

CARACTERIZAÇÃO DIELÉTRICA EM CERÂMICAS DE FERRITAS DE COBALTO POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

D. H. M. Gênova^{1*}; R. L. Grosso¹, A. C. Antunes², S. R. M. Antunes², M. A. L. Nobre¹, S. Lanfredi¹

¹ Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT

Universidade Estadual Paulista – UNESP

Departamento de Física, Química e Biologia – DFQB

Laboratório de Compósitos e Cerâmicas Funcionais – LaCCeF

R. Roberto Simonsen 305, C. P. 467, Presidente Prudente, SP 19060-080

² Departamento de Química – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

CEP: 84030-900, Ponta Grossa – PR

* genovadhm@gmail.com

RESUMO

As ferritas, de estrutura tipo espinélio inverso, destacam-se entre os termistores com coeficiente de temperatura negativo, classe de óxidos semicondutores, os quais exibem uma diminuição na resistividade elétrica com o aumento na temperatura. Neste trabalho foram investigadas as propriedades dielétricas de ferritas de cobalto com estequiometria $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ onde $x = 0,08, 0,16$ e $0,24$, preparadas pelo método dos precursores poliméricos. A caracterização dielétrica da cerâmica, com densidade relativa em torno de 96 %, foi realizada por espectroscopia de impedância desde a temperatura ambiente até 350 °C, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz. O aumento da concentração de cobalto mostrou um aumento dos valores da permissividade dielétrica. Um processo de polarização, de baixa intensidade, foi observado em torno de 275 °C nas curvas de permissividade, deslocando-se para a região de mais baixa temperatura com o aumento da concentração de cobalto. Esta anomalia é discutida em função de um fenômeno de transição de fase, associado ao processo de ordem-desordem.

Palavras-chave: $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, termistor NTC, espectroscopia de impedância, caracterização dielétrica.

INTRODUÇÃO

As ferritas podem ser classificadas como moles e duras de acordo com seu desempenho magnético ⁽¹⁾. As ferritas moles, que retêm sua magnetização apenas na presença de um campo magnético, são usadas para a manufatura de núcleos indutores, potencializando campo magnético gerado em bobinas, para

telecomunicações, transformadores de alto fluxo. Enquanto que, as ferritas duras são usadas como magneto permanente para estabelecer um campo magnético em uma região particular do espaço, visto que após a remoção do campo magnético continuam a fornecer um fluxo de campo útil, sem a necessidade de aplicação de um campo externo, elétrico ou magnético ^(1,2).

As ferritas, com fórmula geral $M_xFe_{2-x}O_4$, destacam-se, entre os minerais contendo ferro, por apresentarem propriedades termistores com coeficiente de temperatura negativo (NTC). Termistor é uma classe de semicondutores, que exibem uma mudança na resistividade elétrica com a variação na temperatura ⁽³⁻⁶⁾. Alguns óxidos cerâmicos possuem sensibilidade às variações de temperatura, podendo ser utilizados como sensores ⁽⁴⁻⁸⁾. Estudos realizados sobre o óxido de ferro dopado com o óxido de cobalto mostraram que a dopagem influencia nas propriedades magnéticas e dielétricas do óxido de ferro ⁽¹⁾. Destaca-se entre os termistores o $Fe_2O_3.CoO$ com estrutura tipo espinélio inverso, assim como o α - Fe_2O_3 com estrutura hexagonal compacta ⁽⁹⁾.

A estrutura cristalina de uma ferrita com estrutura do tipo espinélio inverso é mostrada na Figura 1. Íons cobalto ocupam uma parte dos sítios octaédricos. A outra parte dos sítios octaédricos é ocupada por cátions Fe^{3+} , assim como todos os sítios tetraédricos.

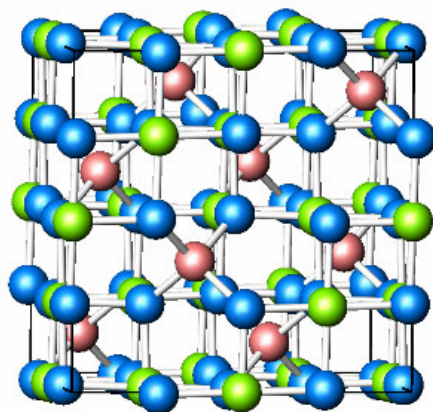


Figura 1: Estrutura cristalina de uma célula unitária, cúbica de face centrada, do tipo espinélio inverso. Nesta representação as esferas verdes representam íons cobalto, as vermelhas representam íons ferro e as azuis representam os oxigênios ⁽³⁾.

Como na maioria dos materiais cerâmicos, as propriedades elétricas e dielétricas das ferritas também dependem de fatores tais como método de preparação, temperatura e atmosfera de sinterização e composição química ⁽¹⁰⁾. Neste sentido, a etapa de preparação é determinante nas propriedades dos materiais cerâmicos.

As propriedades elétricas e dielétricas das ferritas policristalinas também são sensíveis à microestrutura. O grão e o contorno de grão são os principais componentes que determinam a microestrutura e consequentemente, suas propriedades ⁽¹¹⁾. Fatores como pureza, homogeneidade, distribuição e volume dos poros e tamanho dos grãos também influenciam suas propriedades ^(12,13).

Recentemente, óxidos de ferro com cobalto têm sido estudados como componente para ferrofluidos. Ferrofluidos são suspensões coloidais de nanopartículas ferromagnéticas, que exibem diferentes propriedades magnéticas dependendo do tamanho das partículas.

A obtenção de óxidos, a partir dos métodos convencionais, requer elevadas temperaturas de sinterização para que a reação de estado sólido seja eficiente. Nesse processo é necessário uma mistura homogênea dos óxidos e um controle preciso da granulometria dos pós de partida, caso contrário, a formação de fases secundárias, ocasionadas por uma reação incompleta dos óxidos, é praticamente inevitável. Dentre os métodos alternativos de preparação do pó, o método gel, conhecido como Pechini ⁽¹⁴⁾, pode ser aplicado com sucesso, pois permite a obtenção do óxido desejado com controle estequiométrico a nível molecular e baixas temperaturas de sinterização, quando comparadas com as temperaturas utilizadas pelo método convencional.

Neste trabalho, o óxido de ferro dopado com cobalto foi preparado pelo método dos precursores poliméricos, uma rota de síntese química baseada no método desenvolvido por Pechini ⁽¹⁴⁾. As propriedades dielétricas das cerâmicas de óxido de ferro dopado com cobalto foram investigadas utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a obtenção do termistor de $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ foram utilizados os seguintes reagentes de partida: nitrato de ferro III $[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$, nitrato de cobalto

[Co(NO₃)₂·6H₂O], etilenoglicol [HOCH₂CH₂OH] e ácido cítrico [C₆H₈O₇·H₂O]. O ácido cítrico foi dissolvido em etilenoglicol, sob agitação e aquecimento (90 °C). Após completa dissolução dos componentes a temperatura foi elevada para 150 °C, sendo mantida até completa eliminação da água. Formou-se assim uma resina polimérica (poliéster). Esta resina foi lentamente aquecida em forno tipo mufla (3 °C/min) até 350 °C, permanecendo nesta temperatura por uma hora. O material resultante constitui-se no precursor da fase cristalina. Após a calcinação do precursor a 1000 °C obteve-se a fase Co_xFe_{2-x}O₄, onde x = 0,08, 0,16 e 0,24. Em seguida, o pó foi colocado em moinho de bolas, desaglomerado, prensado uniaxialmente em forma de pastilhas e então, sinterizado a 1000 °C por 2 horas, de acordo com o fluxograma mostrado na Figura 2. Após sinterização foi realizada a caracterização elétrica das amostras cerâmicas utilizando-se a técnica de espectroscopia de impedância.

As medidas foram realizadas em atmosfera de ar, no intervalo de frequência de 5 Hz a 13 MHz, com um potencial aplicado de 500 mV, utilizando-se um analisador de impedância Alpha N High Resolution Dielectric Analyzer da Novocontrol. A deposição dos eletrodos em faces opostas das pastilhas foi realizada com a aplicação de tinta prata. A amostra foi colocada em um porta-amostra com a configuração de dois eletrodos. As medidas foram realizadas desde a temperatura ambiente até 350 °C, com um intervalo de medida de 25 °C. Para cada medida utilizou-se um tempo de estabilização térmica de 2 horas. As medidas de impedância das cerâmicas de Co_{0,08}Fe_{1,92}O₄, Co_{0,16}Fe_{1,84}O₄ e Co_{0,24}Fe_{1,76}O₄ foram realizadas em um ciclo térmico (aquecimento-resfriamento). Os dados foram analisados utilizando-se o programa Equivcrt⁽¹⁵⁾.

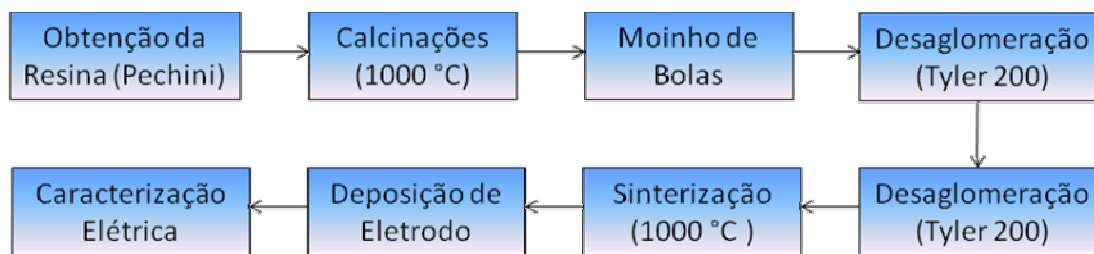


Figura 2: Etapas da preparação das cerâmicas de Co_xFe_{2-x}O₄.

A espectroscopia de impedância, empregada no estudo das propriedades elétricas de cerâmicas a base de óxidos, foi utilizada primeiramente por Bauerle⁽¹⁶⁾

em 1969. Esta técnica consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal, de frequência variável, fornecendo como resposta a corrente.

Em materiais policristalinos a resistividade total resulta da soma das contribuições intragranular e intergranular. Medidas realizadas em corrente contínua fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre a contribuição do grão e contorno de grão na condutividade, nem sobre os efeitos de eletrodo. Para superar estas limitações realizam-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo ^(14,17).

A impedância complexa (Z^*) pode ser representada na forma de vetores, podendo ser escrita tanto em coordenadas retangulares, Equação A:

$$Z^*(\omega) = \text{Re}(Z^*) + j \text{Im}(Z^*) \quad (\text{A})$$

onde $\text{Re}(Z^*)$ é a parte real da impedância, $\text{Im}(Z^*)$ é a parte imaginária da impedância e j é o operador imaginário.

A constante dielétrica ϵ pode ser expressa pela permissividade complexa sendo $\epsilon^*(\omega) = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$, onde $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ são, respectivamente, as partes real e imaginária da permissividade e j é o operador imaginário. Ambos os parâmetros $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ podem ser derivados dos dados de impedância de acordo com as seguintes relações:

$$\epsilon'(\omega) = Z'' / 2\pi f \epsilon_0 |Z|^2 (A/l) \quad (\text{B})$$

$$\epsilon''(\omega) = Z' / 2\pi f \epsilon_0 |Z|^2 (A/l) \quad (\text{C})$$

onde l é a espessura da amostra, A é a área do eletrodo depositado na superfície da amostra, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, $|Z|^2$ é o módulo de impedância, $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ são, respectivamente, as partes real e imaginária da impedância.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 3 mostra os diagramas de impedância das amostras de $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, onde $x = 0,08, 0,16$ e $0,24$, obtidos a 175°C . A baixas temperaturas, menores que

175 °C, os diagramas de impedância apresentaram alta resistividade, mostrando semicírculos incompletos. Uma diminuição da resistividade é obtida com o aumento da temperatura de medida. Os diagramas de impedância obtidos a partir de 175 °C mostraram, para todas as amostras de ferritas investigadas, a presença de um único semicírculo descentralizado. A Figura 3 mostra como exemplo o diagrama de impedância do $\text{Co}_{0,16}\text{Fe}_{1,84}\text{O}_4$ obtido a 175 °C, com seu ajuste teórico. Os pontos no diagrama representam os dados experimentais, enquanto a linha contínua representa o ajuste. Um excelente ajuste foi obtido entre dados experimentais e o ajuste teórico, considerando-se dois circuitos RC (Resistência Capacitância) em série,

O semicírculo observado compõe-se das contribuições de grão e contorno de grão. O grau de separação ou definição das contribuições de grão e contorno de grão, sobre o diagrama de impedância, está relacionado com a frequência de relaxação ou valor mais frequente para a frequência de relaxação f , definida como: $f = 1/(2\pi RC)$. A partir do ajuste teórico dos diagramas de impedância foi possível separar as contribuições do grão e contorno de grão. Para tanto, os parâmetros resistência do grão (R_G) e capacitância do grão (C_G), bem como resistência do contorno de grão (R_{CG}) e capacitância do contorno de grão (C_{CG}), foram calculados.

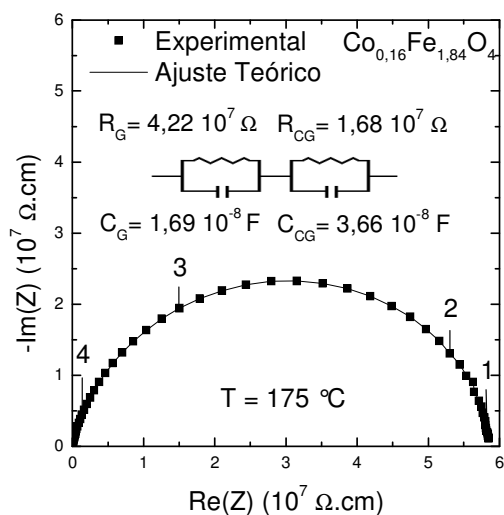


Figura 3: Diagrama de impedância dos dados experimentais e teóricos do $\text{Co}_{0,16}\text{Fe}_{1,84}\text{O}_4$ com o correspondente circuito elétrico equivalente obtido a 175 °C, para a cerâmica de $\text{Co}_{0,16}\text{Fe}_{1,84}\text{O}_4$. Os números 1, 2, 3 e 4 correspondem ao $\log_{10}$ da frequência.

A Figura 4 mostra a curva da permissividade real a 100 kHz em função da temperatura para as três composições investigadas. Um máximo, de baixa intensidade, é observado na curva da permissividade em torno de 275 °C para a composição com 8% de cobalto. Para as curvas de permissividade com concentração de cobalto de 16 e 24%, um máximo é observado em torno de 250 °C. Estas anomalias, observadas nas curvas de permissividade para as composições investigadas, sugerem a presença de um fenômeno de transição de fase, associado ao processo de ordem-desordem. A transição de fase é um fenômeno favorável devido ao caráter aberto da estrutura e ao grande número de sítios vacantes.

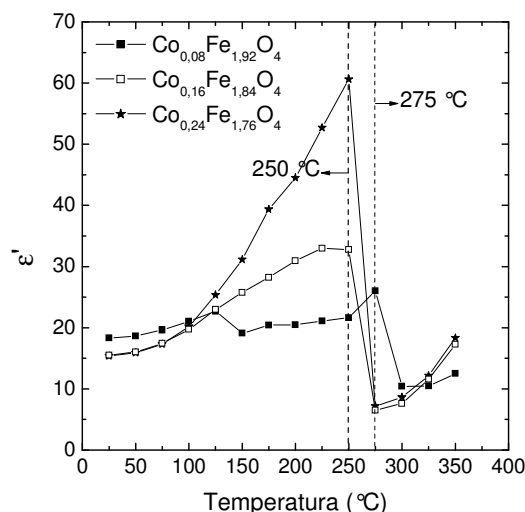


Figura 4: Permissividade dielétrica a 100 kHz em função da temperatura para as três composições investigadas.

A Figura 5 mostra o logaritmo da parte real da permissividade, ϵ' , em função da frequência, para as três composições investigadas a várias temperaturas. Uma dispersão nas curvas da permissividade $\epsilon'(\omega)$ é observada com o aumento da temperatura, na região de baixas frequências (<1 kHz). Em geral, esse comportamento é encontrado em materiais dielétricos, indicando um mecanismo de condução do tipo *hopping*⁽¹⁸⁾. A permissividade dielétrica decresce de uma forma monotônica com a frequência de medida, uma vez que a troca eletrônica entre $\text{Fe}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}$ (mecanismo de condução do tipo *hopping*) não pode acompanhar a

frequência do campo alternado, além de uma certa frequência crítica. Assim, para altas frequências os dipolos não podem seguir o campo, conseqüentemente observa-se um baixo valor de ϵ' . Em geral, a permissividade dielétrica de um dado material é devido a polarizações dipolar, eletrônica, iônica, e interfacial. As polarizações dipolar e interfacial contribuem significativamente para a permissividade dielétrica a baixas frequências.

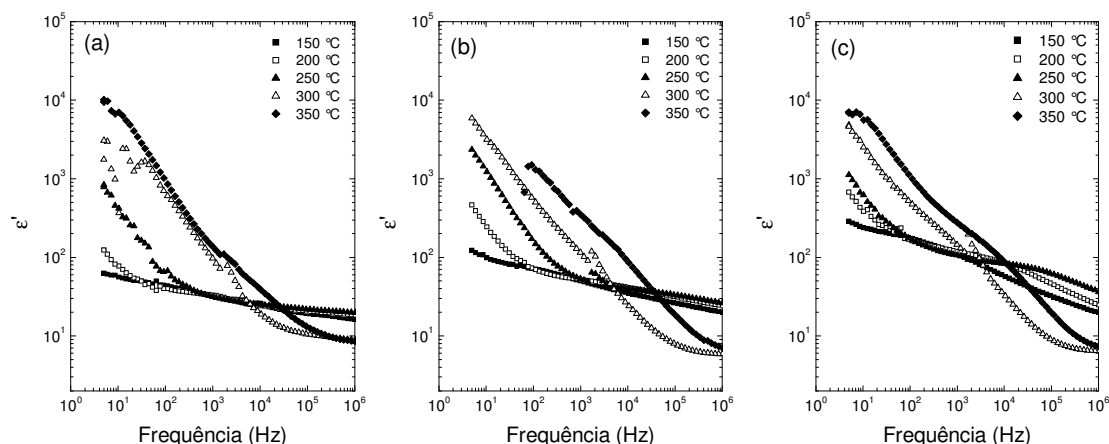


Figura 5: Parte real da permissividade: (a) $\text{Co}_{0,08}\text{Fe}_{1,92}\text{O}_4$, (b) $\text{Co}_{0,16}\text{Fe}_{1,84}\text{O}_4$ e (c) $\text{Co}_{0,24}\text{Fe}_{1,76}\text{O}_4$, em função da frequência a várias temperaturas.

A Figura 6 mostra a curva da tangente das perdas, $\tan \delta = \epsilon''(\omega)/\epsilon'(\omega)$, em função da temperatura, a 100 kHz. Todas as curvas mostram um comportamento similar, próximo da temperatura ambiente. Um aumento da magnitude das perdas ocorre com o aumento da temperatura.

Este fenômeno de dispersão, identificado na curva $\tan \delta$ em função da temperatura, pode ser associado às perdas por condução. Abaixo de 250 °C a composição com 24 % de cobalto apresentou maior valor na curva da $\tan \delta$. Porém, acima de 250 °C ocorre uma mudança neste comportamento, quando a cerâmica com 16% de cobalto passa a exibir um maior valor na curva da $\tan \delta$.

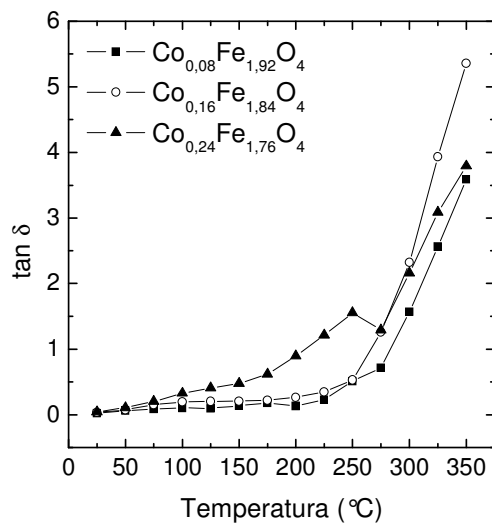


Figura 6: Curva da tangente das perdas em função da temperatura para as três composições investigadas, a 100 kHz.

CONCLUSÕES

A caracterização elétrica, por espectroscopia de impedância, mostrou ser uma ferramenta flexível para investigar o fenômeno do grão em cerâmicas de ferritas de cobalto. Diferentes concentrações de cobalto mostraram uma forte influencia nas propriedades dielétricas da cerâmica de $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ preparada pelo método Pechini. O aumento da quantidade de cobalto promove o aumento da permissividade.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro da FAPESP e CNPq. A Novocontrol GmbH pelas facilidades.

REFERÊNCIAS

- (1) ROCHA, R. A. **Síntese e Caracterização de Nano-pós de Hexaferrita de Estrôncio Produzidos por Moagem de Alta Energia**. 2006. Dissertação

(Mestrado em Física) – Instituto de Física, Universidade Estadual de Maringá, Paraná.

- (2) ICHINO, K. and NARUMEYA, Y. Development of magnetics ferrites: control and application of losses. **American Ceramic Society Bulletin**, 1987, vol. 66, p. 1469–1474.
- (3) DIXON, J. B.; WEED, S. B. **Minerals in soil environments**. Wisconsin: Soil Science Society of America Book Series, 1992.
- (4) FAGAN, J. G.; AMARAKOON, V. R. W. Reliability and Reproducibility of Ceramic Sensors: part I, NTC Thermistors. **American Ceramics Society Bulletin**, v.72, n. 72, p.70-79, 1993.
- (5) KRETTON, L. Ceramic Sensors. **American Ceramics Society Bulletin**, v. 68, n. 4, p. 860-865, 1989.
- (6) NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. Negative temperature coefficient thermistor based on $\text{Bi}_3\text{Zn}_2\text{Sb}_3\text{O}_{14}$ ceramic: an oxide semiconductor at high temperature. **Applied Physics Letter**, v. 82, n. 14, p. 2284-2286, 2003.
- (7) LANFREDI, S.; NOBRE, M. A. L. Thermistor ceramic with negative temperature coefficient based on $\text{Zn}_7\text{Sb}_2\text{O}_{12}$: an inverse spinel-type phase. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 3, p. 451-453, 2002.
- (8) SHEPHERD, P.; MALLICK, K. K.; GREEN, R. J. Dielectric properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation. **Journal Master Sci: Mater Electron**, v. 18, p. 527, 2007.
- (9) LANFREDI, S. ; GROSSO, R. L. ; ANTUNES, A. C. ; ANTUNES, S. R. M. ; NOBRE, M. A. L. . Comportamento Elétrico a Alta Temperatura de Termistor Cerâmico $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ com Coeficiente de Temperatura Negativo. **Cerâmica**, v. 54, p. 443-450, 2008.

- (10) ABO, A.M.; ATA, E.; NIMR, M.K. Conduction mechanism of $\text{BaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 1999, vol. 202, p. 397-404.
- (11) ABDULLAH, M.H; YUSOFF, A.N. Complex impedance and synthesise properties of an Mg-Zn ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, 1996, vol. 233, p. 129-135.
- (12) BUCHANAN, R. C. **Ceramic materials for electronics**. Nova York: Marcel Dekker, 2004.
- (13) MACDONALD, J. R. Impedance Spectroscopy. Chapel Hill, North Carolina. **John Wiley & Sons, Inc**, p. 216, 1987.
- (14) PECHINI, M. – US PAT. Nº 3.330.697, 1967.
- (15) BOUKAMP, B. A. - Equivalent circuit - EQUIVCRT Program – Users manual, v. 3, University of Twente-Holand, Enschede, p. 97, 1989.
- (16) BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. **Journal of Physics and Chemistry of solid**, v. 30, p. 2657-2670, 1969.
- (17) LANFREDI, S. **Síntese e caracterização por espectroscopia de impedância das cerâmicas de NaNbO_3 e das soluções sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$** . 1998, 293p. Tese (Doutorado em Ciências Área Físico-Química) – Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade de São Carlos, São Carlos.
- (18) GUL, I. H.; MAQSOOD, A. Structural, magnetic and electrical properties of cobalt ferrites prepared by the sol-gel route. **Journal of Alloys and Compounds**, 2008, vol. 465, p. 227-231.

DIELECTRICAL CHARACTERIZATION OF COBALT FERRITES CERAMICS BY IMPEDANCE SPECTROSCOPY

ABSTRACT

Ferrites with inverse spinel type structure exhibit a thermistor behavior with negative temperature coefficient. This class of semiconductors oxides shows a changing in the electrical resistivity as a function of the decreasing of the temperature. In this work was investigated the dielectrical properties of cobalt ferrites with $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$ stoichiometry where $x = 0,08, 0,16 \text{ e } 0,24$, prepared by the polymeric precursor method. The dielectrical characterization of the ceramics, with relative densities at around 96 %, was carried out by impedance spectroscopy from room temperature up to 350 °C, in the frequency range from 5 Hz to 13 MHz. The increase of cobalt doping level leads to an increase of the dielectric permittivity values. A polarization process, of low intensity, was observed at around 275 °C in the permittivity curves, changing at low temperature region with the increasing cobalt concentration. This anomaly suggests the presence of a phase transition phenomenon, associated to the order-disorder process.

Key-words: $\text{Co}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$, NTC Thermistor, Impedance Spectroscopy, Dielectrical Characterization.