On the potential of hard ferrite ceramics for permanent magnet technology—a review on sintering strategies. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 54(30):303001, 2021.
- [64] Ajitanshu Vedrtam, Kishor Kalauni, Sunil Dubey, and Aman Kumar. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. *AIMS Materials Science*, 7(6):800–835, 2020.
- [65] Vitalii Turchenko, VG Kostishin, Sergei Trukhanov, Francoise Damay, Maria Balasoiu, Bernat Bozzo, Ignasi Fina, Valeriy V Burkhovetsky, Silviu Polosan, MV Zdorovets, et al. Structural features, magnetic and ferroelectric properties of $\text{SrFe}_{10.8}\text{In}_{1.2}\text{O}_{19}$ compound. *Materials Research Bulletin*, 138:111236, 2021.
- [66] N Tran, YJ Choi, TL Phan, DS Yang, and BW Lee. Electronic structure and magnetic and electromagnetic wave absorption properties of $\text{BaFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ M-type hexaferrites. *Current Applied Physics*, 19(12):1343–1348, 2019.
- [67] HA Elkady, MM Abou-Sekkina, and K Nagorny. Mössbauer effect and discovery of new hexagonal ferrites prepared at 980°C . *Hyperfine interactions*, 116(1-4):149–157, 1998.
- [68] Murli Kumar Manglam, Suman Kumari, Jyotirekha Mallick, and Manoranjan Kar. Crystal structure and magnetic properties study on barium hexaferrite of different average crystallite size. *Applied Physics A*, 127:1–12, 2021.
- [69] RB Jotania, RB Khomane, CC Chauhan, SK Menon, and BD Kulkarni. Synthesis and magnetic properties of barium–calcium hexaferrite particles prepared by sol–gel and microemulsion techniques. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320(6):1095–1101, 2008.
- [70] Darko Makovec, Darinka Primc, Sašo Šturm, Alojz Kodre, Darko Hanžel, and Miha Drofenik. Structural properties of ultrafine ba-hexaferrite nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry*, 196:63–71, 2012.
- [71] Pengwei Li, Jie Li, Wenhao Zhang, Yonglun Wang, and Kai Yao. Structures, spectra, morphologies, and magnetic properties of pr^{3+} -substituted ba hexaferrites. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(9):2473–2484, 2022.

- [72] RC Pullar and AK Bhattacharya. The magnetic properties of aligned M hexa-ferrite fibres. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 300(2):490–499, 2006.
- [73] P Wartewig, MK Krause, P Esquinazi, S Rösler, and R Sonntag. Magnetic properties of Zn-and Ti-substituted barium hexaferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 192(1):83–99, 1999.
- [74] CG Koops. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. *Physical review*, 83(1):121, 1951.
- [75] Adrian Radoń, Dariusz Łukowiec, Marek Kremzer, Jarosław Mikuła, and Patryk Włodarczyk. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped fe₃o₄ nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials*, 11(5):735, 2018.
- [76] Ihsan Ali, MU Islam, MS Awan, Mukhtar Ahmad, and M Asif Iqbal. Structural, electrical, and microstructure properties of nanostructured calcium doped ba-hexaferrites synthesized by sol-gel method. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, 26:3277–3286, 2013.
- [77] LC Catique, V Ch Costa-Lira, P Mariño-Castellanos, Y Romaguera-Barcelay, J Anglada-Rivera, Y Leyet, Ramón R Peña-Garcia, E Govea-Alcaide, and F Guerrero. Small polaron hopping and tunneling mechanisms in ba_{0.9}la_{0.1}fe₁₂o₁₉ hexaferrite ceramic at low temperatures. *Journal of Alloys and Compounds*, 1006:175993, 2024.
- [78] K Alamelu Mangai, K Tamizh Selvi, M Priya, M Rathnakumari, P Sureshkumar, and Suresh Sagadevan. Investigations on dielectric and impedance properties of m-type hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28:2910–2922, 2017.
- [79] Hodam Karnajit Singh, Prajna P Mohapatra, Pamu Dobbidi, and Bheema Lingam Chittari. Low-frequency electrical response related to oxygen vacancies in al₃+ substituted m-type hexaferrite. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 56(41):415304, 2023.
- [80] Shuai Dong, Jun-Ming Liu, Sang-Wook Cheong, and Zhifeng Ren. Multiferroic materials and magnetoelectric physics: symmetry, entanglement, excitation, and topology. *Advances in Physics*, 64(5-6):519–626, 2015.
- [81] Y Tokunaga, Y Kaneko, D Okuyama, S Ishiwata, T Arima, S Wakimoto, K Kakurai, Y Taguchi, and Y Tokura. Multiferroic m-type hexaferrites with a room-temperature conical state and magnetically controllable spin helicity. *Physical review letters*, 105(25):257201, 2010.

- [82] Robert C Pullar. Multiferroic and magnetoelectric hexagonal ferrites. In *Mesoscopic Phenomena in Multifunctional Materials: Synthesis, Characterization, Modeling and Applications*, pages 159–200. Springer, 2014.
- [83] Marcela Giraldo, Quintin N Meier, Amadé Bortis, Dominik Nowak, Nicola A Spaldin, Manfred Fiebig, Mads C Weber, and Thomas Lottermoser. Magnetoelectric coupling of domains, domain walls and vortices in a multiferroic with independent magnetic and electric order. *Nature communications*, 12(1):3093, 2021.
- [84] Denis A Vinnik, Aleksandra Yu Tarasova, Dmitry A Zhrebtsov, 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 baf₆Fe₁₂O₁₉ from various growth techniques. *Materials*, 10(6):578, 2017.
- [85] AV Trukhanov, MA Almessiere, A Baykal, SV Trukhanov, Y Slimani, DA Vinnik, VE Zhivulin, A Yu Starikov, DS Klygach, MG Vakhitov, et al. Influence of the charge ordering and quantum effects in heterovalent substituted hexaferrites on their microwave characteristics. *Journal of Alloys and Compounds*, 788:1193–1202, 2019.
- [86] Liudmila Alyabyeva, Samvel Yeghyan, Victor Torgashev, Anatoly S Prokhorov, Denis Vinnik, Svetlana Gudkova, Dmitry Zhrebtsov, Martin Dressel, and Boris Gorshunov. Terahertz-infrared spectroscopy of Ti⁴⁺-doped m-type barium hexaferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 820:153398, 2020.
- [87] AI Ghoneim, MA Amer, TM Meaz, and SS Attalah. Dielectric properties of Ti⁴⁺-substituted baf₆Fe₁₂O₁₉ nanoparticles. *Physica B: Condensed Matter*, 507:1–12, 2017.
- [88] DS Klygach, MG Vakhitov, DA Vinnik, AV Bezborodov, SA Gudkova, VE Zhivulin, DA Zhrebtsov, CP SakthiDharan, SV Trukhanov, AV Trukhanov, et al. Measurement of permittivity and permeability of barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 465:290–294, 2018.
- [89] Hugo M Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Applied Crystallography*, 2(2):65–71, 1969.
- [90] Azad Mohammed and Avin Abdullah. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In *Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania*, volume 2018, pages 7–9, 2018.
- [91] Daisuke Shindo, Tetsuo Oikawa, Daisuke Shindo, and Tetsuo Oikawa. Energy dispersive X-ray spectroscopy. *Analytical electron microscopy for materials science*, pages 81–102, 2002.

- [92] Donald L Pavia, Gary M Lampman, and George S Kriz. *Introduction to Spectroscopy*. Cengage Learning, 2008.
- [93] O. Faix. Fourier transform infrared spectroscopy. In *Methods in Lignin Chemistry*, pages 83–109. Springer, 1992.
- [94] Brian C Smith. *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. CRC Press, 2011.
- [95] Brad Dodrill (editor) Victorino Franco (editor). *Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization*. Springer, 1st ed. 2021 edition, 2021.
- [96] Elangbam Chitra Devi and Ibetombi Soibam. Magnetic properties and law of approach to saturation in mn-ni mixed nanoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 772:920–924, 2019.
- [97] P da Silva-Soares, L da Costa-Catique, F Guerrero, PA Mariño-Castellanos, E Govea-Alcaide, Y Romaguera-Barcelay, AR Rodrigues, E Padrón-Hernández, and R Peña-Garcia. Investigation of structural and magnetic properties of al substituted ba0.9la0.1fe12-xalxo19 hexaferrites prepared by solid-state reaction method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 547:168958, 2022.
- [98] Antoine Hoëz, Jean-Luc Mattei, and Alexis Chevalier. New manufacturing process for granular texture management in polycrystalline bam hexaferrites through the goethite crystallite laths aspect ratio, and a specialized law of approach to the magnetic saturation for partly polarized uniaxial materials. *Magnetochemistry*, 9(1):30, 2023.
- [99] Hui Zhang, Dechang Zeng, and Zhongwu Liu. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 322(16):2375–2380, 2010.
- [100] J Ross Macdonald and William B Johnson. Fundamentals of impedance spectroscopy. *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, pages 1–20, 2018.
- [101] P Cardoso-das Chagas, J Pereira-Silva, A Delgado, AR Rodrigues, Y Leyet, E Govea-Alcaide, Ramon R Pena-Garcia, and F Guerrero. Exploring the structural, elastic, magnetic, and electrical properties of the bafe12-xtixo19 compound obtained by co-precipitation. *Materials Science and Engineering: B*, 317:118249, 2025.
- [102] SA Hassanzadeh-Tabrizi. Precise calculation of crystallite size of nanomaterials: A review. *Journal of Alloys and Compounds*, 968:171914, 2023.

- [103] Sneha Upadhyay, Kinnari Parekh, and Brajesh Pandey. Influence of crystallite size on the magnetic properties of Fe_3O_4 nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 678:478–485, 2016.
- [104] Lawrence Kumar, Pawan Kumar, Amarendra Narayan, and Manoranjan Kar. Rietveld analysis of xrd patterns of different sizes of nanocrystalline cobalt ferrite. *International Nano Letters*, 3:1–12, 2013.
- [105] Dorna Mohamad Shahi, Sayed Ali Hassanzadeh-Tabrizi, and Ali Saffar-Teluri. Micro-emulsion synthesis, optical and photocatalytic properties of vanadium-doped nano ZnO . *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 15(2):479–488, 2018.
- [106] Debojyoti Nath, Fouran Singh, and Ratan Das. X-ray diffraction analysis by williamson-hall, halder-wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study. *Materials Chemistry and Physics*, 239:122021, 2020.
- [107] SA Hassanzadeh-Tabrizi and Trong-On Do. Sol-gel synthesis and photocatalytic activity of ZnO-Ag-Sm nanoparticles for water treatment. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29:10986–10991, 2018.
- [108] Priyanka Sahu, Pradeep Kumar Sahu, and Simanchalo Panigrahi. Investigation of the structural, electrical, and magnetic behavior of $\text{Co}^{3+}\text{-Ti}^{4+}$ doped strontium hexaferrite: validation of measured and theoretical models. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 35(10):709, 2024.
- [109] Richa Jain. A review on the development of xrd in ferrite nanoparticles. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 35(5):1033–1047, 2022.
- [110] VD Mote, Yp Purushotham, and BN Dole. Williamson-hall analysis in estimation of lattice strain in nanometer-sized ZnO particles. *Journal of theoretical and applied physics*, 6:1–8, 2012.
- [111] Simi Debnath and Ratan Das. Cobalt doping on nickel ferrite nanocrystals enhances the micro-structural and magnetic properties: Shows a correlation between them. *Journal of Alloys and Compounds*, 852:156884, 2021.
- [112] Tran Thi Ngoc Nha, Dang Ngoc Toan, Pham Hong Nam, Dinh Thanh Khan, Pham Thanh Phong, et al. Determine elastic parameters and nanocrystalline size of spinel ferrites MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Co, Fe, Mn, Zn}$) through x-ray diffraction and infrared spectrum: Comparative approach. *Journal of Alloys and Compounds*, page 174773, 2024.
- [113] A Hepp and Ch Baerlocher. Learned peak shape functions for powder diffraction data. *Australian Journal of Physics*, 41(2):229–236, 1988.

- [114] R Sivakami, S Dhanuskodi, and R Karvembu. Estimation of lattice strain in nanocrystalline RuO_2 by williamson–hall and size–strain plot methods. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 152:43–50, 2016.
- [115] Sadegh Yousefi, Behrooz Ghasemi, and Maria P Nikolova. Morpho/opto-structural characterizations and xrd-assisted estimation of crystallite size and strain in MgO nanoparticles by applying williamson–hall and size–strain techniques. *Journal of Cluster Science*, 33(5):2197–2207, 2022.
- [116] Kamlesh V Chandekar and K Mohan Kant. Size-strain analysis and elastic properties of CoFe_2O_4 nanoplatelets by hydrothermal method. *Journal of Molecular Structure*, 1154:418–427, 2018.
- [117] Bantikatta Himabindu, NSMP Latha Devi, and Bhogoju Rajini Kanth. Microstructural parameters from x-ray peak profile analysis by williamson-hall models; a review. *Materials Today: Proceedings*, 47:4891–4896, 2021.
- [118] Mou Pal, Umapada Pal, Justo Miguel Gracia Y Jiménez, and Felipe Pérez-Rodríguez. Effects of crystallization and dopant concentration on the emission behavior of TiO_2 : Eu nanophosphors. *Nanoscale research letters*, 7(1):1, 2012.
- [119] Mohamed Khairy and Wan Zakaria. Effect of metal-doping of TiO_2 nanoparticles on their photocatalytic activities toward removal of organic dyes. *Egyptian Journal of Petroleum*, 23(4):419–426, 2014.
- [120] Fan Yang, Eri Kumai, Jing Wang, and Lan Xiang. Defect-induced regulation of crystal growth and phase transition of TiO_2 synthesized from Ti-bearing blast furnace slag. *Journal of Materials Research and Technology*, 27:4683–4691, 2023.
- [121] Xiaozhi Zhang, Ling Fu, Zhenyu Pan, Shun Wan, and Tian-Ran Wei. Thermoelectric transport properties of $\text{BaFe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$ hexaferrites. *Microstructures*, 5(1):N–A, 2025.
- [122] Haimei Zheng, J Wang, SE Lofland, Z Ma, Ly Mohaddes-Ardabili, T Zhao, L Salamanca-Riba, SR Shinde, SB Ogale, Feiming Bai, et al. Multiferroic BaTiO_3 - CoFe_2O_4 nanostructures. *Science*, 303(5658):661–663, 2004.
- [123] Zhongwu Wang, RT Downs, Vittoria Pischedda, R Shetty, SK Saxena, Chang-Sheng Zha, YS Zhao, D Schiferl, and A Waskowska. High-pressure x-ray diffraction and raman spectroscopic studies of the tetragonal spinel CoFe_2O_4 . *Physical Review B*, 68(9):094101, 2003.
- [124] Sergio Ferrari, RS Kumar, Florencia Grinblat, Juan Carlos Apesteguy, Fabio Daniel Saccone, and D Errandonea. In-situ high-pressure x-ray diffraction study of zinc ferrite nanoparticles. *Solid State Sciences*, 56:68–72, 2016.

- [125] Óscar A Restrepo, Óscar Arnache, J Restrepo, Charlotte S Becquart, and Normand Mousseau. Comparison of bulk basic properties with different existing ni-fe-o empirical potentials for fe₃o₄ and nife₂o₄ spinel ferrites. *Computational Materials Science*, 213:111653, 2022.
- [126] SM El-Sayed, TM Meaz, MA Amer, and HA El Shersaby. Magnetic behavior and dielectric properties of aluminum substituted m-type barium hexaferrite. *Physica B: Condensed Matter*, 426:137–143, 2013.
- [127] Sunil Kumar, Sweetly Supriya, and Manoranjan Kar. Multiple electrical phase transitions in al substituted barium hexaferrite. *Journal of Applied Physics*, 122(22), 2017.
- [128] KK Bamzai, Gurbinder Kour, Balwinder Kaur, Manju Arora, and RP Pant. Infra-red spectroscopic and electron paramagnetic resonance studies on dy substituted magnesium ferrite. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 345:255–260, 2013.
- [129] SA Mazen, MH Abdallah, RI Nakhla, HM Zaki, and F Metawe. X-ray analysis and ir absorption spectra of li-ge ferrite. *Materials chemistry and physics*, 34(1):35–40, 1993.
- [130] Sanjeet Kumar Paswan, Suman Kumari, Manoranjan Kar, Astha Singh, Himanshu Pathak, JP Borah, and Lawrence Kumar. Optimization of structure-property relationships in nickel ferrite nanoparticles annealed at different temperature. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 151:109928, 2021.
- [131] M Chithra, CN Anumol, Baidyanath Sahu, and Subasa C Sahoo. Exchange spring like magnetic behavior in cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401:1–8, 2016.
- [132] Ahmad Gholizadeh and Vajihe Banihashemi. Structural, magnetic, and dielectric properties of sr_{1-x}ca_xfe_{12-y}smyo₁₉ (x= 0.00–0.20, y= 0.00–0.05) hexaferrite. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 34(6):561, 2023.
- [133] Carmen Bohlender, Marcel Kannes, Robert Müller, and Jörg Töpfer. Phase formation, magnetic properties, and phase stability in reducing atmosphere of m-type strontium hexaferrite nanoparticles synthesized via a modified citrate process. *Journal of Materials Science*, 54:1136–1146, 2019.
- [134] Lin Wang, Hongtao Yu, Xiaohu Ren, and Guangliang Xu. Magnetic and microwave absorption properties of bamnxco_{1-x}tife₁₀o₁₉. *Journal of alloys and compounds*, 588:212–216, 2014.

- [135] Muhammad Javed, Ayaz Arif Khan, Muhammad Nasir Khan, Jamal Kazmi, and Mohd Ambri Mohamed. Investigation on non-debye type relaxation and polaronic conduction mechanism in ZnCr_2O_4 ternary spinel oxide. *Materials Science and Engineering: B*, 269:115168, 2021.
- [136] L da Costa-Catique, A Delgado, PA Mariño-Castellanos, E Govea-Alcaide, J Anglada-Rivera, Y Leyet, Ramón R Peña-García, and F Guerrero. Comprehensive study on Al^{3+} doped $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrite: Structural, morphological, and electrical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 1010:177771, 2025.
- [137] Sanjeet Kumar Paswan, Pawan Kumar, Suman Kumari, Subhadeep Datta, Manoranjan Kar, JP Borah, and Lawrence Kumar. Temperature dependent magnetic and electrical transport properties of lanthanum and samarium substituted nanocrystalline nickel ferrite and their hyperthermia applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 973:172830, 2024.
- [138] Sayed Tathir Abbas Naqvi, Charanjeet Singh, Sachin Kumar Godara, Rajshree B Jotania, Pradip K Maji, and Chandan R Vaja. Tunable electrical and impedance characteristics of Co-Zn doped m-type Sr hexaferrites: role of grain, grain boundaries, electrical transport mechanisms and software/circuit modeling. *Ceramics International*, 50(5):7323–7335, 2024.
- [139] R Bergman. General susceptibility functions for relaxations in disordered systems. *Journal of Applied Physics*, 88(3):1356–1365, 2000.
- [140] P Mariño-Castellanos, F Guerrero, Y Romaguera-Barcelay, E Goveia-Alcaide, EA Cotta, Y Leyet, J Anglada-Riveira, E Padrón-Hernández, and R Peña-García. Effect of La^{3+} cation solubility on the structural, magnetic and electrical properties of barium hexaferrite. *Ceramics International*, 47(6):8236–8247, 2021.
- [141] RK Panda, R Muduli, SK Kar, and D Behera. Dielectric relaxation and conduction mechanism of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of alloys and compounds*, 615:899–905, 2014.
- [142] YA Zulueta, JA Dawson, Y Leyet, F Guerrero, J Anglada-Rivera, and MT Nguyen. Influence of titanium and oxygen vacancies on the transport and conducting properties of barium titanate. *physica status solidi (b)*, 253(2):345–350, 2016.
- [143] P Brahma, S Banerjee, and D Chakravorty. Dielectric properties of Sb_2O_3 -doped $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrite. *Journal of applied physics*, 98(6), 2005.
- [144] Sunil Kumar, Sweetly Supriya, Lagen Kumar Pradhan, Rabichandra Pandey, and Manoranjan Kar. Grain size effect on magnetic and dielectric properties of barium hexaferrite (bhf). *Physica B: Condensed Matter*, 579:411908, 2020.

- [145] D. Chandra Sekhar, T. Subba Rao, and K. Chandra Babu Naidu. Hexagonal microstructure, magnetic and dielectric properties of iron deficient $\text{Ba}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$ ($x = 0.0-0.5$) hexaferrites. *Applied Physics A*, 127(11):841, 2021.
- [146] 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.
- [147] Sunil Kumar, Shampa Guha, Sweety Supriya, Lagen Kumar Pradhan, and Manoranjan Kar. Correlation between crystal structure parameters with magnetic and dielectric parameters of cu-doped barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 499:166213, 2020.
- [148] Pratap Behera and S Ravi. Effect of ni doping on structural, magnetic and dielectric properties of m-type barium hexaferrite. *Solid State Sciences*, 89:139–149, 2019.
- [149] Sweety Supriya, Sunil Kumar, and Manoranjan Kar. Electrical properties and dipole relaxation behavior of zinc-substituted cobalt ferrite. *Journal of Electronic Materials*, 46:6884–6894, 2017.
- [150] Rujun Tang, Chen Jiang, Wenhui Qian, Jie Jian, Xin Zhang, Haiyan Wang, and Hao Yang. Dielectric relaxation, resonance and scaling behaviors in $\text{Sr}_3\text{Co}_2\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ hexaferrite. *Scientific reports*, 5(1):13645, 2015.
- [151] Charanjeet Singh, Maria Vesna Nikolic, Souad Ammar-Merah, Milena P Dojcinovic, Sarra Gam-Derouich, Sayed Tathir Abbas Naqvi, and Nenad B Tadic. Temperature and frequency tuned study of electrical properties of m-type strontium hexaferrite. *Ceramics International*, 2025.
- [152] ZF Zi, QC Liu, JM Dai, and YP Sun. Effects of ce-co substitution on the magnetic properties of m-type barium hexaferrites. *Solid state communications*, 152(10):894–897, 2012.
- [153] Zhenguo Gao, Zirui Jia, Jiaoqiang Zhang, Ailing Feng, Zhengyong Huang, and Guanglei Wu. Tunable microwave absorbing property of $\text{La}_x\text{FeO}_3/\text{c}$ by introducing a-site cation deficiency. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 30(14):13474–13487, 2019.
- [154] Sunil Kumar, Sweety Supriya, Rabichandra Pandey, Lagen Kumar Pradhan, Rakesh Kumar Singh, and Manoranjan Kar. Effect of lattice strain on structural and magnetic properties of ca substituted barium hexaferrite. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 458:30–38, 2018.

- [155] Syeda Arooj Fatima, M Nasir Khan, R Shaheen, K Shahzad, and Mazhar Iqbal. Temperature dependent ac-conduction and relaxation mechanism of spinel mgco_2o_4 system by impedance spectroscopy. *Physica B: Condensed Matter*, 600:412581, 2021.
- [156] Sikha Sarmah, Debabrata Maji, S Ravi, and Tribedi Bora. Effect of cr^{3+} substitution on the magnetic and dielectric properties of cobalt ferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, 960:170589, 2023.
- [157] KR Nishkala, Rajat Radhakrishna Rao, Srinivas Mutalik, MS Murari, and Mamatha D Daivajna. Effect of sintering temperature on the structural, morphological, optical and electrical properties of $\text{ba}_{1-x}\text{la}_x\text{fe}_{12}\text{o}_{19}$. *Applied Physics A*, 130(8):1–15, 2024.
- [158] Ahmed M Nawar and Ahmed A Alzharani. Impedance spectroscopy and conduction mechanism analysis of bulk nanostructure prussian blue pellets. *Materials Chemistry and Physics*, 306:128000, 2023.
- [159] RK Panda, R Muduli, G Jayarao, D Sanyal, and D Behera. Effect of cr^{3+} substitution on electric and magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 669:19–28, 2016.
- [160] BK Barick, RNP Choudhary, and DK Pradhan. Dielectric and impedance spectroscopy of zirconium modified $(\text{na}_{0.5}\text{bi}_{0.5})\text{tio}_3$ ceramics. *Ceramics International*, 39(5):5695–5704, 2013.
- [161] Sanjeet Kumar Paswan, Lagen Kumar Pradhan, Pawan Kumar, Suman Kumari, Manoranjan Kar, and Lawrence Kumar. Electrical transport properties of nanocrystalline and bulk nickel ferrite using complex impedance spectroscopy: a comparative study. *Physica Scripta*, 97(9):095812, 2022.
- [162] M Zulqarnain, SS Ali, Uzma Hira, JF Feng, MI Khan, M Rizwan, K Javed, Ghulam Farid, and MS Hasan. Superparamagnetic contributions, optical band gap tuning and dominant interfacial resistive mechanisms in ferrites nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 894:162431, 2022.
- [163] C Behera, Piyush R Das, and RNP Choudhary. Structural and electrical properties of mechanothermally synthesized nife_2o_4 nanoceramics. *Journal of electronic materials*, 43(9):3539–3549, 2014.
- [164] Ying-Chieh Lee, Cheng-Su Chiang, and Yen-Lin Huang. Microwave dielectric properties and microstructures of $\text{nb}_2\text{o}_5\text{-zn}_{0.95}\text{mg}_{0.05}\text{tio}_3 + 0.25\text{tio}_2$ ceramics with bi_2o_3 addition. *Journal of the European Ceramic Society*, 30(4):963–970, 2010.

- [165] Ilyas Noor Bhatti and Imtiaz Noor Bhatti. Spin-phonon coupling and dielectric spectroscopy in nano-crystalline $\text{Pr}_{0.2}\text{Co}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_{6-x}$ double perovskite manganite. *Physica B: Condensed Matter*, 610:412943, 2021.
- [166] N Ponpandian, P Balaya, and A Narayanasamy. Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline NiFe_2O_4 spinel. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(12):3221, 2002.
- [167] Parul Goel, Gajanan V Honnavar, and KP Ramesh. Electrical conductivity and relaxation in lithium-doped barium vanadate glasses investigated by impedance spectroscopy. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 173:111105, 2023.
- [168] Manisha Thakur, Charanjeet Singh, Vanaraj Solanki, RB Jotania, Hammesh Mahajan, and AK Srivastava. Investigation of electrical, dielectric, and relaxation phenomenon of co-cr substituted srm hexaferrite: Validation of measured and simulated parameters. *Physica B: Condensed Matter*, 673:415515, 2024.
- [169] Komal Poria, Rajesh Parmar, Sunil Dhankhar, and RS Kundu. Electrical conductivity and hopping conduction mechanism by vrh model in halide modified tellurite glasses. *Solid State Sciences*, 148:107442, 2024.
- [170] Dillip K Pradhan, RNP Choudhary, C Rinaldi, and RS Katiyar. Effect of mn substitution on electrical and magnetic properties of $\text{Bi}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{FeO}_3$. *Journal of Applied Physics*, 106(2), 2009.
- [171] Sikha Sarmah, Ritupan Borah, PK Maji, S Ravi, and Tribedi Bora. Effect of Al^{3+} substitution on structural, magnetic and dielectric properties of cobalt ferrite synthesized by sol-gel method and its correlation with cationic distribution. *Physica B: Condensed Matter*, 639:414017, 2022.
- [172] M Belal Hossen and AKM Akther Hossain. Complex impedance and electric modulus studies of magnetic ceramic $\text{Ni}_{0.27}\text{Cu}_{0.10}\text{Zn}_{0.63}\text{Fe}_2\text{O}_4$. *Journal of Advanced Ceramics*, 4:217–225, 2015.
- [173] Manisha Thakur, Charanjeet Singh, RB Jotania, Sayed Tathir Abbas Naqvi, and AK Srivastava. Frequency and morphology modulated electrical, dielectric, and relaxation metrics in sol-gel-synthesized $\text{Sr}_{1.5}\text{Co}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{Fe}_{12}\text{Zr}_{19}\text{O}_{19}$ hexaferrite: Corroboration with impedance spectroscopy software. *Journal of Electronic Materials*, pages 1–14, 2024.
- [174] M Ajili, I Gharbi, and A Oueslati. Synthesis, morphological, and ionic conduction studies of a copper potassium phosphate compound. *Ionics*, 29(1):353–361, 2023.

- [175] Manisha Thakur, Charanjeet Singh, RB Jotania, AK Srivastava, and IA Abdel-Latif. Investigation of electrical, dielectric, and relaxation metrics of srfe12o19/fe3o4 hexaferrite composites. *Applied Physics A*, 130(1):68, 2024.
- [176] Basharat Want, Bilal Hamid Bhat, and Bhat Zahoor Ahmad. Effect of lanthanum substitution on dielectric relaxation, impedance response, conducting and magnetic properties of strontium hexaferrite. *Journal of Alloys and Compounds*, 627:78–84, 2015.
- [177] Qishan Zhu, Rujun Tang, Hao Zhou, Yu Wang, Sicheng Xu, Jianmin Zhang, Changjun Jiang, Xiaodong Su, and Hao Yang. Impedance spectroscopy and conduction mechanism of magnetoelectric hexaferrite bafe10. 2sc1. 8o19. *Journal of the American Ceramic Society*, 102(7):4038–4047, 2019.
- [178] MA Gabal and YM Al Angari. Effect of chromium ion substitution on the electromagnetic properties of nickel ferrite. *Materials Chemistry and Physics*, 118(1):153–160, 2009.
- [179] Nevill F Mott. Introductory talk; conduction in non-crystalline materials. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 8:1–18, 1972.

Apêndice

Figura 1: Diagramas de Nyquist ajustados com os circuitos equivalentes da Figura 6.10 para as cerâmicas BaM, BaMT03 e BaMT07 às temperaturas de 303, 373 e 423 K.

