



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

Tayanne Cristina Marques Araújo Pereira

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E DIELÉTRICAS DE
FERRITAS DO TIPO $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03;$
 $0,04$ e $0,05$) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS**

São Luís – MA

2019

TAYANNE CRISTINA MARQUES ARAÚJO PEREIRA

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E DIELÉTRICAS DE
FERRITAS DO TIPO $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03;$
 $0,04$ e $0,05$) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Federal do Maranhão para obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Eletricidade

Orientador: Prof. Dr. Allan Kardec Duailibe Barros Filho

Coorientador: Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio

São Luís – MA

2019

Ficha gerada por meio do SIGAA/Biblioteca com dados fornecidos pelo(a) autor(a).
Núcleo Integrado de Bibliotecas/UFMA

Pereira, Tyanne Cristina Marques Araújo.

Propriedades estruturais, magnéticas e dielétricas de ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-x-y}O_4$ $x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$ para aplicação em dispositivos de micro-ondas / Tyanne Cristina Marques Araújo Pereira. - 2019.

82 f.

Coorientador(a): Francisco Sávio Mendes Sinfrônio.

Orientador(a): Allan Kardec Duailibe Barros Filho.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Eletricidade/ccet, Universidade Federal do Maranhão, São Luís, MA, 2019.

1. Ferrita. 2. Método Hidrotermal assistido por Micro-ondas. 3. Propriedades Dielétricas. 4. Propriedades Magnéticas. I. Filho, Allan Kardec Duailibe Barros. II. Sinfrônio, Francisco Sávio Mendes. III.

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MAGNÉTICAS E DIELÉTRICAS DE
FERRITAS DO TIPO $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03;$
 $0,04$ e $0,05$) PARA APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS DE MICRO-ONDAS**

Tayanne Cristina Marques Araújo Pereira

Dissertação aprovada em 13 de março de 2019.

Prof. Allan Kardec Duailibe Barros Filho, Ph. D., UFMA
(Orientador)

Prof. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio, Dr., UFMA
(Coorientador)

Prof. Áurea Celeste da Costa Ribeiro, Dra., UEMA
(Membro da Banca Examinadora)

Prof. Alex Oliveira Barradas Filho, Dr., UFMA
(Membro da Banca Examinadora)

A Deus pela sua infinita misericórdia e
por ter me dado forças para seguir em frente.

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus pelo dom da vida e por ter me possibilitado chegar até aqui.

À minha mãe Maria de Lourdes por todo amor, dedicação e apoio depositado em mim.

Ao meu pai José de Ribamar e ao meu avô Carlos por todo amor e incentivo.

Aos meus irmãos, Bruno e André, e à minha cunhada Fabiana pela amizade, carinho e todos os momentos compartilhados.

À minha sobrinha e afilhada Ana Clara por ter me feito reviver as alegrias de ser criança.

À mais nova integrante da família que nos encheu de alegria com o anúncio de sua chegada, titia já ama muito.

Ao meu esposo Hermeson por todo seu amor, companheirismo e carinho. Agradeço por todo apoio, incentivo e por sempre ter confiado no meu potencial durante esse mestrado, por me encorajar a crescer e a correr atrás dos nossos sonhos.

À minha avó Rita, ao meu avô Osvaldo (*in memoriam*), e tias, Francelourdes, Regina e Ir. Maria Cecília, por todo amor, carinho e afeto.

Aos meus gatos de estimação por todo amor, atenção e carinho em mim depositado.

Aos meus sogros José João e Terezinha, às minhas cunhadas Gisely e Natália e ao restante da família Marques Araújo e família Pereira por acreditarem em mim e fazerem parte do meu crescimento pessoal.

Ao meu orientador Prof. Dr. Allan Kardec e ao meu co-orientador Prof. Dr. Francisco Sávio pela oportunidade e suporte.

Aos amigos que fiz na Central de Energia e Ambiente: Cássio, Igor, Ingrid, Juliana, Larissa, Maya, Mikaelly, Netto, Pedro, Regina e Renilma, por todos os momentos compartilhados, por todos os almoços e cafés que tornaram nossos dias mais alegres e por todo incentivo e orientação.

Aos meus amigos do PIB, em especial a Vanessa com quem pude dividir os momentos de ansiedade e que sempre me ajudou a seguir em frente.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram com a minha formação.

À Central de Energia e Ambiente, onde foi possível o desenvolvimento deste projeto. Ao LEVI, CEMAT e ao Laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da UFG pelas análises e assistência.

À UFMA e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Eletricidade pela oportunidade e suporte.

À CAPES pela bolsa concedida.

*“Sede alegres na esperança, pacientes na
tribulação e perseverantes na oração.”*

(Romanos, 12:12)

RESUMO

O objetivo desta pesquisa é investigar a influência da adição de terra raras (Sm^{3+} e Nd^{3+}) nas propriedades estruturais, composicionais, fônicas, magnéticas e dielétricas na ferrita de Ni-Zn-Co. O material policristalino $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04$ e $0,05$) foram preparadas através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Todas as amostras foram caracterizadas utilizando-se as técnicas de WDXRF, DRX, FTIR, Raman, VSM, Espectroscopia de impedância e *Coaxial Probe*. A análise de WDXRF indicou que não houve nenhum desvio significativo entre as estequiometrias teóricas e experimentais para todas as amostras. A identificação de fase dos materiais através do DRX revelou que todas as amostras foram monofásicas, do tipo espinélio e cúbicas de face centrada. O tamanho de cristalito médio estimado através do Refinamento Rietveld foi de aproximadamente 7,5 nm. A adição de terra raras influenciaram as propriedades magnéticas. Um aumento no campo coercivo e uma diminuição na magnetização de saturação foram observados. Todas as amostras apresentaram características superparamagnéticas, o tamanho magnético médio de todas as amostras se revelou próximo do tamanho estimado pelo Refinamento Rietveld. As propriedades dielétricas, como a constante dielétrica (ϵ'), o fator de perda (ϵ''), a tangente de perda dielétrica ($\tan \delta$) e a condutividade AC foram realizadas em uma ampla faixa de frequência. As medições de ϵ' e ϵ'' revelaram uma queda com o incremento da frequência e tenderam a um valor constante em altas frequências. A $\tan \delta$ decaiu com o aumento da frequência. A condutividade AC aumentou com a elevação da frequência. A adição de terra raras modificaram as características dielétricas em relação a ferrita de Ni-Zn-Co. A perda dielétrica em alta frequência apresentou valores baixos para as ferritas dopadas, tornando-as boas candidatas para aplicação em dispositivos de micro-ondas.

Palavras-chave: Ferrita; Método Hidrotermal assistido por Micro-ondas, Propriedades Magnéticas; Propriedades Dielétricas.

ABSTRACT

The aim of this research is to investigate the influence of rare earth (Sm^{3+} and Nd^{3+}) additions on the structural, compositional, phonic, dielectric and magnetic properties of Ni-Zn-Co ferrite. Polycrystalline $\text{Ni}_{0.1}\text{Co}_{0.4}\text{Zn}_{0.5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x=0.00; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04$ and 0.05) were prepared by the microwave-hydrothermal method. All samples were characterized using WDXRF, XRD, FTIR, Raman, VSM, Impedance spectroscopy and Coaxial probe techniques. The WDXRF analyses indicate no significant deviations between the theoretical and empirical stoichiometries of all the samples. The phase identification of the materials by XRD reveals the single-phase and cubic spinel structure of the samples. The estimated average crystallite sizes using Rietveld refinement were approximately 7.5 nm. The infrared and Raman spectra exhibit all the features of the cubic spinel structure reported in the literature. The insertion of rare-earth influenced the magnetic properties. An increase in coercive field and a decrease in saturation magnetization were observed. All the samples exhibit superparamagnetic characteristics, the magnetic average size for all the samples was very close to the estimated by Rietveld Refinement. The dielectric properties, such as dielectric constant (ϵ'), dielectric loss factor (ϵ''), dielectric loss tangent ($\tan \delta$) and AC conductivity have been undertaken over a wide range of frequencies. The measurement of ϵ' and ϵ'' shows a decrease with the increasing frequency and tends to reach a constant value at higher frequency. The $\tan \delta$ decreased with an increase in the frequency. AC conductivity increased with the rise of the frequency. The addition of the rare-earth modifies the dielectric characteristics in relation of the Ni-Zn-Co ferrite. The dielectric loss at high frequency presented low values for doped ferrites, making them good candidates for application in microwave devices.

Keywords: Ferrites; Microwave-hydrothermal method; Magnetic properties; Dielectric properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Célula unitária cúbica de ferritas do tipo Espinélio	16
Figura 2 - Representação do momento magnético de spin (a) e do momento magnético orbital (b).....	18
Figura 3 – Curva de histerese de um material ferromagnético com a representação da Magnetização de Saturação (M_s), magnetização Remanente (M_r) e Campo Coercivo (H_c).....	22
Figura 4 – Curva de magnetização de um material superparamagnéticos	24
Figura 5 – Modelo <i>Brick-Layer</i> : representação do grão e contorno de grão em um material cerâmico.....	29
Figura 6 - Difratogramas de Raios X das ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	39
Figura 7 – Ampliação dos picos difratográficos (311) para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	40
Figura 8 – Refinamento Rietveld para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ (curvas pretas = dados experimentais; curvas vermelhas = valores calculados; curvas verdes = $I_{exp} - I_{calc}$).....	41
Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).....	43
Figura 10 - Espectros Raman a temperatura ambiente para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).....	46
Figura 11 – Deconvolução Espectro Raman para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Fe_2O_4$	46
Figura 12 – Curva de magnetização para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	48
Figura 13 – Ajuste da curva de magnetização em função do campo para estimar o tamanho magnético para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).....	51
Figura 14 – Curva de magnetização para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	54
Figura 15 – Permissividade real para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	56
Figura 16 – Permissividade imaginária para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	57

Figura 17 – Tangente de perda para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	58
Figura 18 – Condutividade AC para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	59
Figura 19 - Permissividade real (a) e imaginária (b) para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).....	60
Figura 20 - Tangente de perda para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação de Impedância.....	28
Tabela 2 – Reagentes utilizados	31
Tabela 3 – Volumes de soluções das metálicas para a síntese de ferritas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.	32
Tabela 4 – Análise elementar para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).	38
Tabela 5 – Parâmetros estruturais para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$	42
Tabela 6 – Modos ativos no FTIR a temperatura ambiente e constante de força para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).	44
Tabela 7 - Modos ativos do espectro Raman e suas atribuições para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).....	47
Tabela 8 – Parâmetros magnéticos obtidos através da curva M-H para as ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$	48
Tabela 9 – Parâmetros magnéticos das ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).	50
Tabela 10 – Susceptibilidade inicial e tamanho magnético médio de partícula para as ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$	53
Tabela 11 - Tamanho magnético médio de partícula para as ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$	54

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	16
	2.1 Ferrita	16
	2.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais	18
	2.2.1 Diamagnetismo	20
	2.2.2 Paramagnetismo	20
	2.2.3 Ferromagnetismo.....	21
	2.2.3 Antiferromagnetismo	22
	2.2.4 Ferrimagnetismo	22
	2.2.5 Superparamagnetismo	23
	2.3 Materiais Dielétricos	25
	2.4 Impedância Elétrica	27
3	OBJETIVOS	30
	3.1 Objetivo geral	30
	3.2 Objetivos Específicos	30
4	METODOLOGIA.....	31
	4.1 Síntese das ferritas	31
	4.1.1 Reagentes, equipamentos e vidrarias	31
	4.1.2 Síntese das ferritas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas	32
	4.2 Caracterização das ferritas	33
	4.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)	33
	4.2.2 Difração de raios-X (DRX).....	33
	4.2.3 Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	36
	4.2.4 Espectroscopia Raman	36
	4.2.4 Magnetometria de Amostra Vibrante	36
	4.2.5 Análises elétricas por Espectroscopia de Impedância.....	37
	4.2.6 Método Coaxial Probe.....	37
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	38
	5.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)	38
	5.2 Difratomia de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld	39
	5.3 Espectroscopia Vibracional na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	42
	5.4 Espectroscopia Raman	45
	5.5 Propriedades magnéticas.....	47
	5.6 Análise Dielétrica	56
6	CONCLUSÕES GERAIS	62
	TRABALHOS FUTUROS	64
	TRABALHOS SUBMETIDOS.....	65
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	66
	APÊNDICE A – ESPECTROS WDXRF	72
	APÊNDICE B – DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN	79

1 INTRODUÇÃO

O avanço dos dispositivos eletrônicos tem exigido cada vez mais o desenvolvimento de novos materiais visando melhorar o desempenho das novas tecnologias. Os novos dispositivos de telecomunicação remota, por exemplo, têm demandado o desenvolvimento de materiais dielétricos que apresentam baixas perdas dielétricas e alta capacidade magnética, sobretudo no que diz respeito a miniaturização deste ou aplicações em novas faixas de frequência (COSTA et al., 2011; NIE et al., 2006; PEREIRA, 2009).

O desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos aptos a miniaturização, com alto desempenho, confiabilidade e custo reduzido exige um estudo contínuo em busca de novos materiais (PIRES et al., 2012). Haja vista que esses materiais apresentam um papel de destaque na tecnologia moderna devido ao grande número de produtos e processos industriais nos quais são aplicados. Nesse cenário, uma perspectiva importante é a conexão existente entre a pesquisa básica e aplicada, culminando no desenvolvimento de novos materiais e técnicas para aplicações nas mais diversas áreas da tecnologia (REZENDE, 2014).

Entre a gama de materiais existentes, os materiais cerâmicos apresentam como propriedades intrínsecas uma alta constante dielétrica e baixas perdas dielétricas, tornando-os candidatos para aplicações em dispositivos que necessitem operar em várias faixas de frequência. Dentre os materiais cerâmicos, os do tipo ferritas são amplamente utilizadas em aparelhos de telecomunicação, circuitos de computadores, fontes de potência, filtros de frequência variável, supressores de ruídos, gravação magnética e em absorvedores de radiação eletromagnética (GOLDMAN, 2006).

O melhoramento das propriedades de um certo material está relacionado as suas características químicas, morfológicas e estruturais. As propriedades das ferritas tem sido objeto de estudo e dependem da condição de preparo, do tempo de reação e dos dopantes. Diversos métodos químicos de síntese podem ser aplicados para a obtenção de materiais nanoestruturados, tais como: combustão, sol-gel, co-precipitação, decomposição térmica, síntese hidrotermal e hidrotermal assistido por micro-ondas (KNYAZEV et al., 2017). Dentre estes métodos, o método hidrotermal assistido por micro-ondas se destaca por permitir a obtenção de materiais na escala nanométrica de forma monofásica, além de reduzir custos de operação devido à redução de tempo na síntese (STERGIOU, 2017).

Uma característica importante das ferritas nanométricas é sua tendência ao superparamagnetismo. Nanopartículas magnéticas são uma classe de materiais que apresentam dimensões na escala de 1 a 100 nm. As suas propriedades magnéticas intrínsecas, tais como: temperatura de ordenamento, magnetização de saturação, energia de anisotropia, etc. diferem das propriedades dos mesmos materiais em escala macroscópica (PAULO; ARELARO, 2008). Os materiais nanométricos apresentam grande potencial para diversas aplicações tecnológicas, como por exemplo, nanoeletrônica e tecnologia computacional, medicina, tecnologia aeroespacial, biotecnologia e agricultura.

As características de um material dependem das suas propriedades elétricas ou magnéticas. Medições precisas destas propriedades permitem obter informações relevantes para incorporar adequadamente o material em sua aplicação desejada (DIAS, 2014). A propagação de ondas eletromagnéticas em sistemas de radiofrequência (RF) ou micro-ondas é descrito matematicamente pelas equações de Maxwell. É indispensável conhecer as propriedades dielétricas dos materiais para uma melhor compreensão dos processos físicos relacionados aos mais diversos tipos de dispositivos de RF e micro-ondas. Em dispositivos de telecomunicação e radar, as variações da permissividade dielétrica complexa em uma ampla faixa de frequência são de extrema importância (KOMAROV; WANG; TANG, 1999). As propriedades dielétricas de interesse comum para aplicações práticas são a constante dielétrica e o fator de perda dielétrica que são as partes real e imaginária, respectivamente, da permissividade complexa. Outras propriedades dielétricas comumente utilizadas são a tangente de perda dielétrica e a condutividade elétrica do dielétrico. As propriedades dielétricas dos materiais determinam, em grande parte, o comportamento dos materiais quando submetidos a campos de RF ou micro-ondas.

O presente estudo visa investigar materiais para aplicação em dispositivos de micro-ondas. As ferritas de Níquel-Cobalto-Zinco apresentam baixos valores de condutividade (consequentemente baixas perdas por corrente parasita) e magnetização de saturação relativamente alta quando comparada com outras ferritas. As terras raras são substitutos promissores para melhorar as propriedades das ferritas do tipo espinélio, muitos pesquisadores investigam as propriedades estruturais, elétricas e magnéticas de ferritas dopadas com terras raras. Sendo aplicadas em armazenamento magnético aprimorado, dispositivos eletrônicos e de micro-ondas. Neste contexto, este trabalho tem como objetivo sintetizar, caracterizar estruturalmente e avaliar as propriedades

magnéticas e dielétricas de ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,4}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2+(x-y)}\text{O}_4$ ($x=y=0,01$; $0,02$; $0,03$; $0,04$; $0,05$) e através disso sugerir uma aplicação tecnológica adequada.

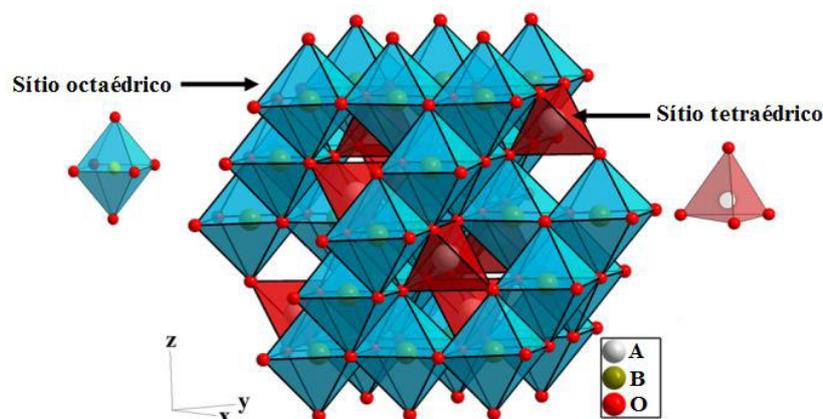
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ferrita

As ferritas são óxidos ferrimagnéticos, de fórmula geral MFe_2O_4 , em que M é um íon metálico. Estes materiais são ferrimagnéticos devido ao seu momento magnético resultante, produzido pela sua estrutura iônica. Podem apresentar diferentes estruturas cristalinas, composição e aplicação. De acordo com a sua estrutura cristalina, as ferritas podem ser divididas em quatro grupos: Espinélio, Granada, Hexagonal e Perovskita (KOKARE et al., 2018; RAJU; VENKATAIAH; YOON, 2014).

As ferritas de tipo espinélio, Figura 1, grupo espacial $Fd\bar{3}m$, são tipicamente expressas na forma $[A]\{B\}_2O_4$ (no qual A e B são cátions divalentes e trivalentes, respectivamente). Uma célula unitária contém 8 unidades, possui 64 sítios tetraédricos (A) e 32 sítios octaédricos (B) no qual 1/8 dos sítios A e 1/2 dos sítios B são ocupados por cátions (KOKARE et al., 2018; RIBEIRO, 2015). Podem ser ainda classificadas em termos cristalográficos como: (a) normal: quando os íons divalentes estão localizados no sítio octaédrico e os trivalentes no tetraédricos; (b) inversos: íons divalentes ocupando o sítio octaédrico e os trivalentes divididos entre os sítios tetraédrico e octaédrico e (c) parcialmente inverso: quando os íons divalentes estão tanto no sítio tetraédrico quanto no sítio octaédrico (HARRIS, 2012).

Figura 1 – Célula unitária cúbica de ferritas do tipo Espinélio



FONTE: Adaptado de (JOB et al., 2014)

As ferritas também são classificadas conforme sua resposta a um campo magnético e apresentam propriedades especiais para eletrônica devido suas características

com relação à condutividade e as propriedades magnéticas. As estruturas do tipo macia são magnetizadas e desmagnetizadas com facilidade, quando não são chamadas ferritas do tipo dura. As que são utilizadas em alta frequência são chamadas de ferritas de micro-ondas (CALLISTER, 2013; FILHO, 2014). As propriedades magnéticas e elétricas desses materiais são dependentes da composição química, tamanho de grão, do contorno de grão e da estrutura cristalina.

As ferritas são compostas de grãos separados por uma camada resistiva entre os contornos de grão que são regiões de grande desordem atômica e de segregação de impurezas, sendo considerados a parte mais ativa da microestrutura. São altamente suscetíveis às condições de processamento, portanto, suas propriedades dependem da sua microestrutura (RIBEIRO, 2015; SOTTOMAIOR; SANTOS, 1997). A microestrutura, a química do contorno de grão, seu tamanho médio e sua porosidade interferem em algumas propriedades magnéticas das ferritas, tais como: a permeabilidade, a coercividade, perdas por histerese e perdas por corrente parasitas (SINFRÔNIO et al., 2017). As perdas por corrente parasitas aumentam quando a frequência de operação também aumenta e as perdas por histerese aumentam à medida que a permeabilidade diminui (SOTTOMAIOR; SANTOS, 1997).

Tradicionalmente, as ferritas de Níquel e Zinco são aplicadas na indústria elétrica e eletrônica devido a suas propriedades, por exemplo: estabilidade química, comportamento magnético tipo mole e alta resistividade elétrica, atribuindo a estes materiais a aplicação em dispositivos de alta tensão, núcleos transformadores e dispositivos de telecomunicação (KAISER, 2017; KOKARE et al., 2018; KUMAR et al., 2015).

A ferrita de cobalto, por sua vez, apresenta características magnéticas diferenciadas, tais como: comportamento magnético tipo duro, alta anisotropia magnetocristalina cúbica, alta coercividade e saturação moderada. Garantindo a estes materiais uma boa estabilidade física e química, resistência ao desgaste e isolamento elétrico. Tais propriedades a torna uma excelente opção para gravações em discos digitais de alta densidade, aparelhos de micro-ondas, dispositivos magnético-óticos, sensores e aplicações de alta frequência (AHMED et al., 2014; HAJALILOU et al., 2016; KOKARE et al., 2018).

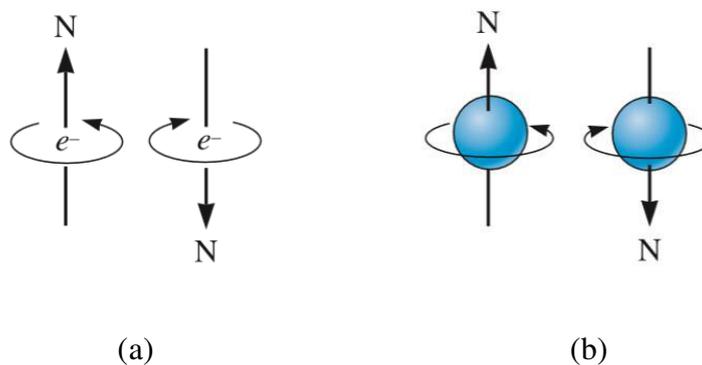
Inserindo uma pequena quantidade de íons de terras raras na estrutura cristalina das ferritas espinélio pode se ter mudanças consideráveis em suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas (KAISER, 2017). Ferritas contendo terras raras

combinam as propriedades de um material magnético com a de um isolante elétrico e podem ser aplicados na fabricação de motores elétricos, automotivos, sensores eletrônicos, sensores de efeito Hall, amplificadores e em dispositivos de telecomunicação (HORVATH, 2000; RASHAD; MOHAMED; EL-SHALL, 2008).

2.2 Propriedades Magnéticas dos Materiais

As forças magnéticas são geradas pelo movimento de partículas carregadas eletricamente. De acordo com o modelo clássico de Bohr, cada elétron de um átomo traça uma órbita aproximadamente circular em torno do núcleo, gerando uma corrente elétrica que induz um campo magnético idêntico ao que seria criado por um dipolo magnético. O momento magnético orbital está relacionado a esse movimento rotacional ao redor do núcleo. Sabe-se que o elétron rotaciona sobre seu próprio eixo gerando um campo magnético B , caracterizando um momento magnético de spin (RIBEIRO, 2015; SOUZA JÚNIOR, 2012). A representação desses momentos está ilustrada na Figura 2. Deste modo, os átomos apresentam um momento magnético resultante, também chamado de dipolo magnético, resultado da soma vetorial de todos os momentos magnéticos orbital e momento magnético de spin.

Figura 2 - Representação do momento magnético de spin (a) e do momento magnético orbital (b)



Fonte: Adaptado de (ASKELAND; PHULÉ, 2003)

Os materiais podem ser divididos em dois grupos: apresentam momento de dipolo magnético atômico finito (μ_{at}) e os que apresentam $\mu_{at} = 0$. O primeiro grupo compreende os materiais paramagnéticos com eventual ordenamento ferromagnético dos dipolos, ordenamento antiferromagnético ou ordenamento ferrimagnético. O segundo, os

materiais diamagnéticos também conhecidos como materiais não magnéticos (momento de dipolo magnético nulo). A origem dos momentos de dipolos magnéticos está relacionada ao momento angular orbital e ao momento angular de *spin*. O momento angular total (a soma dos dois momentos) depende da estrutura eletrônica de cada átomo (FRANCISQUINI; SCHOENMAKER; SOUZA, 2014).

Os materiais sólidos podem ser classificados através da interpretação do comportamento dos momentos magnéticos atômicos na presença de um campo magnético externo, H . Quando um material é exposto a um campo magnético, a densidade de fluxo magnético é determinada pela forma como os dipolos induzidos e permanentes interagem com o campo. A densidade de fluxo é definida por

$$B = \mu H \quad (\text{Eq. 01})$$

sendo μ a permeabilidade do material no campo. A influência do material magnético pode ser descrita pela permeabilidade relativa,

$$\mu_r = \frac{\mu}{\mu_0} \quad (\text{Eq. 02})$$

na qual, μ_0 é a permeabilidade no vácuo.

A magnetização M é definida pela expressão

$$B = \mu_0 H + M \mu_0 \quad (\text{Eq. 03})$$

em que a primeira parte da equação está relacionada ao efeito do campo magnético aplicado e a segunda parte é o efeito do próprio material magnético.

A susceptibilidade magnética χ_m é a relação entre a magnetização e o campo aplicado, fornecendo a amplificação produzida pelo material.

$$\chi_m = \frac{M}{H} \quad (\text{Eq. 04})$$

Tanto a μ_r quanto a χ_m referem ao quanto o material aumenta o campo magnético e estão relacionados da seguinte forma:

$$\mu_r = 1 + \chi_m \quad (\text{Eq. 05})$$

Todos os materiais respondem a um campo magnético. Ao se aplicar um campo magnético a um material, diversos tipos de comportamentos são observados. Dentre os

comportamentos magnéticos mais relevantes, destacam-se: o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Existe um outro comportamento exclusivo de materiais na escala nanométrica: o superparamagnetismo (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

2.2.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo está presente em todos os materiais, porém é um comportamento magnético muito fraco, não é permanente e persiste somente enquanto um campo externo é aplicado. Ele é induzido quando os átomos de um material sofrem pequenas perturbações nos elétrons em órbita graças a aplicação de um campo magnético (CALLISTER, 2013). Com isso, os átomos apresentam pequenos dipolos magnéticos que são opostos ao campo aplicado (CULLITY; GRAHAM, 2009). Deste modo, a permeabilidade relativa μ é $\sim 0,9999$ e a susceptibilidade magnética é negativa ($-10^{-6} < |\chi| < -10^{-5}$). O Diamagnetismo só pode ser observado na ausência dos outros tipos de magnetismo, não tendo, portanto, nenhuma importância prática (CALLISTER, 2013; FILHO, 2014).

2.2.2 Paramagnetismo

Alguns materiais sólidos possuem momento de dipolo magnético permanente, devido ao cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de spin e/ou orbital do elétron, e são caracterizados por não apresentarem magnetização espontânea (CALLISTER, 2013). Inicialmente, na ausência de um campo magnético externo, os momentos de dipolos estão dispostos aleatoriamente resultando em uma magnetização nula. Todavia, estes dipolos podem ser alterados com facilidade através da ação de campos magnéticos externos e pela influência da temperatura (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esses dipolos atômicos estão livres para girar, ao se aplicar o campo alinham-se preferencialmente, por rotação, paralelamente com mesma intensidade ao campo. Esses dipolos são acionados individualmente, sem nenhuma interação mútua entre dipolos próximos. Há um aumento do campo externo como consequência do alinhamento dos dipolos com o campo, resultando em uma permeabilidade relativa entre 1 e 1,01 e susceptibilidade magnética relativamente pequena, mas com valores positivos ($10^{-5} < \chi < 10^{-3}$) (CALLISTER, 2013; FILHO, 2014).

2.2.3 Ferromagnetismo

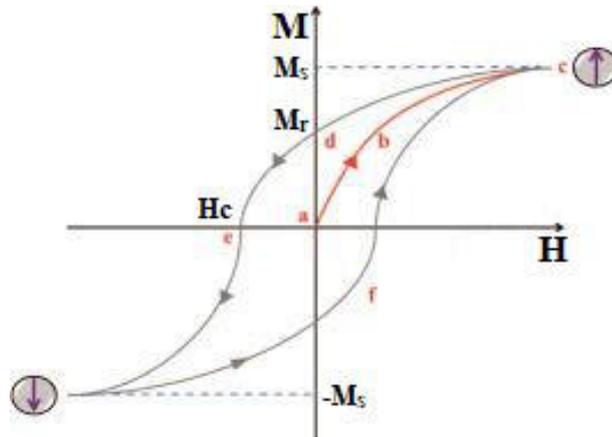
Os materiais ferromagnéticos possuem um momento magnético permanente na ausência de um campo externo. No momento que o campo aplicado é retirado, o material preserva a maior parte da magnetização (CHINNASAMY et al., 2003). Isso ocorre devido a uma interação entre os momentos de dipolo dos átomos vizinhos entre si que os mantêm alinhados na ausência de campo magnético, sendo dependente da intensidade dos dipolos e da separação entre os átomos. Essa ampla interação é ocasionada pela grande quantidade de spins fortemente interagidos entre si que se alinham numa única direção, ainda que em temperatura ambiente, esse alinhamento é tão rígido que as oscilações térmicas não conseguem destruí-lo (CARDOSO, 2011).

As características do ferromagnetismo são exibidas pelos metais de transição ferro (como ferrita α CCC), cobalto, níquel e algumas terras-raras. Tais materiais apresentam suscetibilidades magnéticas tão elevadas quanto 10^6 ($10^{-2} < \chi < 10^6$). Consequentemente, $H \ll M$ e pode-se escrever a relação entre a densidade de fluxo magnético e a magnetização:

$$B \cong \mu_0 M \quad (\text{Eq. 06})$$

Inicialmente um material desmagnetizado ao ser submetido a um campo externo H segue uma curva de magnetização. A partir de um certo ponto, o aumento da intensidade do campo H não causa mais uma elevação do campo M . Esse estado de saturação é chamado de Magnetização de Saturação (M_s). Ao se diminuir o campo H , a magnetização diminui lentamente até cruzar um ponto no eixo das ordenadas que é chamado de Magnetização Remanente (M_r). Invertendo o sentido do campo H , a magnetização decresce até que se anule para um determinado valor de campo, chamado de Campo Coercivo (H_c). Repetindo-se o processo com valores de H na orientação contrária, o fenômeno se repetirá e obtém-se um laço de histerese como o da Figura 3 (ASKELAND; PHULÉ, 2003; SCHMIDT, 1979).

Figura 3 – Curva de histerese de um material ferromagnético com a representação da Magnetização de Saturação (M_s), magnetização Remanente (M_r) e Campo Coercivo (H_c).



FONTE: Adaptado de (ASKELAND; PHULÉ, 2003)

A magnetização remanescente e o campo coercivo dependem da natureza e o tamanho do material. Por sua vez, a magnetização de saturação independe do tamanho do material e é influenciada somente pela composição química (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

2.2.3 Antiferromagnetismo

O antiferromagnetismo ocorre nos materiais que não são ferromagnéticos, trata-se de um fenômeno em que há um acoplamento de momento magnético entre átomos ou íons adjacentes (CALLISTER, 2013). O alinhamento antiparalelo dos spins de átomos ou íons vizinhos em direções exatamente opostas resulta em um momento global de magnetização igual a zero para temperatura abaixo da temperatura de ordenamento (*Temperatura de Néel*) ou não há organização quando aquecido acima deste parâmetro, comportando-se como um material paramagnético. Tais materiais apresentam valores de susceptibilidade magnética positivos e baixos ($0 < \chi < 10^{-2}$) (CHARLES, 2003; FILHO, 2014).

2.2.4 Ferrimagnetismo

Certos materiais apresentam forte magnetização magnética, denominada ferrimagnetismo. Esses materiais são conhecidos como ferritas e apresentam

magnetização espontânea, porém seus dipolos próximos possuem direção magnética antiparalela e desbalanceada. As ferritas cúbicas apresentam comportamento ferrimagnético, em sua estrutura metade dos íons Fe^{3+} ocupam os sítios tetraédricos (A) e a outra metade o octaédrico (B). Deste modo, os momentos magnéticos dos íons Fe^{3+} (B) se alinham antiparalelamente com os íons Fe^{3+} (A), de modo que a magnetização resultante é nula (SOUZA JÚNIOR, 2012). Entretanto, os momentos associados aos íons Fe^{2+} não são cancelados sendo responsáveis pela magnetização permanente do material. Outros íons podem fazer o papel do Fe^{2+} , como Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} e etc.

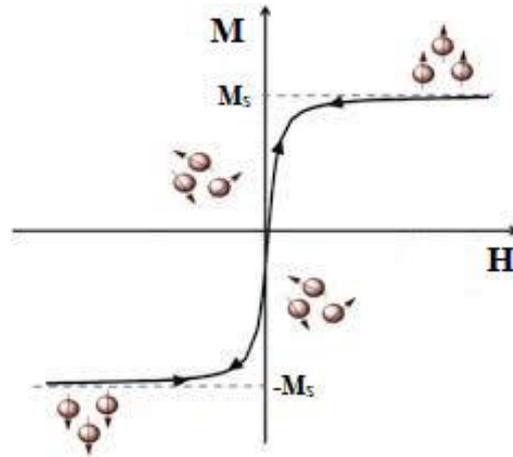
Os materiais ferrimagnéticos quando submetidos a ação de um campo magnético externo, são capazes de se alinharem na direção e sentido do campo exercido, com valores altos e positivos de susceptibilidade magnética ($10^{-2} < \chi < 10^6$) (MATHEW; JUANG, 2007).

2.2.5 Superparamagnetismo

Introduzida por Bean e Livingston (1959), a teoria do comportamento superparamagnéticos é um fenômeno particular das partículas magnéticas nanométricas. Quando tamanho do grão de um material ferromagnético ou ferrimagnético cai abaixo de um valor crítico, esses materiais passam a apresentar características semelhante ao paramagnetismo, como uma susceptibilidade magnética pequena e positiva (ASKELAND; PHULÉ, 2003; FÉLIX, 2013).

O superparamagnetismo surge quando o grão se torna suficientemente pequeno. Nesse sentido, o grão se torna um domínio simples quando o tamanho é abaixo de um dado valor crítico. Um grão de domínio simples não apresenta curva de histerese e se desmagnetiza completamente quando o campo externo é retirado. Dessa forma, os materiais superparamagnéticos apresentam curvas M-H muito fechadas (Figura 4), em que as curvas de magnetização e desmagnetização estão praticamente superpostas. A curva é reversível sem Magnetização Remanescente e Campo Coercivo. Porém, em sistemas reais podem ser observados pequenos desvios na curva geral (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

Figura 4 – Curva de magnetização de um material superparamagnéticos



FONTE: Adaptado de (ASKELAND; PHULÉ, 2003).

As curvas de magnetização sem histerese de partículas superparamagnéticas podem ser descritas pela função de Langevin. Neste estudo é considerado um conjunto de nanopartículas magnéticas monodomínio, idênticas (de mesmo volume e geometria esférica), não-interagentes entre si e adotando que o conjunto de tais nanopartículas esteja em equilíbrio termodinâmico a uma determinada temperatura (T) e na presença de um campo magnético externo (H), sob a condição de que para esta temperatura todas as nanopartículas encontrem-se em um estado superparamagnético.

Será considerado também que todos os momentos de dipolo magnético estejam alinhados mesmo ao longo de uma rotação do momento magnético resultante desta nanopartícula através da aplicação de um campo magnético externo (FÉLIX, 2013). Neste contexto, pressupõem-se que o momento magnético total da nanopartícula comporte-se como um vetor clássico.

A parcela da magnetização alinhada pelo campo externo aplicado (H), para as curvas de magnetização das nanopartículas superparamagnéticas, pode ser descrita pelo formalismo matemática de Langevin,

$$M = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] = M_s \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 07})$$

no qual, N é o número de partículas, μ é o momento magnético da partícula monodomínio e \mathcal{L} é a função de Langevin.

2.3 Materiais Dielétricos

Materiais dielétricos ou isolantes apresentam uma elevada resistência à passagem de corrente elétrica, essa característica está atrelada as propriedades físicas desse tipo de material. Os dielétricos, quando sujeitos à ação de um campo elétrico, apresentam a polarização de suas partículas elementares. A polarização caracteriza um deslocamento reversível dos centros das cargas positivas e negativa na direção do campo elétrico externo aplicado. É possível prever o comportamento de um material quanto à sua polarização baseado na grandeza da permissividade dielétrica (SCHMIDT, 1979).

A permissividade dielétrica é um parâmetro físico definida pela capacidade de polarização de um determinado material frente a ação de um campo elétrico externo. É uma grandeza complexa possuindo uma parte real e uma parte imaginária, conforme as expressões abaixo:

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r = \varepsilon_0 \cdot (\varepsilon' - j \cdot \varepsilon'') \\ \varepsilon_r &= (\varepsilon' - j \cdot \varepsilon'') = |\varepsilon_r| \cdot e^{-j\delta}\end{aligned}\tag{Eq. 08}$$

sendo que, ε é a permissividade absoluta do material [F/m]; ε_r é a permissividade relativa do material; ε_0 é a permissividade relativa do vácuo; ε' é a parte real da permissividade relativa do material e ε'' é a parte imaginária da permissividade relativa do material.

Pode ser definida também por (CALLISTER, 2013):

$$\varepsilon_r = k = \frac{C}{C_0}\tag{Eq. 09}$$

em que, C é a capacitância entre duas placas paralelas do material em análise e C_0 é a capacitância das mesmas placas paralelas sem amostra no seu interior.

Outro parâmetro importante é a perda dielétrica ($\text{tg } \delta$) que corresponde as perdas de energia em um isolante em virtude do trabalho realizado por um campo externo de certa orientação instantânea, sobre a estrutura do material, com orientação possivelmente distinta (SCHMIDT, 1979). A perda dielétrica pode ser calculada pela equação abaixo:

$$\varepsilon'' = \varepsilon' \text{tg } \delta\tag{Eq. 10}$$

na qual, ε'' é a permissividade dielétrica imaginária e ε' é a permissividade dielétrica real. Materiais que apresentem perdas dielétricas, em RF ou micro-ondas, convertem energia elétrica em calor.

Quando um campo elétrico alternado é aplicado em um material dielétrico, um fluxo de corrente de polarização dependente do tempo é induzido. Isso ocorre porque as cargas elétricas presentes nos átomos e materiais respondem às mudanças de direção do campo. A condutividade AC é calculada através dos parâmetros dielétricos, utilizando-se a relação:

$$\sigma_{AC} = \varepsilon' \varepsilon_0 \omega t g \delta \quad (\text{Eq. 11})$$

em que, ε_0 é a permissividade do vácuo e ω é a frequência angular dada por $\omega=2\pi f$.

No caso de um material dielétrico, a permissividade complexa quantifica um fenômeno conhecido como relaxação dielétrica. Tal fenômeno ocorre quando um campo elétrico externo é aplicado no material, podendo produzir dois efeitos: polarização e/ou condução. Existe um tempo necessário para o estabelecimento e decaimento das polarizações das estruturas moleculares no interior do material quando o campo elétrico é aplicado ou retirado. Assim que o campo é retirado, as moléculas tendem a voltar a sua posição original depois de um tempo (RODRIGUES; GUERRA, 2015).

Um material dielétrico pode apresentar três mecanismos distintos de polarização: eletrônica, presente em todos os dielétricos; iônica, que ocorre somente em materiais iônicos; e dipolar ou direcional, que só ocorre em substâncias que possuem momentos de dipolo permanentes, peculiar aos gases e líquidos polares (CALLISTER, 2013; DIAS, 2014). Na condução ocorre o movimento de translação de portadores de carga. Se é aplicado um campo alternado no material, os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação. O campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados, gerando uma dissipação de energia (RIBEIRO, 2015).

A resposta de um material frente a ação de um campo elétrico alternado depende das características do material, tal como sua composição, do tipo de ligação existente entre os átomos constituintes, da sua estrutura e das imperfeições do material (vacâncias, dopantes e contaminantes). Durante esse processo há perdas associadas que tendem a aumentar com o aumento da frequência. Para frequências baixas, os três tipos de polarização conseguem acompanhar o campo. Quanto mais baixa a frequência, maior a polarização e mais alto será o valor da constante dielétrica. Em frequências elevadas,

somente a polarização eletrônica responde rapidamente, consegue acompanhar o campo e não retarda a contribuição (SCHMIDT, 1979). A parte real da constante dielétrica assinala o quanto de energia foi armazenado no material frente a um campo externo e a parte imaginária indica a quantidade de energia que foi dissipada, em geral maior que zero e muito menor que a parte real da constante dielétrica (DIAS, 2014). É importante ressaltar que a magnitude da constante elétrica depende da estrutura e da pureza do material, da intensidade e da frequência do campo aplicado, da temperatura, da pressão e de outras variáveis.

A permissividade relativa dos materiais determina as dimensões dos dispositivos que são utilizados na eletrônica na faixa de micro-ondas. O comprimento de onda (λ) de uma onda eletromagnética num meio dielétrico é dado pela equação a seguir:

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon_r}} \quad (\text{Eq. 12})$$

em que λ_0 é o comprimento de onda da onda no vácuo. Como pode ser observado na equação 12, a medida que o valor de ϵ_r aumenta ocorre uma redução significativa do tamanho do dispositivo, sendo, portanto, uma forma de miniaturização relevante e parcialmente simples (BERNAL, 2010).

2.4 Impedância Elétrica

Em um circuito de corrente alternada, o entendimento de “resistência” que geralmente é atribuído a resistores necessita ser ampliado também aos capacitores e indutores, pois também apresentam resistência à passagem de corrente alternada, sendo denominadas resistências reativas ou reatâncias (CHINAGLIA; GOZZI, 2008).

As impedâncias resistivas, indutivas e capacitivas são dadas pelas equações a seguir,

$$Z_R(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = R \quad (\text{Eq. 13})$$

$$Z_L(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = j\omega L \quad (\text{Eq. 14})$$

$$Z_C(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{-j}{\omega C} \quad (\text{Eq. 15})$$

A impedância complexa total de uma associação série/paralelo dos componentes R, L e C, é dada por,

$$Z(\omega) = Z'(\omega) + Z''(\omega) \quad (\text{Eq. 16})$$

na qual Z' e Z'' são as partes real e imaginária, respectivamente.

As medidas de Capacitância (C^*) ou grandezas equivalentes são obtidas direta ou indiretamente em função da frequência de um campo elétrico oscilante, como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1 – Representação de Impedância

Denominação	Definição*	Parte real e imaginária
Ângulo de fase	$\tan \delta = \frac{Z''}{Z'}$	
Capacitância complexa	$C^*(\omega) = \frac{1}{i\omega Z(\omega)}$	$C^*(\omega) = C' + jC''$
Condutividade	$\sigma^*(\omega) = \frac{l}{AZ(\omega)}$	$\sigma^* = \sigma' + j\sigma'', \sigma'(0) \equiv \sigma$
Constante dielétrica complexa	$\epsilon^*(\omega) = lC^*(\omega) / A$	$\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$ $\sigma^* = i\omega\epsilon^*$

* l é o comprimento da amostra, A é a área.

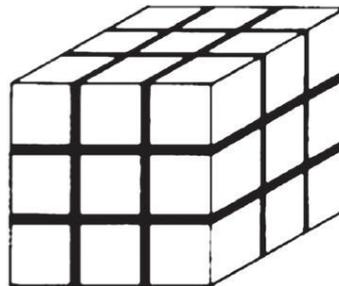
Fonte: Adaptado de (BISQUERT; FABREGAT-SANTIAGO, 2010)

A espectroscopia de impedância complexa é um método de teste não destrutivo e amplamente utilizado para analisar os processos elétricos de materiais sólidos, líquidos (iônicos, semicondutores e até mesmo dielétricos) e dispositivos eletrônicos (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018; CHINAGLIA; GOZZI, 2008). A técnica de Espectroscopia de Impedância consiste em colocar a amostra do material a ser analisado entre dois eletrodos, aplicar um estímulo elétrico e observar a resposta resultante. Geralmente, esses parâmetros são determinados em amostras no formato de discos ou placas em que os eletrodos são depositados nas faces através de pintura (prata, grafite ou outro material condutor), evaporação ou “*sputtering*”, de tal modo que fixem no material. Resultando assim em um capacitor em que o dielétrico é o material que se deseja caracterizar (RIBEIRO, 2015). O estímulo elétrico mais utilizado é uma tensão do tipo

senoidal com frequência variável, $\omega=2\pi f$. Mede-se, então, as partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência

A espectroscopia de impedância permite resolver os efeitos de grãos e contornos de grão (BARSOUKOV; MACDONALD, 2018), dois componentes principais que compõem a microestrutura da ferrita. Relaciona-se os efeitos de relaxação dielétrica identificados com processos em escala atômica e micro-estrutural. Os resultados obtidos através da Espectroscopia de Impedância podem ser relacionados com as propriedades dielétricas, efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e condutividade em sólidos, por meio de termos que envolvem variáveis complexas (RODRIGUES; GUERRA, 2015).

Figura 5 – Modelo *Brick-Layer*: representação do grão e contorno de grão em um material cerâmico



FONTE: Adaptado de (RODRIGUES; GUERRA, 2015)

As propriedades dielétricas são influenciadas pelas características microestruturais do material, a microestrutura de uma ferrita é composta por duas camadas. A primeira camada é constituída por grãos de materiais classificados como bons condutores separados por uma segunda camada fina (contornos de grão). O contorno de grão apresenta uma maior contribuição dielétrica em baixa frequência enquanto que os grãos são mais efetivos nessas condições em alta frequência. O comportamento elétrico das ferritas pode ser explicado através do “modelo da camada de tijolos” (*Brick Layer Model*), este modelo é ilustrado na Figura 5. Trata-se de uma aproximação da microestrutura de tais materiais, como sendo constituída de grãos cúbicos separados por contornos de grãos planos (RODRIGUES; GUERRA, 2015; SINFRÔNIO et al., 2018).

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas visando a aplicação em dispositivos de micro-ondas.

3.2 Objetivos Específicos

- Sintetizar ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas;
- Determinar as composições químicas das ferritas através da técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X por dispersão de comprimento de onda (WDXRF);
- Determinar as características cristalográficas e estruturais pela técnica de difratometria de raios X (DRX);
- Avaliar as características fônicas dos materiais obtidos pelas técnicas de espectroscopia vibracional na região de infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Espectroscopia vibracional Raman;
- Avaliar as propriedades magnéticas das ferritas geradas através da curva $M \times H$ e através destas determinar: magnetização de saturação, magnetização de remanência, coercividade, tamanho médio magnético e etc.
- Avaliar as propriedades dielétricas das ferritas em uma ampla faixa de frequência e determinar parâmetros dielétricos, tais como: permissividade complexa, tangente de perdas e condutividade AC.

4 METODOLOGIA

O presente trabalho foi realizado na Central de Energia de Ambiente (CEA) e em parceria com a Central de Materiais (CEMAT), o Laboratório de Espectroscopia Vibracional e Impedância (LEVI), todas vinculadas à Universidade Federal do Maranhão (Campus do Bacanga - São Luís, MA) e com o Laboratório de Magnetometria do Instituto de Física da Universidade Federal do Goiás (Campus de Samambaia – Goiânia, GO).

4.1 Síntese das ferritas

4.1.1 Reagentes, equipamentos e vidrarias

Os reagentes utilizados no preparo das soluções e seus graus analíticos estão listados na Tabela 2.

Tabela 2 – Reagentes utilizados

Reagente	Fórmula química	MM (g.mol ⁻¹)	Pureza (%)	Marca
Hidróxido de sódio	NaOH	40,0	98,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de zinco (III) hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	297,5	99,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel (III) hexahidratado	Ni(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	290,8	97,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto (III) hexahidratado	Co(NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	291,0	98,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro (III) nonahidratado	FeN ₃ O ₉ . 9H ₂ O	404,0	98,0	Sigma-Aldrich
Nitrato de samário (III) hexahidratado	N ₃ SmO ₉ . 6H ₂ O	444,5	99,9	Sigma-Aldrich
Nitrato de neodímio (III) hexahidratado	N ₃ NdO ₉ . 6H ₂ O	438,3	99,9	Sigma-Aldrich

Fonte: DA AUTORA.

Ademais, foram utilizados balança analítica AY220g (SHIMADZU), béqueres, balões volumétricos, pipetas graduadas, buretas, bastão de vidro, papel pH, dessecador, almofariz e pistilo de ágata, dentre outros.

4.1.2 Síntese das ferritas pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Inicialmente foram preparadas soluções aquosas ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) de cada um dos nitratos metálicos (Ni, Co, Zn, Sm, Nd e Fe), bem como de hidróxido de sódio ($2,0 \text{ mol.L}^{-1}$). Para tanto, os reagentes sólidos foram pesados em balança analítica e posteriormente diluídos em um balão volumétrico. As soluções aquosas obtidas foram então armazenadas em frascos de vidro, devidamente identificados, a temperatura ambiente.

As ferritas foram obtidas mediante precipitação destas soluções salinas, em meio básico ($\text{pH} \approx 13$), através do método hidrotermal assistido por micro-ondas. Para tanto, foi empregado um recipiente de teflon e um reator Reator Hidrotermal de Micro-ondas SynthWave, marca Milestone. Os volumes das soluções precursoras, para cada uma das estequiometrias propostas, são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Volumes de soluções das metálicas para a síntese de ferritas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Composições das ferritas	Soluções (mL)					
	Ni	Co	Zn	Sm	Nd	Fe
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	0,00	0,00	100,00
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	2,50	0,00	97,50
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_{0,04}\text{Nd}_{0,01}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	2,00	0,50	97,50
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_{0,03}\text{Nd}_{0,02}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	1,50	1,00	97,50
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_{0,02}\text{Nd}_{0,03}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	1,00	1,50	97,50
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_{0,01}\text{Nd}_{0,04}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	0,50	2,00	97,50
$\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Nd}_{0,05}\text{Fe}_{1,95}\text{O}_4$	5,0	20,0	25,0	0,00	2,50	97,50

Fonte: DA AUTORA.

Posteriormente, cada uma das misturas reacionais foram tratadas termicamente a $250 \text{ }^\circ\text{C}$, por 30 minutos, numa razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ e potência de 1200 W.

Após o processo de síntese, os precipitados obtidos foram separados das soluções sobrenadantes via filtração simples, sendo estes lavados com água deionizada ($\approx 100\text{ }^{\circ}\text{C}$), até pH 7,0, secos em estufa ($100\text{ }^{\circ}\text{C}$) e, finalmente, peneirados (100 mesh).

4.2 Caracterização das ferritas

4.2.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A composição elementar das ferritas foram determinadas num Espectrofotômetro de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) de marca BRUKER, modelo S8 Tiger, utilizando fonte de radiação ionizante de Ródio (Rh), operando a 60 kV/67 mA, colimador 0,23 graus, cristais PET, LiF200, XS-55, XS-Ge-55, filmes Myler[®] (3,6 μm), recipientes de teflon, Hélio (He) como gás de purga e diâmetro da máscara 34 mm. A faixa de varredura foi completa.

4.2.2 Difração de raios-X (DRX)

Os ensaios cristalográficos foram realizados na Central de Materiais em um difratômetro de policristais de Rigaku, modelo Miniflex II, com radiação monocromática Cu K α ($\lambda = 1.5406\text{ \AA}$), taxa de varredura de $0,02\text{ }^{\circ}\text{s}^{-1}$ e 2θ entre $10 - 90^{\circ}$. Posteriormente, todos os difratogramas foram avaliados mediante comparação com banco de dados cristalográficos *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS), segundo programa X'Pert High Score Plus[®] 2.0.1 da PANalytical.

O tamanho do cristalito foi obtido usando o alargamento do pico de maior intensidade difratográfica indexado. Ademais, o tamanho do cristalito foi calculado por meio da equação de Scherrer e contribuição de Williamson-Hall, segundo método de refinamento Rietveld. Para tanto, utilizou-se o padrão cristalográfico externo de hexaboreto de lantânio (LaB₆). Vale observar que a equação de Debye-Scherrer é descrita como:

$$D_{hkl} = \frac{0,89\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (\text{Eq. 17})$$

em que, D_{hkl} é o tamanho médio do cristalito; λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética, Cu K_{α} , θ é o ângulo de difração de Bragg e β é a largura a meia altura (FWHM) do pico de difração em função do perfil angular 2θ , calculada a partir da equação 18:

$$\beta = B^2 - b^2 \quad (\text{Eq. 18})$$

em que, B = largura a meia altura (FWHM) da amostra e b = largura a meia altura do padrão cristalográfico externo LaB₆.

Neste sentido, a largura a meia altura (FWHM) da equação de Debye-Scherrer foi calculada utilizando o ajuste do tipo Gaussiano para os picos detectados. De acordo com o método de Williamson-Hall, a contribuição individual para a ampliação dos reflexos cristalográficos pode ser demonstrada como:

$$\beta \cos \theta = \frac{k\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta \quad (\text{Eq. 19})$$

em que, $4\varepsilon \sin \theta$ é o efeito da tensão nos cristalitos. Assim, a expressão completa usada para o refinamento de Rietveld é expressa por:

$$FWHM^2 = (U + D_{ST}^2)(\tan^2 \theta) + V(\tan \theta) + W + \frac{IG}{\cos^2 \theta} \quad (\text{Eq. 20})$$

em que, U, V e W são os parâmetros usuais do perfil dos picos cristalográficos, IG é a medida do efeito do tamanho isotrópico e D_{ST} corresponde ao coeficiente de deformação.

Muitos são os parâmetros variáveis durante o refinamento pelo método de Rietveld. São eles:

Linha de base (*background*): corrigida pelos dados recolhidos no difratograma e a interpolação entre esses pontos. Deve-se conhecer previamente o comportamento deste parâmetro pois fornece informações sobre a presença de fases amorfas na amostra e ser incluída na quantificação das fases envolvidas.

Fator de escala (*S*): corrige a proporção entre o padrão de difração de raios X calculado e observado.

Orientação preferencial: correção de problemas na preparação da amostra.

Deslocamento: corrige os deslocamentos causado pelas fugas em relação ao ponto focal da óptica do difratômetro.

Perfil de Pico (N_A e N_B): funções analíticas que modelam os efeitos relacionados ao perfil. Tem-se algumas equações preparadas e que são indicadas para corrigir tais efeitos, como a equação de Gauss, Lorentziana e outras.

Parâmetros de célula: corrigidos pela *Lei de Bragg* $n\lambda = 2d \sin\theta$, onde d está relacionado aos índices de Miller e, assim, aos parâmetros de célula ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

Dentre os indicadores estatísticos mais comumente utilizados no processo de ajuste estão:

R -perfil ponderado (R_{wp}): Mostra o progresso obtido pelo refinamento pois o numerador desta possui a função resíduo. Portanto o resíduo do perfil ponderado é dado pela equação a seguir, em que y_i é a intensidade observada, y_{ci} é a intensidade calculada e $W_i = 1/y_i$.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i W_i (y_i^{obs} - y_i^{calc})^2}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 21})$$

R -esperado (R_{exp}): Mostra a qualidade das informações alcançadas no padrão de difração. A equação a seguir é a expressão para a função resíduo esperado, no qual N é o número de dados observados e P o número de parâmetros a refinar.

$$R_{exp} = \left[\frac{(N - P)}{\sum_i W_i (y_i^{obs})^2} \right]^{1/2} \quad (\text{Eq. 22})$$

R -Bragg (R_B): Mostra a qualidade do método em relação aos dados cristalográficos (parâmetros da célula unitária), segundo a relação a seguir, onde y_k é a intensidade observada e y_{ck} é a intensidade calculada, as duas na k -ésima reflexão do átomo.

$$R_B = \frac{\sum_k |y_k - y_{ck}|}{\sum_k y_k} \quad (\text{Eq. 23})$$

Goodness of fit (GOF): Verifica o quão aceitável é o método usado para o ajuste. O refinamento pode ser considerado como satisfatório quando apresenta um valor de GOF entre 1,0 e 1,7, pois se este está abaixo de 1,0 pode-se entender que os dados possuem baixa qualidade e se o valor do GOF está acima de 1,7 pode-se entender há uma grande possibilidade de que os parâmetros utilizados não foram adequados. A equação para o cálculo do GOF é:

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}} \quad (\text{Eq. 24})$$

em que, R_{wp} e R_{exp} são os resíduos do perfil ponderado e do esperado, respectivamente.

4.2.3 Espectroscopia vibracional na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

O espectro na região de Infravermelho com Transformada de Fourier foram obtidos utilizando um espectrômetro de infravermelho, modelo Nexus 470 (Nicolet) e KBr como agente dispersante, as análises foram realizadas no LEVI. Os espectros foram obtidos nas regiões de 4000 - 400 cm^{-1} e 1000 - 400 cm^{-1} , com intuito de observar a estruturação/formação da fase espinélio.

Todos os espectros obtidos nas regiões de baixo número de onda foram tratados mediante modelos de deconvolução matemática, com o objetivo de determinar os parâmetros espectroscópicos (altura a meia-largura e centro de intensidade dos picos) de modo mais preciso. Para tanto, neste trabalho, foi utilizado o pacote computacional OriginPro® 8.6, aplicando-se linha de base Gaussiana.

4.2.4 Espectroscopia Raman

Medidas de espalhamento Raman foram obtidos utilizando-se o T64000, espectrômetro da Horiba Jobin Yvon (do LEVI), em temperatura ambiente, acoplado a um microscópio Olympus modelo BX-41 com lente objetiva de 100x. Os espectros foram obtidos na região de 70 a 900 cm^{-1} . O tempo de integração médio e o número de acumulações foram de 60 s e 7, respectivamente.

Todos os espectros foram tratados por deconvolução matemática, com o objetivo de determinar o centro intensidade dos picos de modo mais preciso, aplicando-se linha de base de função Lorentziana.

4.2.4 Magnetometria de Amostra Vibrante

A caracterização magnética das amostras, a temperatura ambiente, foi realizada utilizando o magnetômetro de amostra vibrante (VSM), do Laboratório de Magnetometria

do Instituto de Física – UFG. Para as medidas de magnetização aplicaram-se campos magnéticos estáticos na faixa entre -18kOe e 18kOe.

4.2.5 Análises elétricas por Espectroscopia de Impedância

Os parâmetros dielétricos das amostras foram determinados mediante Espectroscopia de Impedância eletroquímica utilizando um equipamento Solartron SI 1260, numa faixa de frequências linear de 1 Hz até 1 MHz.

Desta forma, foram preparadas pastilhas compactas circulares (≈ 12 mm) com cada uma das ferritas, utilizando uma prensa hidráulica (≈ 10 ton). Posteriormente, cada uma das faces das pastilhas foi recoberta com tinta de prata condutora sendo, posteriormente, secas em estufa a 100 °C. Por fim, foram determinadas as medidas geométricas das pastilhas (espessura e diâmetro) e realizadas as análises.

4.2.6 Método Coaxial Probe

As permissividades complexas das amostras foram medidas usando o *Dielectric Probe Kit N1501A* e um Analisador de Impedância E4991B, ambos da Keysight, para uma faixa de frequência de 1M a 3GHz. Antes de qualquer medição foi efetuada a calibração do instrumento utilizando uma carga (50Ω), um circuito aberto, um curto-circuito e um capacitor *low-loss*. Todos esses componentes são padronizados e fornecidos em kit de calibração pelo fabricante. Para a calibração do sensor *N1501A* foram utilizados os padrões recomendados pelo fabricante: ar, curto e água destilada.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão tratados os resultados obtidos para a caracterização estrutural, vibracional, magnética e dielétrica das ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).

5.1 Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF)

A técnica de Espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Dispersão de Comprimento de Onda (WDXRF) é uma técnica analítica não destrutiva que utiliza raios X de alta energia para excitar radiação fluorescente ou fótons de uma amostra. Assim, tal metodologia foi empregada na determinação quantitativa dos elementos constituintes das ferritas. Os espectros de fluorescência de Raios X para as ferritas sintetizadas encontram-se no Apêndice A.

Na tabela 4 são mostrados os resultados qualitativos e quantitativos da distribuição elementar das ferritas obtidas, bem como as suas respectivas fórmulas moleculares estimadas.

Tabela 4 – Análise elementar para as ferritas $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).

x_{Sm}	y_{Nd}	Porcentagem de óxido (%) em termos de		Composição empírica
		NiO/CoO/ZnO/Sm ₂ O ₃ /Nd ₂ O ₃ /Fe ₂ O ₃		
0,00	0,00	2,61/12,13/17,37/0,00/0,00/67,89		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Fe_{2,00}O_4$
0,05	0,00	2,61/11,84/16,82/4,11/0,00/64,6		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Sm_{0,05}Fe_{1,95}O_4$
0,04	0,01	2,6/11,87/16,63/3,32/1,01/64,57		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Sm_{0,04}Nd_{0,01}Fe_{1,95}O_4$
0,03	0,02	2,51/11,69/16,57/2,55/2,06/64,62		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Sm_{0,03}Nd_{0,03}Fe_{1,94}O_4$
0,02	0,03	2,55/11,95/16,46/1,67/3,03/64,34		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Sm_{0,02}Nd_{0,04}Fe_{1,94}O_4$
0,01	0,04	2,53/12,02/16,49/0,79/3,52/64,65		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Sm_{0,01}Nd_{0,05}Fe_{1,94}O_4$
0,00	0,05	2,45/11,84/16,45/0,00/4,99/64,27		$Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Nd_{0,07}Fe_{1,93}O_4$

FONTE: Da autora.

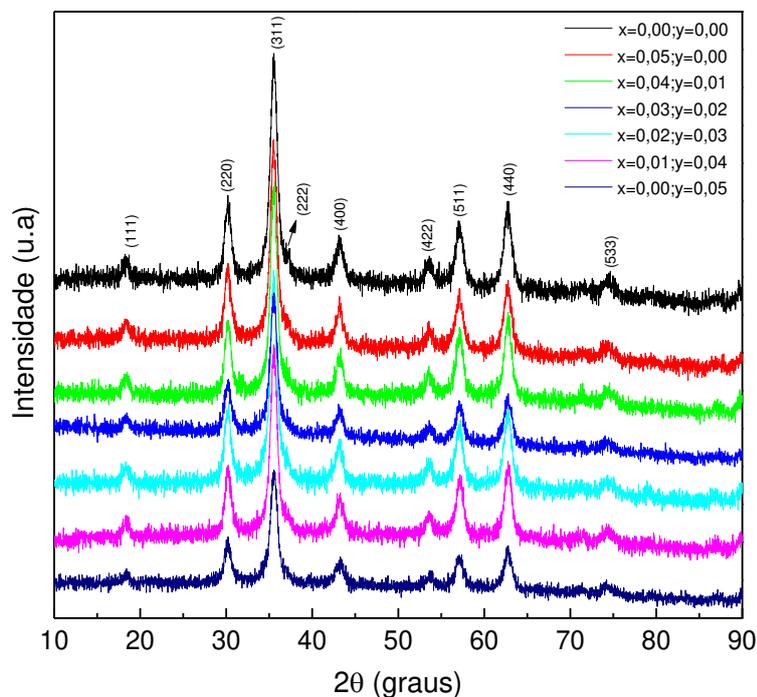
Os dados obtidos revelam uma alta correlação entre as estequiometrias propostas e as composições geradas.

5.2 Difractometria de Raios X (DRX) e refinamento Rietveld

No intuito de avaliar as características estruturais e cristalográficas das ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$) foram empregadas as técnicas de DRX e refinamento Rietveld, uma vez que tais parâmetros influenciam diretamente nas propriedades elétricas e magnética de tais materiais.

De acordo com a Figura 6, todas as amostras foram cristalizadas como espinélios inversos, com célula unitária do tipo cúbica de face centrada (CFC), pertencentes ao grupo espacial $Fd\bar{3}m (O_h^7)$. Tais resultados estão em consonância com a indexação dos planos cristalográficos característicos, segundo ficha cristalográfica JCPDS 00-001-1121.

Figura 6 - Difratogramas de Raios X das ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)

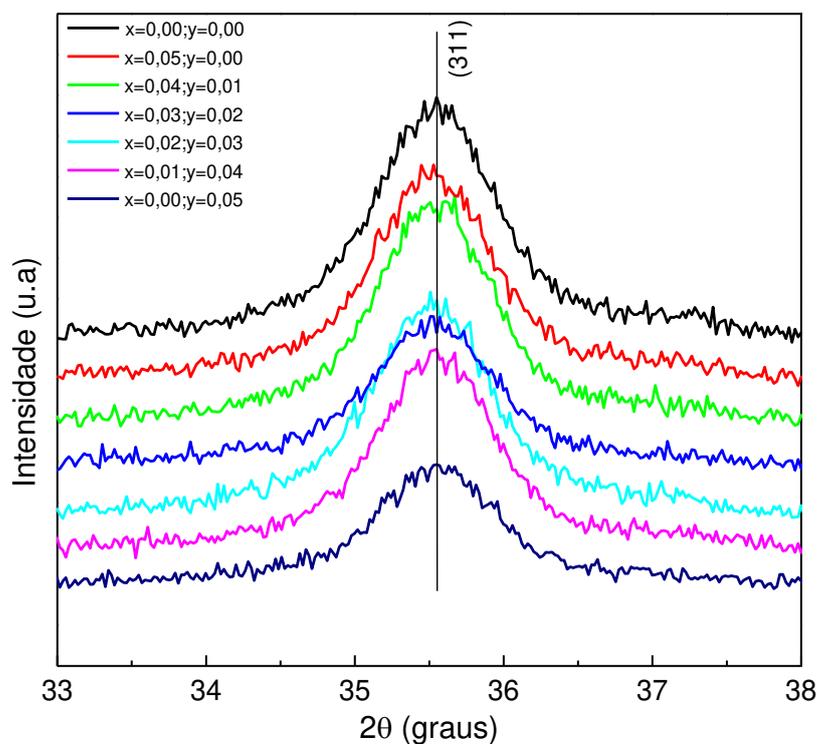


FONTE: Da autora.

Ademais, não foram observadas variações nos perfis de difração das amostras quando da substituição isomórfica dos cátions Sm^{3+} e/ou Nd^{3+} na rede da ferrita primária

$\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$ (Fig. 7). Logo, pode-se inferir que o método hidrotermal por micro-ondas foi eficaz na produção de ferritas complexas uma vez que não foram detectadas fases secundárias e/ou transições de fase.

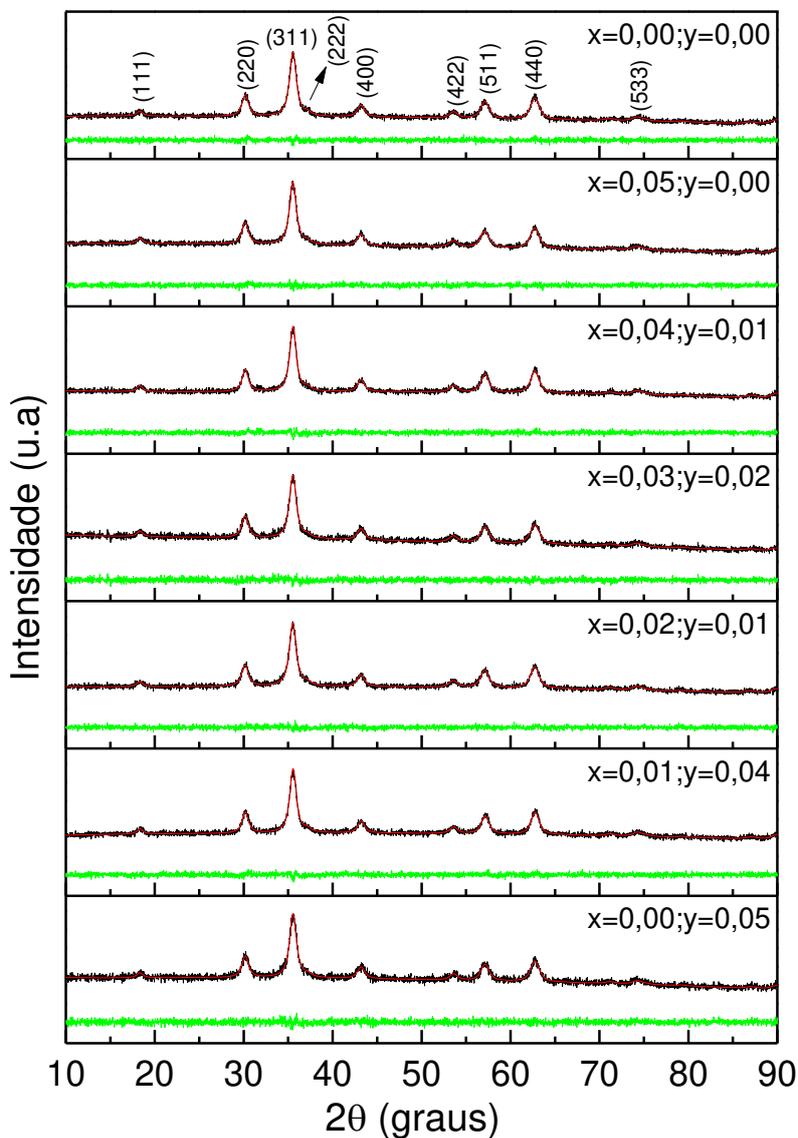
Figura 7 – Ampliação dos picos difratográficos (311) para as ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

Os parâmetros de rede das amostras foram avaliados mediante refinamento matemático Rietveld, com auxílio do pacote computacional TOPAS®, assumindo um arranjo estrutural $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. A Figura 8 apresenta os difratogramas para as ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$) juntamente com os ajustes proposto pelo refinamento *Rietveld*.

Figura 8 – Refinamento Rietveld para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ (curvas pretas = dados experimentais; curvas vermelhas = valores calculados; curvas verdes = $I_{\text{exp}} - I_{\text{calc}}$).



FONTE: Da autora.

Como mostrado na Figura 8, os valores de refinamento estrutural apresentaram um baixo índice residual ao longo de toda a varredura, sugerindo assim uma excelente correlação entre os dados experimentais e aqueles calculados. Tais resultados são confirmados pelos baixos valores de R_{wp} e GOF.

Na Tabela 5 são mostrados os valores calculados para os parâmetros de rede (a), volume da célula unitária (V), tamanho de cristalito (D), microdeformação de rede (ϵ),

densidade teórica de Raios X (ρ_x), adequação do ajuste (GOF) e perfil do fator residual (R_{wp}).

Tabela 5 – Parâmetros estruturais para a ferrita $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$

x_{Sm}	y_{Nd}	a (Å)	V (Å ³)	D (nm)	ϵ (%)	ρ_x (g.cm ⁻³)	Gof	R_{wp} (%)
0,00	0,00	8,377	587,89	7,57	0,00208	5,335	1,04	3,29
0,05	0,00	8,379	588,37	7,58	0,00198	5,331	1,01	3,44
0,04	0,01	8,376	587,77	7,76	0,00162	5,336	1,01	3,32
0,03	0,02	8,378	588,15	7,40	0,00210	5,333	1,01	4,16
0,02	0,03	8,381	588,87	7,01	0,00142	5,328	1,05	3,47
0,01	0,04	8,374	587,30	7,58	0,00152	5,340	1,03	3,55
0,00	0,05	8,375	587,51	7,32	0,00189	5,339	1,02	4,52

FONTE: Da autora.

De modo geral, todas as amostras apresentaram tamanhos de cristalitos médios na ordem de 7,5 nm e baixíssimo valor de microdeformação ($\approx 0,002$), comprovando a formação de estruturas nanométricas com alta organização das redes cristalinas a longo alcance (Tabela 5).

No tocante a densidade teórica foi observado baixos valores, independentemente da composição das ferritas, o que pode ser explicado com base no significativo grau de ocupação das estruturas cúbicas de faces centradas.

Por fim, pode-se inferir que o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi capaz de gerar ferritas do tipo espinélio monofásicas mesmo frente a substituição isomórfica de íons terras-raras na rede cristalina.

5.3 Espectroscopia Vibracional na região de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

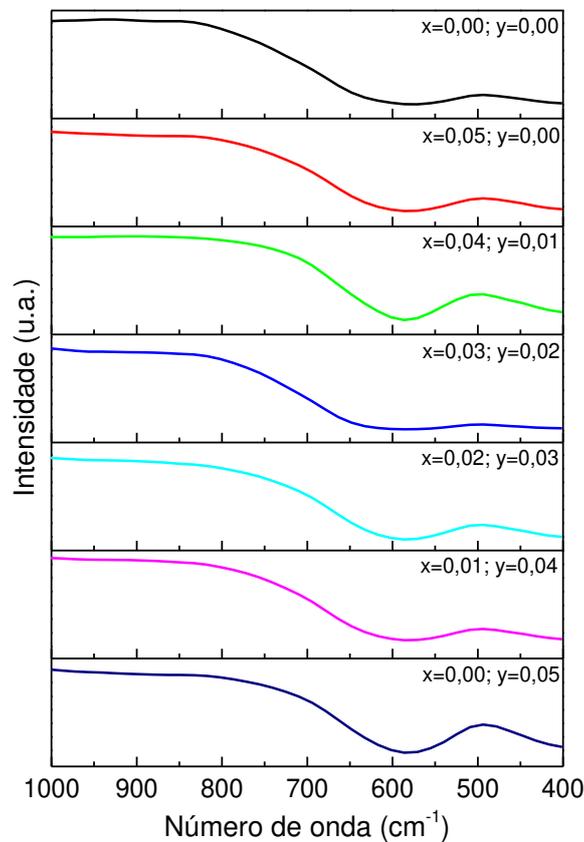
Com o objetivo de confirmar a formação das fases ferríticas, mediante avaliação da conformação das células unitárias, a curto e/ou longo alcances, também foram empregadas as técnicas de espectroscopia vibracional de infravermelho e de Raman.

Assim, com base na Teoria do Grupo e assumindo que ferritas sintetizadas pertencem ao grupo espacial $O_h^7 (Fd\bar{3}m)$, são esperados quatro modos vibracionais ativos no infravermelho e outros cinco na região Raman, como indicados na representação das vibrações normais no ponto γ na Zona de Brillouin:

$$\Gamma = A_{1g}(R) \oplus E_g(R) \oplus F_{1g}(\text{acustico}) \oplus 3F_{2g}(R) \oplus 2A_{2u} \oplus 2E_u \oplus 4F_{1u}(IR) \oplus 2F_{2u}$$

Na Figura 9, são mostrados os espectros de infravermelho das amostras sintetizadas, na região de 1000 - 400 cm^{-1} .

Figura 9 – Espectros de absorção na região do infravermelho para as ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).



FONTE: Da autora.

Os espectros indicam a presença de duas fortes bandas de absorção (ν_1 e ν_2) características para todas as estruturas de ferritas espinélio do grupo espacial $Fd\bar{3}m (O_h^7)$ e estão relacionadas com as vibrações dos íons metálicos com oxigênio (em amostras de

pó de cerâmica), visualizadas na região de 1000-400cm⁻¹ que foram causados pela vibração dos íons na rede cristalina.

De acordo com (AMIRI; SHOKROLLAHI, 2013), a constante de força para as ligações M-O, em ferritas do tipo espinélio, nos sítios tetraédricos e octaédricos podem ser expressas conforme Eq. 25 e Eq. 26, respectivamente:

$$k_A = 7.26M_A V_A^2 \times 10^{-7} \quad (\text{Eq. 25})$$

$$k_B = 10.62 \left(\frac{M_B}{2} \right) V_B^2 \times 10^{-7} \quad (\text{Eq. 26})$$

em que, M_A e M_B são a massa molar dos cátions e ν_A e ν_B são os modos vibracionais nos sítios A (tetraédrico) e B (octaédrico), respectivamente. Assim, na Tabela 6, são mostrados os modos de vibração ativos para a região do Infravermelho para as ferritas geradas, além das suas respectivas constantes de força.

Tabela 6 – Modos ativos no FTIR a temperatura ambiente e constante de força para as ferritas Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O₄ (x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05).

x_{Sm}	y_{Nd}	Frequência (cm ⁻¹)		Constante de Força	
		F ¹ _{lu} (ν_1)	F ² _{lu} (ν_2)	k_A (x10 ² N.m ⁻¹)	k_B (x10 ² N.m ⁻¹)
0,00	0,00	572	418	1,51	1,05
0,05	0,00	586	417	1,59	1,06
0,04	0,01	586	416	1,59	1,06
0,03	0,02	584	415	1,58	1,05
0,02	0,03	585	415	1,58	1,05
0,01	0,04	585	415	1,58	1,05
0,00	0,05	585	415	1,58	1,05

FONTE: Da autora.

Como as constantes de força tetraédricas (k_A) das amostras pouco variaram com a inserção dos cátions de terra-raras na rede cristalina, é possível inferir que os sítios tetraédricos (A) permaneceram prioritariamente ocupados pelos íons de Zn²⁺ e Fe³⁺. Tal fato corrobora com os resultados de DRX (item 5.2), na qual havia uma indicação da ocupação preferencial dos sítios octaédricos (B) pelos cátions Sm³⁺ e Nd³⁺.

Comportamento similar foi observado para as constantes de força octaédricas (k_B), embora os raios dos cátions de Sm³⁺ (≈ 1.098 Å) e Nd³⁺ (≈ 1.123 Å) sejam

significativamente superiores aos dos cátions Fe^{2+} ($\approx 0.75 \text{ \AA}$) e/ou Fe^{3+} ($\approx 0.69 \text{ \AA}$) nos sítios octaédricos.

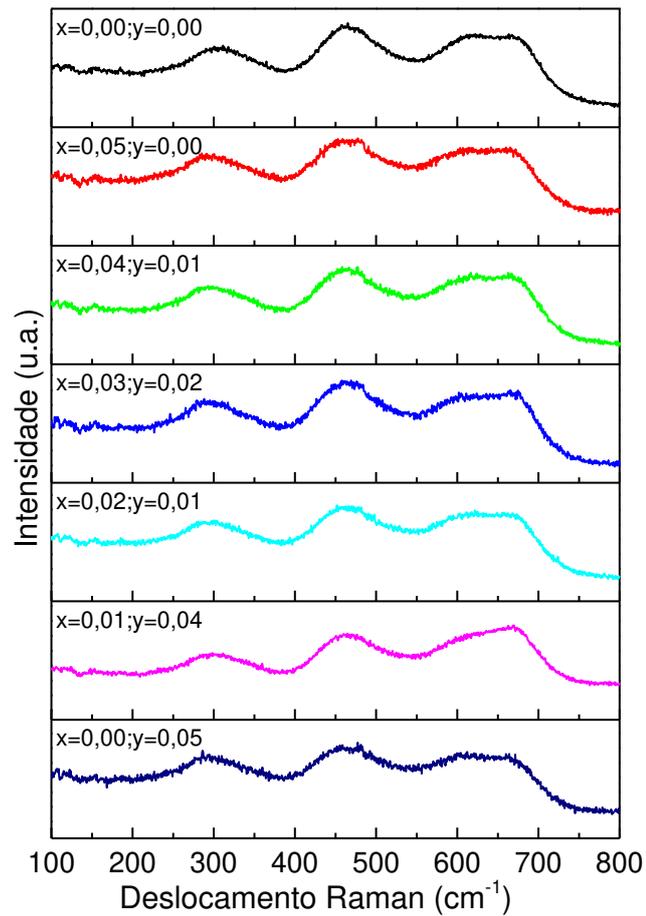
5.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva capaz de informar sobre o grau de organização estrutural de materiais sólidos, bem como, de inferir sobre a composição dos mesmos. Neste sentido, ainda com base nos argumentos gerados pela Teoria de Grupos (item 5.3), são esperados cinco modos vibracionais ativos para estruturas espinélio de grupo espacial $Fd\bar{3}m$, a citar: $A_{1g} \oplus E_g \oplus 3F_{2g}$, todos estes de primeira ordem e, portanto, detectáveis em condições ambiente de aferição (AZHAGUSHANMUGAM; SURIYANARAYANAN; JAYAPRAKASH, 2013).

A Figura 10 mostra os espectros Raman para as ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$), ao passo que na Figura 11 é exemplificado a deconvolução matemática do espectro Raman da ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. As demais deconvoluções espectrais encontram-se no Apêndice B.

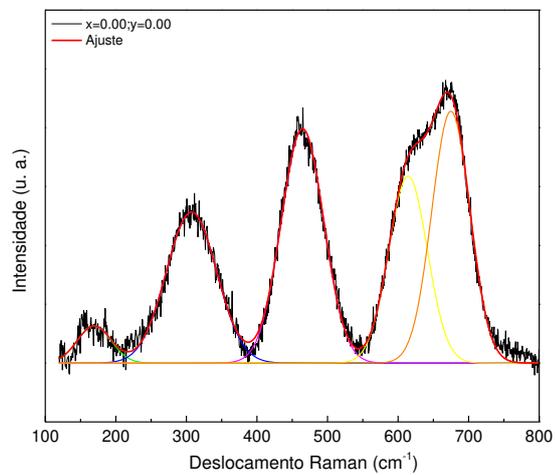
Como esperado, foram observados modos ativos característicos a ligação (M-O^{2-}) nos sítios octaédricos: F_{2g}^1 (153 cm^{-1}), E_g (303 cm^{-1}) e F_{2g}^2 (464 cm^{-1}). Já os modos vibracionais F_{2g}^3 e A_{1g} , alusivos as ligações (M-O^{2-}) nos sítios tetraédricos foram observados em 611 cm^{-1} e 674 cm^{-1} , respectivamente. Ademais, a presença de modos Raman entre 460 cm^{-1} e 600 cm^{-1} confirmam a formação da fase espinélio (ferrita) desejada (ANUPAMA; RUDRASWAMY; DHANANJAYA, 2017).

Figura 10 - Espectros Raman a temperatura ambiente para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

Figura 11 – Deconvolução Espectro Raman para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$



FONTE: Da autora.

Na Tabela 7 são mostrados os fônos identificados para as ferritas em função da composição química elementar.

Tabela 7 - Modos ativos do espectro Raman e suas atribuições para as ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).

x_{Sm}	y_{Nd}	Modos vibracionais Raman (cm^{-1})				
		F_{2g}^1	E_g	F_{2g}^2	F_{2g}^3	A_{1g}
0,00	0,00	153	303	464	611	674
0,05	0,00	150	301	460	610	670
0,04	0,01	154	300	462	616	675
0,03	0,02	158	301	462	613	676
0,02	0,03	152	300	460	617	676
0,01	0,04	152	300	460	617	676

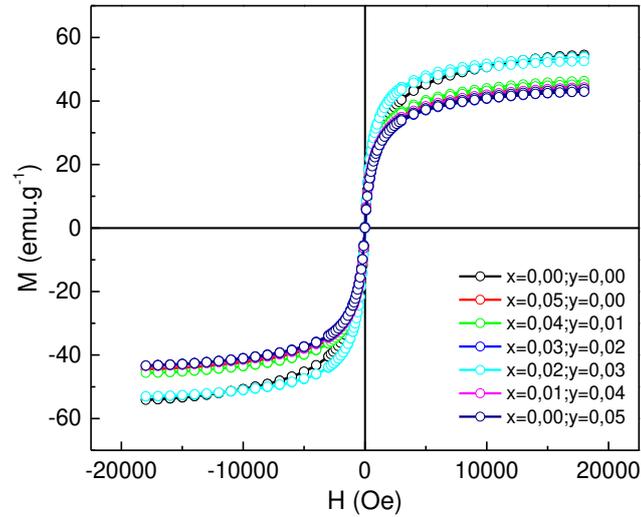
FONTE: Da autora.

5.5 Propriedades magnéticas

As propriedades magnéticas das amostras foram determinadas pela técnica de magnetometria de amostra vibrante que consiste em fazer uma amostra vibrar numa frequência bem definida, medindo a corrente induzida pela amostra em bobinas estrategicamente posicionadas, aplicando-se a lei de Faraday. Assim, na Figura 12 são mostradas as curvas de histerese das ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$), obtidas em temperatura ambiente (300 K).

De modo geral, a variação do vetor magnetização (M) com o vetor intensidade de campo magnético (H) apresenta baixíssimo campo coercitivo, comportamento característico de materiais superparamagnéticos.

Figura 12 – Curva de magnetização para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

Neste trabalho, a magnetização de saturação (M_s) das amostras foi obtida através da curva M em função de $(1/H)$, na qual a extrapolação da curva no limite de $(1/H)$ tende a zero, o que resulta em um campo H tendendo a infinito. Desta forma, os valores calculados de magnetização, bem como os demais parâmetros magnéticos para cada uma das composições propostas, são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Parâmetros magnéticos obtidos através da curva M - H para as ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$

x_{Sm}	y_{Nd}	M_s ($emu.g^{-1}$)	M_r ($emu.g^{-1}$)	$-H_c$ (Oe)
0,00	0,00	54,54	0,20	2,79
0,05	0,00	45,92	0,26	4,21
0,04	0,01	48,49	0,23	3,26
0,03	0,02	46,58	0,17	2,91
0,02	0,03	55,65	0,42	2,48
0,01	0,04	45,07	0,15	2,36
0,00	0,05	44,92	0,21	3,45

FONTE: Da autora.

Como já estabelecido na literatura, as propriedades magnéticas de uma dada substância dependem fortemente de sua composição química, estado físico e estrutural, mecanismos de obtenção (síntese), dentre outros. Assim, como indicado na Tabela 8, a magnetização de saturação (M_s) das amostras com cátions terra-rara foram inferiores àquela gerada pela amostra $Ni_{0,10}Co_{0,40}Zn_{0,50}Fe_{2,00}O_4$. Esta diminuição no valor de M_s com a dopagem de Sm^{3+} e Nd^{3+} está relacionada ao fato que o Samário e Neodímio apresentam momento magnético de $1.58 \mu B$ e $3.6 \mu B$, respectivamente (JAGADEESHA ANGADI et al., 2016; RAJESH KANNA et al., 2018) que é menor que o do Fe^{3+} ($5 \mu B$), a temperatura ambiente. Além disso, os elétrons 4f do Sm^{3+} e Nd^{3+} não apresentam uma forte interação com os elétrons 3d do Fe^{3+} . Ademais, tanto a magnetização remanente (M_r) quanto a coercividade ($-H_c$) foram afetadas pela substituição dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede da ferrita de Ni-Co-Zn, sendo estas atribuídas a forte blindagem dos seus orbitais 4f.

Teoricamente, o comportamento magnético das ferritas do tipo espinélio pode ser explicado segundo argumentos do modelo antiferromagnético de Néel (AF) e/ou do modelo antiferromagnético colinear (CAF), que consistem na minimização da energia de intercâmbio quando a magnetização da sub-rede é paralela ou antiparalela uns aos outros.

Inicialmente, de acordo com o modelo de Néel, o momento magnético teórico (η_B) para cada fórmula unitária pode ser expresso pela diferença entre os momentos magnéticos gerados na rede cristalina:

$$\eta_B(x) = M_B(x) - M_A(x) \quad (\text{Eq. 27})$$

em que, M_A e M_B são os momentos magnéticos dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) em μ_B , respectivamente. Por outro lado, os valores experimentais dos momentos magnéticos por unidade de magnéton de Bohr podem ser estimados por:

$$\eta_B = (M_w \cdot M_s) / 5585 \quad (\text{Eq. 28})$$

no qual, M_w corresponde ao peso molecular da ferrita, M_s é a magnetização de saturação e 5585 é o fator magnético empírico para as ferritas do tipo espinélio (RAJU; VENKATAIAH; YOON, 2014). Dessa forma, os momentos magnéticos teórico e experimental para cada ferrita estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Parâmetros magnéticos das ferritas $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$).

x_{Sm}	y_{Nd}	η_B teórico	η_B experimental	α_{Y-K} (graus)
0,00	0,00	6,40	2,33	57,16
0,05	0,00	6,23	1,99	58,99
0,04	0,01	6,25	2,11	58,22
0,03	0,02	6,26	2,03	58,83
0,02	0,03	6,28	2,43	55,85
0,01	0,04	6,30	1,96	59,49
0,00	0,05	6,30	1,96	59,52

FONTE: Da autora.

Como proposto, a inserção dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede cristalina gerou uma diminuição dos valores de magnetização, em termos de magnéton de Bohr, sendo tal fato atribuído tanto as fracas interações do campo cristalino quanto as fortes interações spin-orbital dos elétrons $4f$. Tal fato, é evidenciado pelo afastamento do comportamento magnético predito em termos do modelo de Néel (AZHAGUSHANMUGAM; SURIYANARAYANAN; JAYAPRAKASH, 2013; HUILI et al., 2015; JAGADEESHA ANGADI et al., 2016).

Segundo Yafet-Kittel, os momentos magnéticos nos sítios tetraédricos e octaédricos podem ser dividido em duas ou quatro sub-redes distintas, de iguais valor, em cujo a inclinação dos spins pode ser expressa em termos do chamado *ângulo Y-K* (α_{YK}) (JAGADEESHA ANGADI et al., 2016):

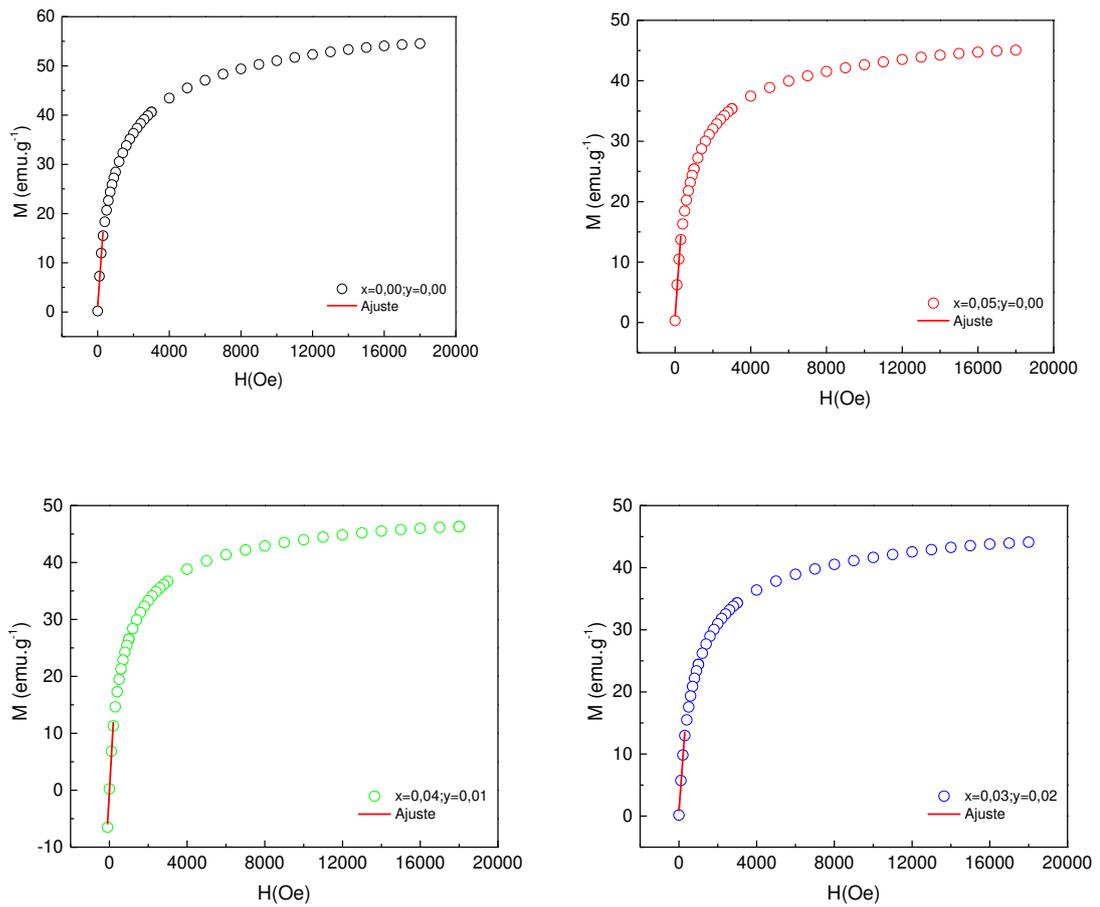
$$\cos\alpha_{Y-K} = \frac{\eta_B + M_A}{M_B} \quad (\text{Eq. 29})$$

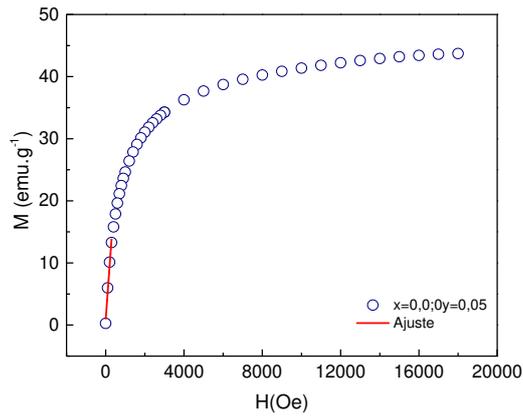
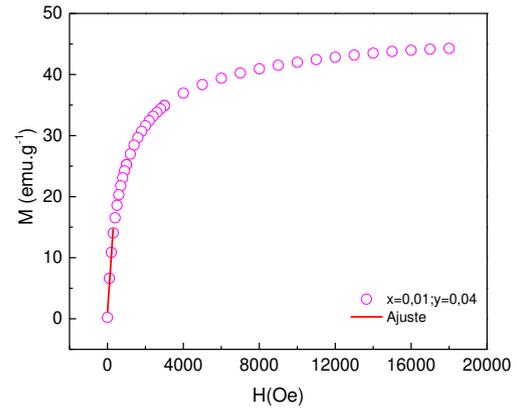
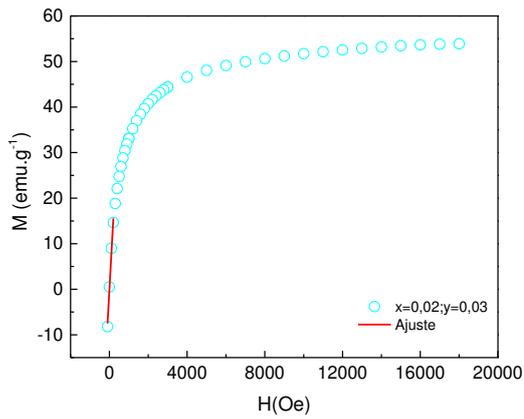
Assim, assumindo o aumento do ângulo α_{Y-K} (Tabela 9) em função da inserção das terras raras e a presença de íons de Zn^{2+} no sítio tetraédrico da ferrita, é possível inferir que há uma crescente tendência ao arranjo triangular de spins nos sítios B, com posterior diminuição da interação de supertroca entre os sítios A-B.

Ainda no intuito de melhor caracterizar o comportamento magnético das amostras, as susceptibilidades iniciais (χ_i) para cada amostra foram estimadas através da curva M-H a 300 K (Figura 13), segundo a equação:

$$\chi_i = (dM/dH)_{H \rightarrow 0} \quad (\text{Eq. 30})$$

Figura 13 – Ajuste da curva de magnetização em função do campo para estimar o tamanho magnético para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)





FONTE: Da autora.

Ademais, como todas as amostras apresentam comportamento superparamagnético, o tamanho de partícula magnético foi estimado por:

$$\langle D_m \rangle = \sqrt[3]{\frac{18k_B T \chi_i}{\pi \rho (M_s)^2}} \quad (\text{Eq. 31})$$

sendo k_B a constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-16}$ erg.K⁻¹), T a temperatura experimental em Kelvin e ρ a densidade obtida do Refinamento Rietveld (JAGADEESHA ANGADI et al., 2016).

Os valores de susceptibilidade inicial e de diâmetro médio magnético são listados na Tabela 10.

Tabela 10 – Susceptibilidade inicial e tamanho magnético médio de partícula para as ferritas do tipo $Ni_{0,1}Co_{0,4}Zn_{0,5}Sm_xNd_yFe_{2-(x+y)}O_4$

x_{Sm}	y_{Nd}	χ_i (emu.g ⁻¹ .Oe)	$\langle D \rangle$ (nm) _{baixo campo}
0,00	0,00	0,051	9,14
0,05	0,00	0,044	9,75
0,04	0,01	0,060	10,43
0,03	0,02	0,042	9,51
0,02	0,03	0,077	10,34
0,01	0,04	0,046	10,0
0,00	0,05	0,043	9,82

FONTE: Da autora.

Como as curvas de magnetização de materiais superparamagnéticos podem ser descritas pela teoria de Langevin, foi aplicado tal modelo no qual o momento magnético de um conjunto de partículas idênticas em equilíbrio termodinâmico a uma temperatura T e na presença de um campo magnético H será dado então por:

$$M = N\mu \left[\coth\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) - \frac{k_B T}{\mu H} \right] = M_s \mathcal{L}\left(\frac{\mu H}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 32})$$

em que, \mathcal{L} é a função de Langevin.

Sabendo-se que $\langle \mu \rangle = M_s \langle V \rangle$ e fazendo:

$$x = \frac{M_s \langle V \rangle}{k_B T} \quad (\text{Eq. 33})$$

Substituindo x na função de Langevin, temos que:

$$M = M_s \left[\coth(xH) - \frac{1}{xH} \right] \quad (\text{Eq. 34})$$

Desta forma, através do ajuste da curva de magnetização em função do campo a 300 K, obtêm-se o valor de x . Sabendo-se que $\langle V \rangle = \frac{\pi}{6} \langle D \rangle^3$, em que $\langle D \rangle$ é o diâmetro médio, temos que:

$$\langle D \rangle^3 = \frac{6k_B T x}{M_S \pi} \quad (\text{Eq. 35})$$

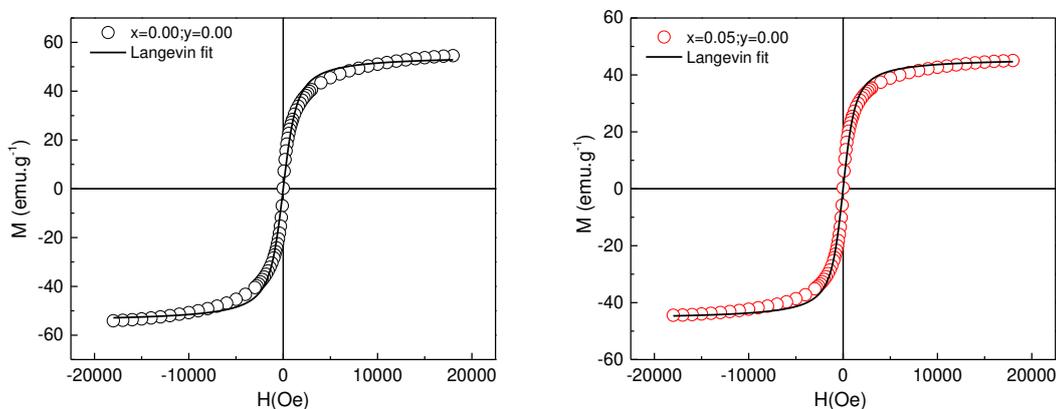
Os resultados dos ajustes são mostrados na Figura 14, ao passo que uma estimativa do diâmetro médio para as nanopartículas estão listados na Tabela 11.

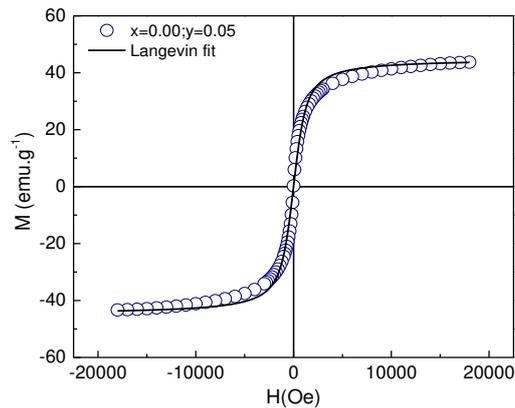
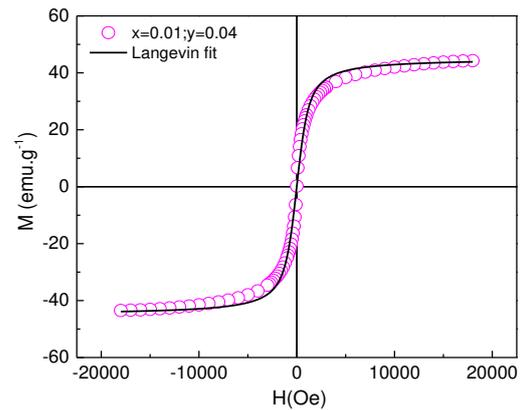
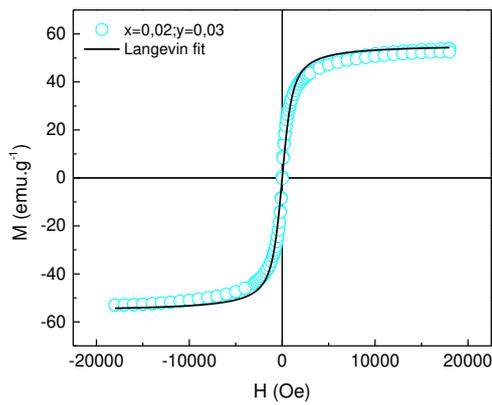
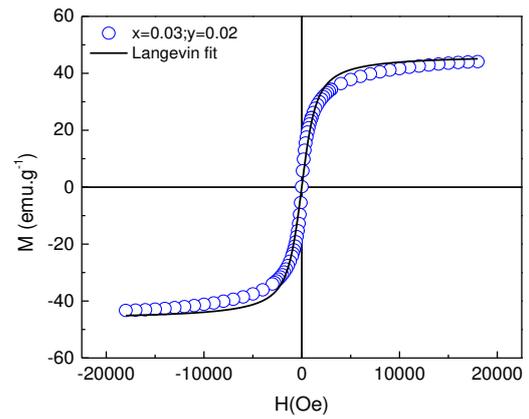
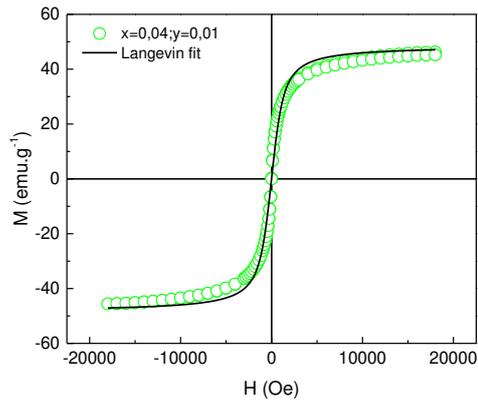
Tabela 11 - Tamanho magnético médio de partícula para as ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$

x_{Sm}	y_{Nd}	$\langle D \rangle$ (nm) por Langevin
0,00	0,00	8,06662
0,05	0,00	8,84654
0,04	0,01	8,54026
0,03	0,02	8,40666
0,02	0,03	8,70332
0,01	0,04	8,98886
0,00	0,05	8,74609

FONTE: Da autora.

Figura 14 – Curva de magnetização para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)





FONTE: Da autora.

De modo geral pode ser inferido que, como esperado, os tamanhos médios preditos por Langevin para as partículas dopadas com terra raras foram ligeiramente superiores ao da ferrita $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$, como resultado dos maiores raios iônicos de tais lantanídeos. Além disso, tais valores foram razoavelmente superiores aqueles estimados via análise DRX e inferiores aqueles obtidos através da

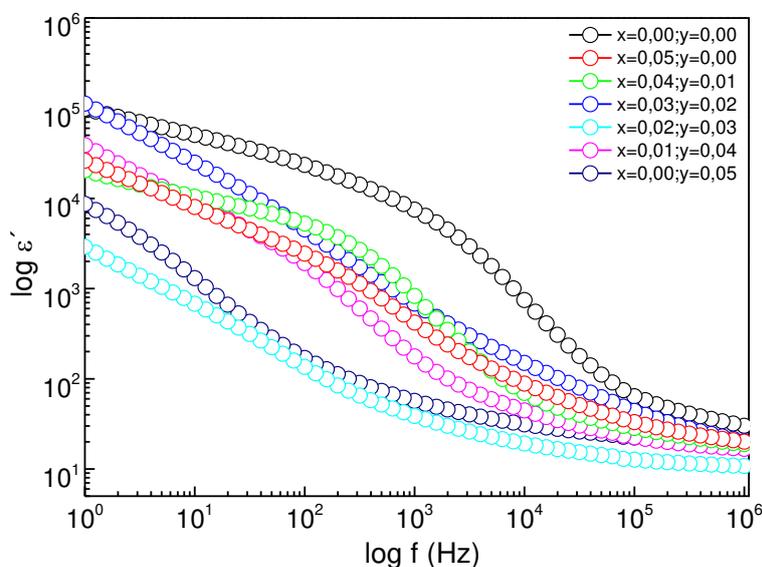
susceptibilidade magnética. Tal discrepância pode ser explicada com base na forma de avaliação de cada método, seja ela pela observação do *cluster* ou de partículas isoladas.

Por fim, pode-se assumir que, de modo geral o método hidrotermal assistido por micro-ondas foi capaz de gerar nanopartículas superparamagnéticas; todavia, a inserção dos cátions terra rara promoveram uma leve redução das características magnéticas das ferritas $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$.

5.6 Análise Dielétrica

É sabido que ferritas são importantes materiais para a fabricação de dispositivos de supressão de interferência eletromagnética (EMI) e de rádio frequência (RFI) em circuitos elétricos. Vale pontuar ainda que tais componentes são geralmente empregados na supressão de sinais elétricos parasitários em larguras de banda acima de 100 MHz, tanto em CA quanto em CC, uma vez que nesta faixa de frequência os filtros capacitivos convencionais geralmente apresentam problemas de ressonância. Por tanto, nas Figuras 15 e 16 são mostradas as variações de permissividade elétrica real e imaginária, respectivamente, para as amostras sintetizadas.

Figura 15 – Permissividade real para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



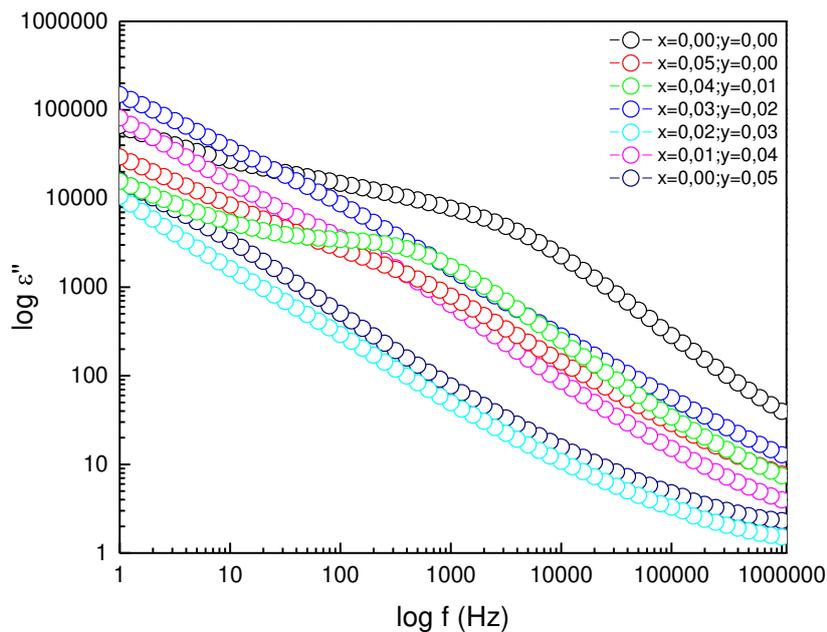
FONTE: Da autora.

Independentemente da composição, foram observados altos valores para a constante dielétrica real, em frequências mais baixas, como resultado do somatório das componentes de polarização eletrônicas, iônicas e superficiais. Entretanto, à medida que a frequência aumenta, a contribuição da polarização iônica e de orientação diminuem (os dipolos demoram um pouco mais para responder ao campo alternado), resultando numa queda abrupta da constante dielétrica real.

Tal comportamento pode ser explicado com base nos argumentos de Maxwell-Wagner para dispersão dielétrica, em que a carga de polarização dielétrica tem sua origem na microestrutura da ferrita através da alta condutividade dos grãos e contornos de grãos.

Assim, pode-se propor que o efeito dos grãos é mais evidente em baixa frequência, no qual pode-se observar valores relativamente altos para a constante dielétrica (FARID et al., 2017; MALLAPUR et al., 2009). De modo similar, a permissividade elétrica imaginária também tende a decair com o aumento da frequência (Figura 16).

Figura 16 – Permissividade imaginária para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)

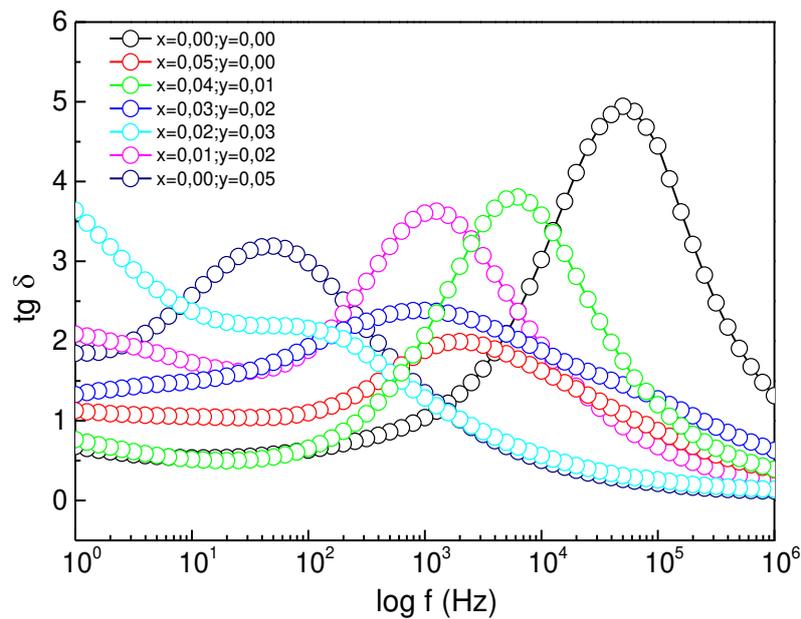


FONTE: Da autora.

Com relação ao fator de dissipação em baixa frequências (Figura. 17), constatou-se que ressonância da amostra $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$ - valor na qual o período de

relaxação é equivalente a frequência de pulsação do campo aplicado – ocorreu em $f \approx 100\text{kHz}$, sendo esta superior as amostras dopadas. Fortuitamente, a dissipação de energia (calor) foi reduzida, em uma unidade, com a adição dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede cristalina da ferrita (RAMESH et al., 2016).

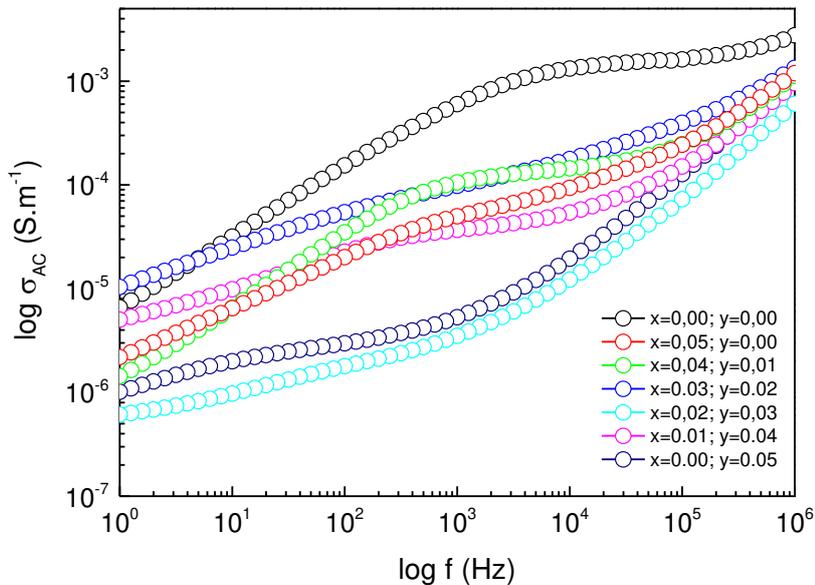
Figura 17 – Tangente de perda para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

Como esperado, há uma elevação nos valores da condutividade AC com o aumento da frequência para todas as amostras (Fig. 18), em especial acima de 500 MHz; entretanto, pode-se observar que a adição dos dopantes Sm^{3+} e Nd^{3+} foi capaz de promover uma diminuição nos valores da condutividade AC em frequências superiores a 1 MHz.

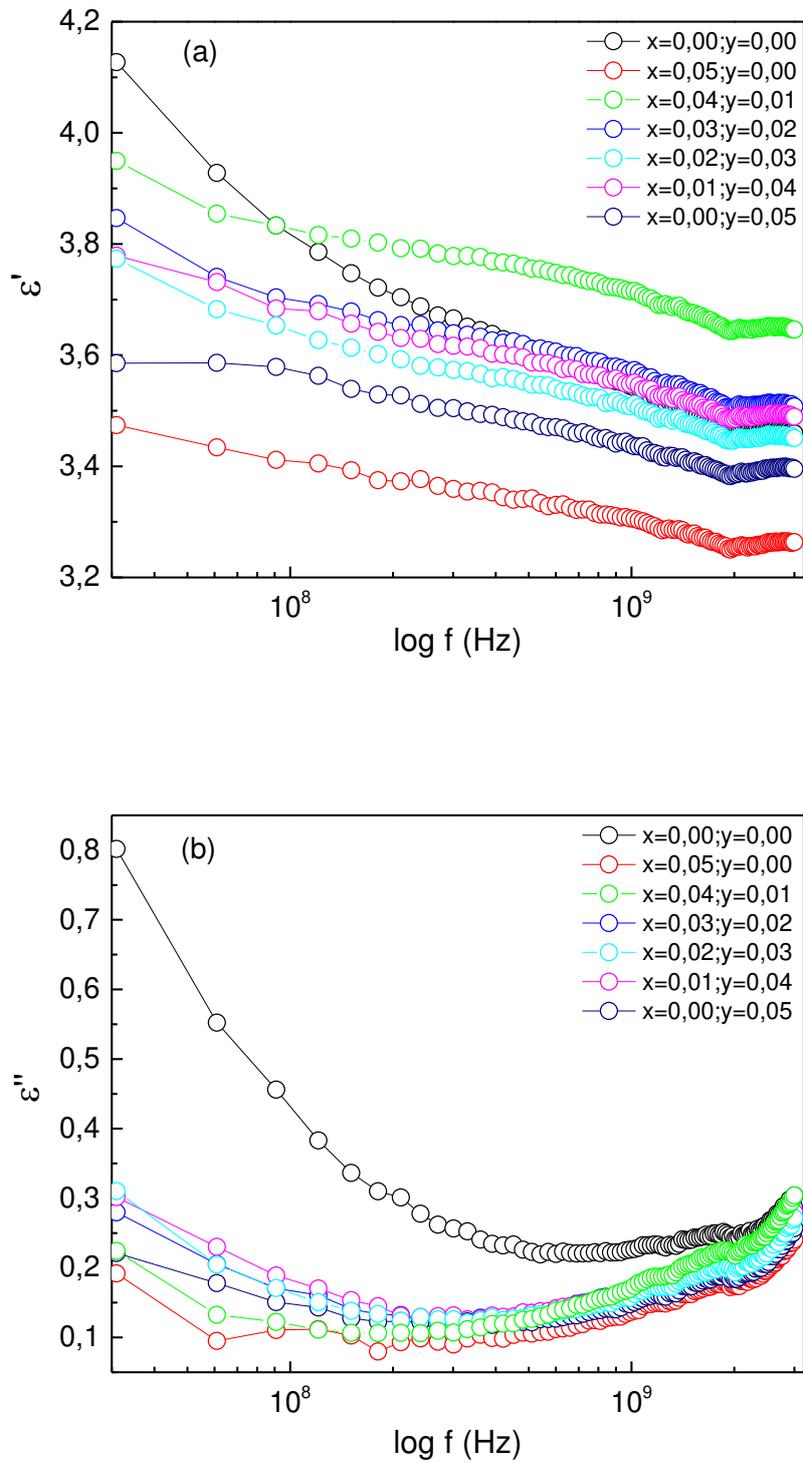
Figura 18 – Condutividade AC para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

A Figura 19 ilustra as componentes real e imaginária da permissividade complexa das ferritas para as frequências de 1MHz - 3GHz. A permissividade dielétrica diminui à medida que a frequência aumenta devido a desativação dos dipolos com o aumento da frequência de oscilação do campo elétrico. No tocante a permissividade dielétrica real (Fig. 19 a), observa-se um decaimento exponencial na amostra $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$ até $f < 10^8$ Hz. No caso das amostras com lantanídeos, tal decaimento demonstrou-se parcialmente linear na mesma faixa de frequência. Tal fato pode estar relacionando a efeitos de repulsão Coulombiana entre elétrons, interação *spin-órbita* dos lantanídeos ou até a interações hiperfinas nuclear e de quadrupolo. Por fim, todas as amostras apresentaram comportamento dielétrico típico de ferritas policristalinas na região de micro-ondas (STERGIU, 2017).

Figura 19 - Permissividade real (a) e imaginária (b) para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)

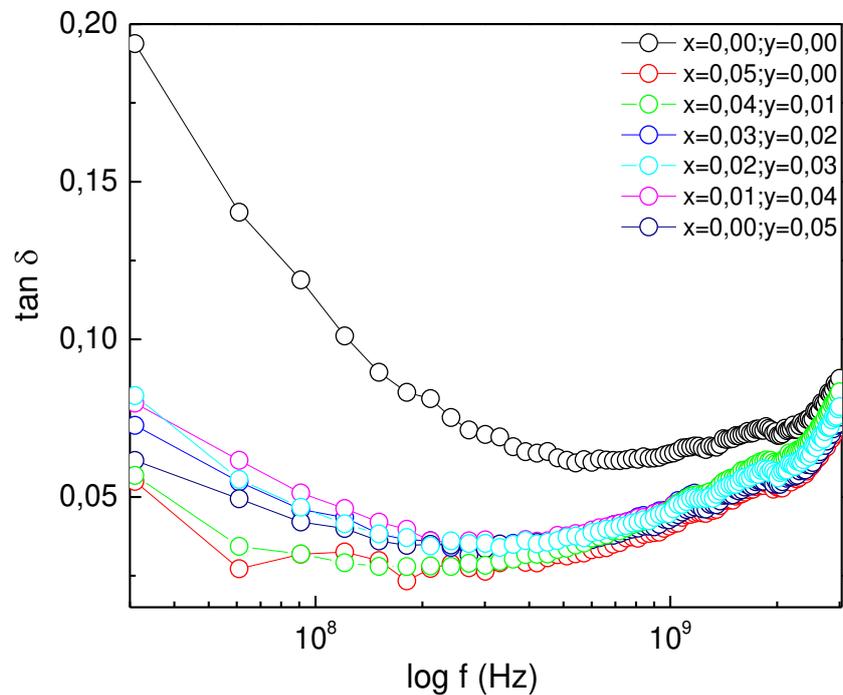


FONTE: Da autora.

A Fig. 20 apresenta a variação do fator de dissipação ($\tan \delta$) em função da frequência aplicada. De modo geral, todas as amostras apresentam um baixo valor de $\tan \delta$, indicando que estas são boas candidatas para aplicações na região de frequências elétricas (potência, áudio e rádio).

Novamente observa-se que tal parâmetro decai exponencialmente até 200 MHz, para as amostras dopada com terra rara, ao passo que a amostra Ni-Co-Zn atinge valor de até 400 MHz. A partir destes valores, todas as amostras demonstram uma crescente dissipação de energia na região das Bandas P e L e início da Banda S.

Figura 20 - Tangente de perda para a ferrita $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$)



FONTE: Da autora.

6 CONCLUSÕES GERAIS

- Foram sintetizadas ferritas do tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Sm}_x\text{Nd}_y\text{Fe}_{2-(x+y)}\text{O}_4$ ($x = y = 0,01; 0,02; 0,03; 0,04; 0,05$) pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas;
- Segundo técnica WDXRF, todas as amostras foram geradas com composição química equivalente àquelas propostas no projeto;
- De acordo com os dados cristalográficos, tais materiais foram obtidos como estruturas monofásicas nanoestruturadas do tipo espinélio, pertencentes ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$;
- A substituição dos metais dopantes ocorreu sem que houvesse variações do parâmetro de rede e volume da célula unitária. E o tamanho médio dos cristalitos foi da ordem de 7,5 nm, com microdeformação de aproximadamente 0,2%;
- Tanto a espectroscopia vibracional na região de Infravermelho (FTIR) quanto a Raman confirmaram a formação das ferritas, mostrando que as mesmas apresentam boa organização estrutural a curto e longo alcances;
- As curvas de magnetização mostraram que as ferritas apresentam um comportamento superparamagnético, com baixa força coerciva e ausência de histerese magnética.
- A magnetização de saturação (M_s) das amostras com cátions terra-raras foram inferiores àquela gerada pela amostra $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$.
- A magnetização remanente (M_r) e a coercividade ($-H_c$) foram afetadas pela substituição dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede da ferrita de Ni-Co-Zn.
- A inserção dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede cristalina gerou uma diminuição dos valores de magnetização, em termos de magnéton de Bohr.
- Os tamanhos médios preditos por Langevin para as partículas dopadas com terra raras foram ligeiramente superiores ao da ferrita $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$. Além disso, tais valores foram razoavelmente superiores aqueles estimados via análise DRX e inferiores aqueles obtidos através da susceptibilidade magnética.
- Independentemente da composição, foram observados altos valores para a constante dielétrica real em frequências mais baixas. Para frequências mais elevadas ocorreu uma queda abrupta da constante dielétrica real. De modo similar, a permissividade elétrica imaginária decaiu com o aumento da frequência.

- A ressonância da amostra $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$ ocorreu em $f \approx 100\text{kHz}$, sendo esta superior as amostras dopadas.
- A dissipação de energia (calor) foi reduzida, em uma unidade, com a adição dos cátions Sm^{3+} e Nd^{3+} na rede cristalina da ferrita.
- Houve uma elevação nos valores da condutividade AC com o aumento da frequência para todas as amostras, em especial acima de 500 MHz.
- A adição dos dopantes Sm^{3+} e Nd^{3+} foi capaz de promover uma diminuição nos valores da condutividade AC em frequências superiores a 1 MHz.
- Ocorreu um decaimento exponencial na amostra $\text{Ni}_{0,10}\text{Co}_{0,40}\text{Zn}_{0,50}\text{Fe}_{2,00}\text{O}_4$ até $f < 10^8$ Hz. No caso das amostras com lantanídeos, tal decaimento demonstrou-se parcialmente linear na mesma faixa de frequência.
- Todas as amostras apresentaram um baixo valor de $\tan \delta$, indicando que estas são boas candidatas para aplicações na região de frequências elétricas (potência, áudio e rádio).
- Todas as amostras demonstraram uma crescente dissipação de energia na região das Bandas P e L e início da Banda S.

TRABALHOS FUTUROS

- Determinação da permeabilidade magnética real e imaginária dos núcleos toroidais fabricados a partir dos pós das ferritas já preparadas;
- Modelar em ambiente COMSOL Multiphysics® a arquitetura de antenas do tipo microfita, utilizando as características estruturais e dielétricas já obtidas;
- Construir antenas do tipo microfita com as ferritas ora propostas;
- Realizar medições dos parâmetros de transmissão e de perdas das antenas geradas.

TRABALHOS SUBMETIDOS

PEREIRA, T. C. M. A. ; Borges, M. D. F. ; Pinheiro, R. S. ; CASTRO JUNIOR, M. C. ; MENEZES, A. S. ; BARROS, ALLAN KARDEC ; Sinfrônio, F.S.M. ; Silva, F.C. . **Structural and dielectric properties of $\text{Ni}_{0,1}\text{Zn}_{0,5}\text{Co}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$ ferrite nanoparticles.** In: ICC7 - 7th International Congress on Ceramics, 2018, Foz do Iguaçu. Anais do ICC7 - 7th International Congress on Ceramics, 2018.

PEREIRA, T. C. M. A. ; Santana P Y C ; SINFRONIO, F. S. M. ; Barros Filho, A. K. D. ; SANTOS, C. C. . **Propriedades estruturais da ferrita de tipo $\text{Ni}_{0,1}\text{Co}_{0,4}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$.** In: 58º Congresso Brasileiro de Química, 2018, São Luís. Anais do 58º Congresso Brasileiro de Química, 2018.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, M. A. et al. Optimizing the structure and magnetic properties of SmCo nanoferrites synthesized by auto-combustion processing techniques. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 358–359, p. 32–37, 2014.

AMIRI, S.; SHOKROLLAHI, H. Magnetic and structural properties of RE doped Co-ferrite (RE=Nd, Eu, and Gd) nano-particles synthesized by co-precipitation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], 2013.

ANUPAMA, M. K.; RUDRASWAMY, B.; DHANANJAYA, N. Investigation on impedance response and dielectric relaxation of Ni-Zn ferrites prepared by self-combustion technique. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 706, p. 554–561, 2017.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The science and engineering of materials**. [s.l.] : Springer, 2003.

AZHAGUSHANMUGAM, S. J.; SURIYANARAYANAN, N.; JAYAPRAKASH, R. Effect of Cation Distribution on Structural and Magnetic Properties of Nickel Cobalt Zinc Ferrites. **Advances in Materials Science and Engineering**, [s. l.], v. 2013, p. 1–5, 2013.

BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications. [s. l.], 2018.

BERNAL, J. I. M. Dispositivos de Microondas utilizando filmes de alta constante dielétrica. **Rio de Janeiro**, [s. l.], 2010.

BISQUERT, J.; FABREGAT-SANTIAGO, F. **Impedance spectroscopy: a general introduction and application to dye-sensitized solar cells**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.713.8125>>

CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais - Uma introdução**. [s.l: s.n.].

CARDOSO, L. Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco. [s. l.], 2011.

CHARLES, K. **Introduction To Solid State Physics 8Th Edition**. [s.l: s.n.].

CHINAGLIA, D. L.; GOZZI, G. Espectroscopia de impedancia no laboratorio de ensino. **Rev. Bras. Ensino Fis.**, [s. l.], 2008.

CHINNASAMY, C. N. et al. Synthesis of size-controlled cobalt ferrite particles with high coercivity and squareness ratio. **Journal of Colloid and Interface Science**, [s. l.], 2003.

COSTA, M. M. et al. Impedance and modulus studies of magnetic ceramic oxide $Ba_2Co_2Fe_{12}O_{22}$ (Co_2Y) doped with Bi_2O_3 . **Journal of Applied Physics**, [s. l.], v. 110, n. 3, 2011.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials (2nd Edition)**. [s.l: s.n.].

DIAS, P. A. G. CARACTERIZAÇÃO DE PROPRIEDADES ELETROMAGNÉTICAS DE SUBSTRATOS DIELÉTRICOS E MAGNÉTICOS EM ALTA FREQUÊNCIA. [s. l.], 2014.

FARID, H. M. T. et al. Dielectric and impedance study of praseodymium substituted Mg-based spinel ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 434, p. 143–150, 2017.

FÉLIX, L. L. Síntese e Caracterização de nanopartículas de Fe_3O_4 recobertas com ouro. **Universidade de Brasília**, [s. l.], 2013.

FILHO, A. C. G. **Estudo da estrutura e propriedades magnéticas e elétricas de ferritas de Ni^{2+}/Zn^{2+} dopadas com Nd^{3+}** . 2014. [s. l.], 2014.

FRANCISQUINI, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações. **Química Supramolecular e Nanotecnologia**, [s. l.], p. 269–288,

2014.

GOLDMAN, A. **Modern ferrite technology**. [s.l.] : Springer Science & Business Media, 2006.

HAJALILOU, A. et al. Fabrication of spherical CoFe_2O_4 nanoparticles via sol–gel and hydrothermal methods and investigation of their magnetorheological characteristics. **RSC Advances**, [s. l.], v. 6, n. 92, p. 89510–89522, 2016.

HARRIS, V. G. Modern microwave ferrites. **IEEE Transactions on Magnetism**, [s. l.], 2012.

HORVATH, M. P. Microwave Applications of soft ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 215–216, p. 171–183, 2000.

HUILI, H. et al. Effect of sintering conditions on the structural, electrical, and magnetic properties of nanosized $\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.3}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. **Ceramics International**, [s. l.], v. 41, n. 5, p. 6212–6225, 2015.

JAGADEESHA ANGADI, V. et al. Observation of enhanced magnetic pinning in Sm^{3+} substituted nanocrystalline Mn-Zn ferrites prepared by propellant chemistry route. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 682, p. 263–274, 2016.

JOB, A. E. et al. Utilization of Composites and Nanocomposites Based on Natural Rubber and Ceramic Nanoparticles as Control Agents for *Leishmania braziliensis*. In: **Leishmaniasis-Trends in Epidemiology, Diagnosis and Treatment**. [s.l.] : InTech, 2014.

KAISER, M. Effect of rare earth elements on the structural, magnetic and electrical behavior of Ni-Zn-Cr nanoferrites. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 719, p. 446–454, 2017.

KNYAZEVA, A. et al. Structural and magnetic properties of Ni-Zn and Ni-Zn-Co ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 435, 2017.

KOKARE, M. K. et al. Effect of Nd^{3+} doping on structural and magnetic properties of $\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanocrystalline ferrites synthesized by sol-gel auto combustion method. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 748, p. 1053–1061, 2018.

KOMAROV, V.; WANG, S.; TANG, J. Permittivity and measurements. **Trans. Microwave Theory Tech. MTT**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 2123–2130, 1999.

KUMAR, S. et al. Synthesis, characterization and magnetic properties of monodisperse Ni, Zn-ferrite nanocrystals. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 379, p. 50–57, 2015.

MALLAPUR, M. M. et al. Structural and electrical properties of nanocrystalline cobalt substituted nickel zinc ferrite. **Journal of Alloys and Compounds**, [s. l.], v. 479, n. 1–2, p. 797–802, 2009.

MATHEW, D. S.; JUANG, R. S. **An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions**, 2007.

NIE, Y. et al. Microwave characterization of $(\text{Co,Zn})_2\text{W}$ barium hexagonal ferrite particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 303, n. 2 SPEC. ISS., 2006.

PAULO, U. D. S.; ARELARO, A. D. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferritas. **Cerâmica**, [s. l.], 2008.

PEREIRA, F. M. M. Estudo das propriedades dielétricas e magnéticas da hexaferrita tipo M ($\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$) para uso em dispositivos eletrônicos. **Doutorado (Tese). Fortaleza**, [s. l.], 2009.

PIRES, J. et al. Dielectric and magnetic characterization of the electroceramic $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ doped with Bi_2O_3 for applications in electronics components. **inis.iaea.org**, [s. l.], 2012.

RAJESH KANNA, R. et al. Doping effect of rare-earth (lanthanum, neodymium and gadolinium) ions on structural, optical, dielectric and magnetic properties of copper nanoferrites. **Journal of Rare Earths**, [s. l.], v. 36, n. 12, p. 1299–1309, 2018.

RAJU, K.; VENKATAIAH, G.; YOON, D. H. Effect of Zn substitution on the structural and magnetic properties of Ni–Co ferrites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 40, n. 7, p. 9337–9344, 2014.

RAMESH, S. et al. Effect of Mn/Co substitutions on the resistivity and dielectric properties of nickel-zinc ferrites. **Ceramics International**, [s. l.], v. 42, n. 8, p. 9591–9598, 2016.

RASHAD, M. M.; MOHAMED, R. M.; EL-SHALL, H. Magnetic properties of nanocrystalline Sm-substituted CoFe_2O_4 synthesized by citrate precursor method. **Journal of Materials Processing Technology**, [s. l.], v. 198, n. 1–3, p. 139–146, 2008.

REZENDE, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. **Livraria da física**, [s. l.], 2014.

RIBEIRO, V. A. dos S. **Propriedades Magnéticas e Elétricas da Ferrita de Cobre dopada com Chumbo**. 2015. [s. l.], 2015.

RODRIGUES, C. H.; GUERRA, J. D. E. L. O. S. S. Implementação da técnica de espectroscopia de impedâncias para o estudo de propriedades físicas em materiais ferroelétricos. **seer.ufu.br**, [s. l.], p. 1–24, 2015.

SCHMIDT, W. **Materiais elétricos**. [s.l.] : E. Blucher, 1979.

SINFRÔNIO, F. S. M. et al. Magnetic and Structural Properties of Cobalt- and Zinc-Substituted Nickel Ferrite Synthesized by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 46, n. 2, p. 1145–1154, 2017.

SINFRÔNIO, F. S. M. et al. Effect of Co-substitution on the Vibrational, Magnetic, and Dielectric Properties of Copper Ferrites Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Method. **Journal of Electronic Materials**, [s. l.], v. 47, n. 11, p. 6821–6832, 2018.

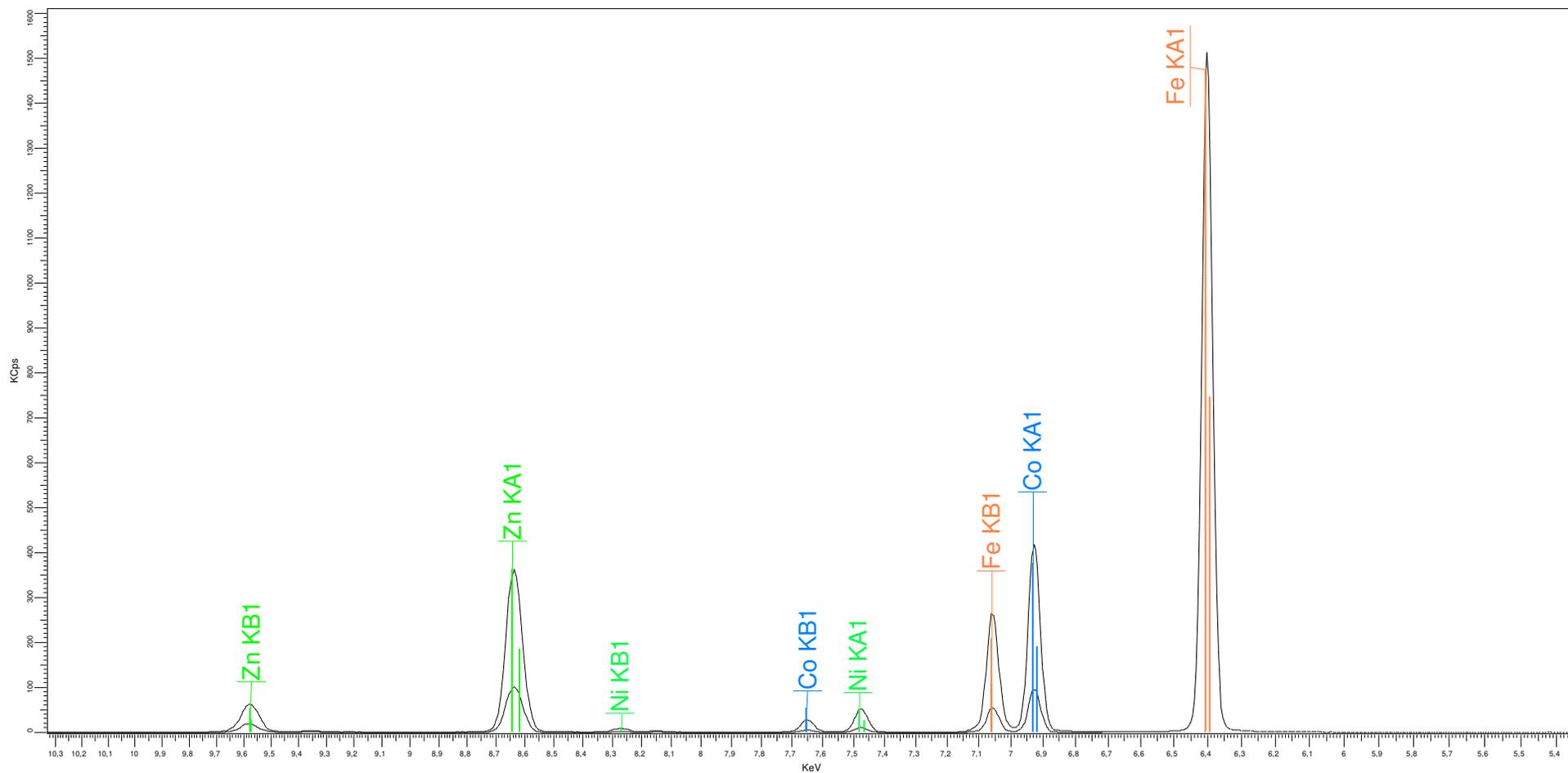
SOTTOMAIOR, J. C. S.; SANTOS, L. F. Cerâmica magnética ferrites e ferrimagnetismo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, ANAIS DO 41º, SÃO PAULO 1997, **Anais...** [s.l: s.n.]

SOUZA JÚNIOR, J. B. Nanopartículas magnéticas de cobalto metálico e ferrita de cobalto recobertas com ouro como materiais biocompatíveis visando aplicações em biomedicina. [s. l.], 2012. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75134/tde-24072012-165718/en.php>>

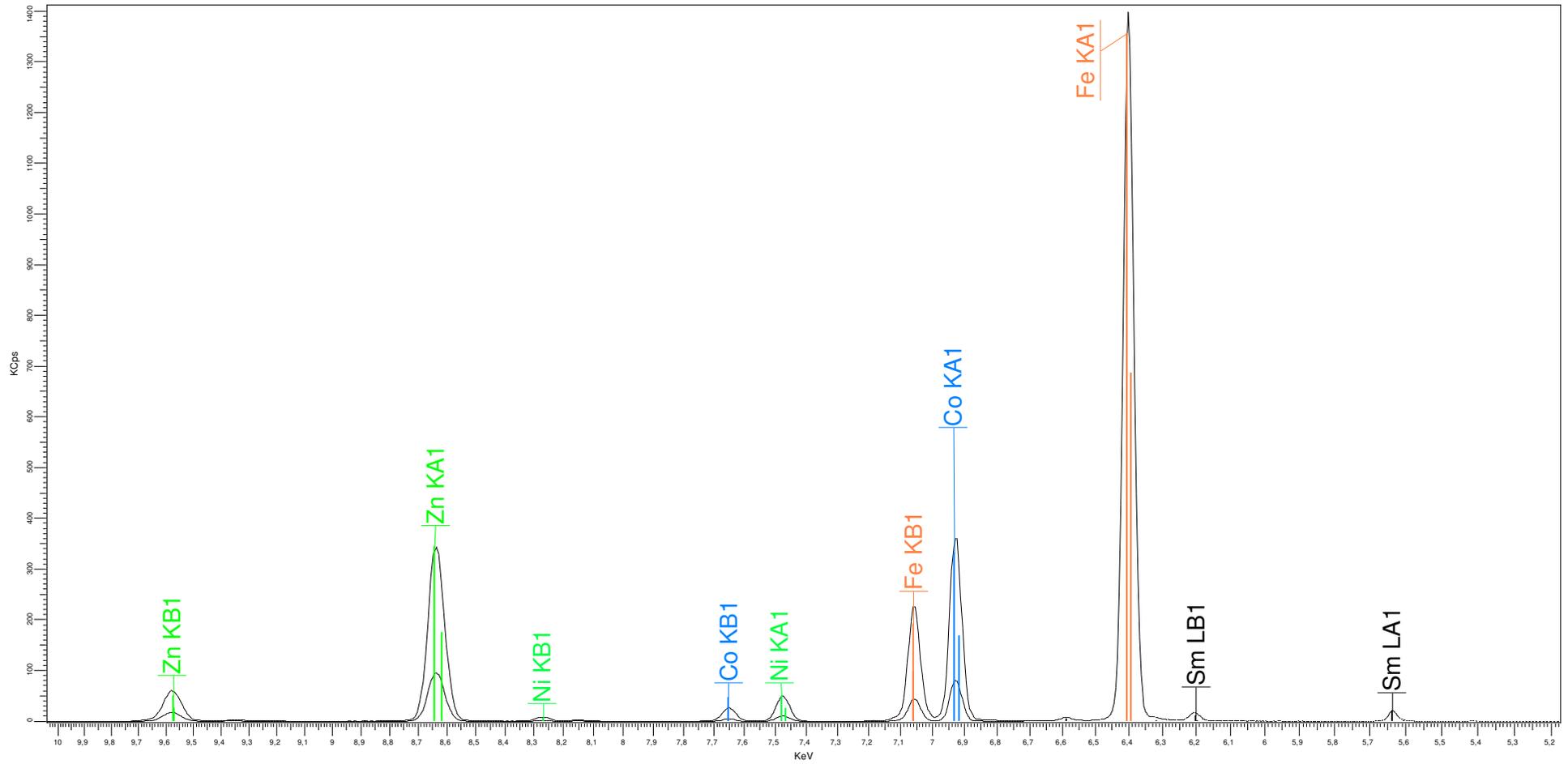
STERGIOU, C. Magnetic, dielectric and microwave absorption properties of rare earth doped Ni–Co and Ni–Co–Zn spinel ferrites. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, [s. l.], v. 426, p. 629–635, 2017.

APÊNDICE A – ESPECTROS WDXRF

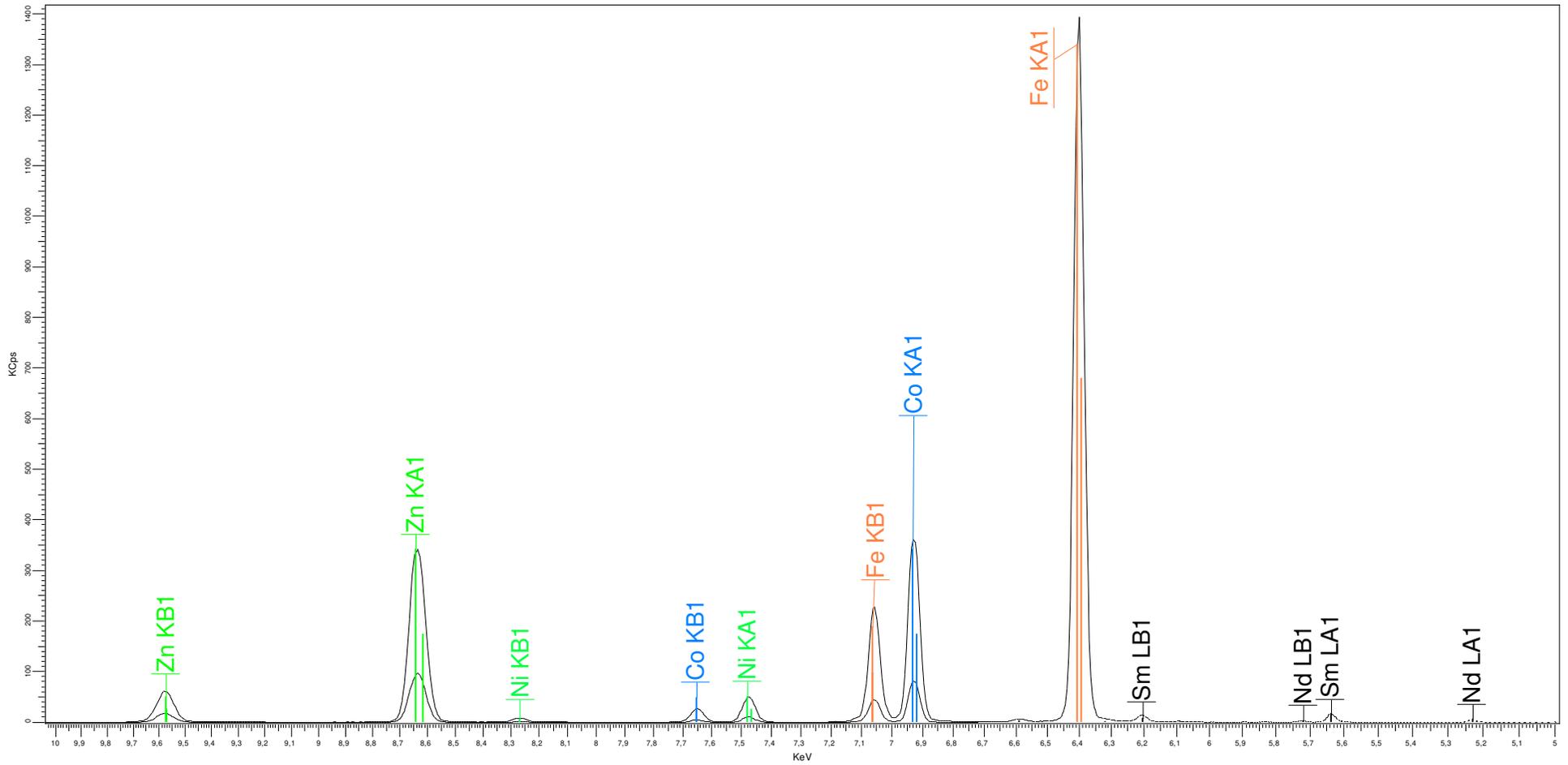
x=0,00;y=0,00



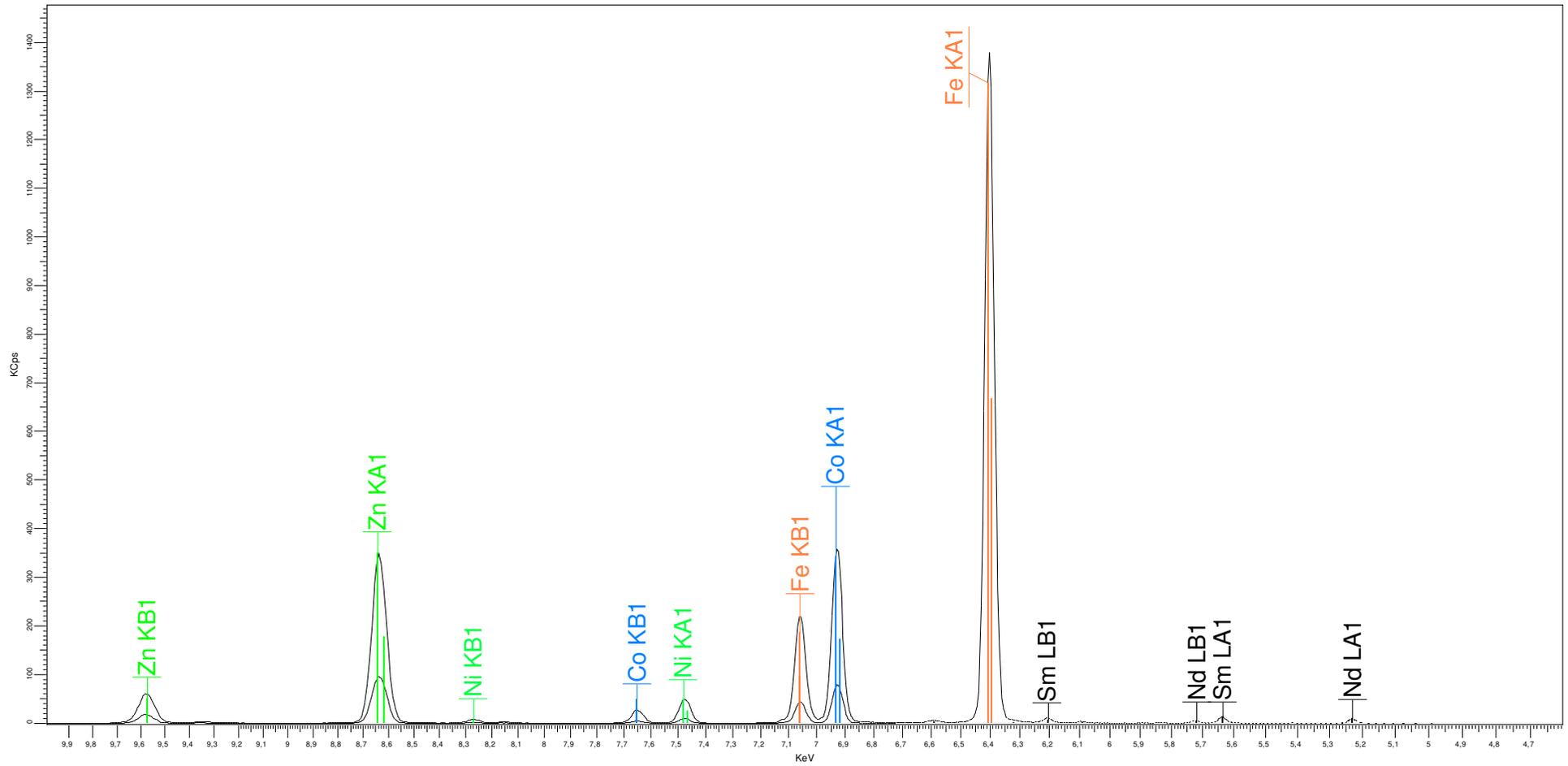
x=0,05;y=0,00



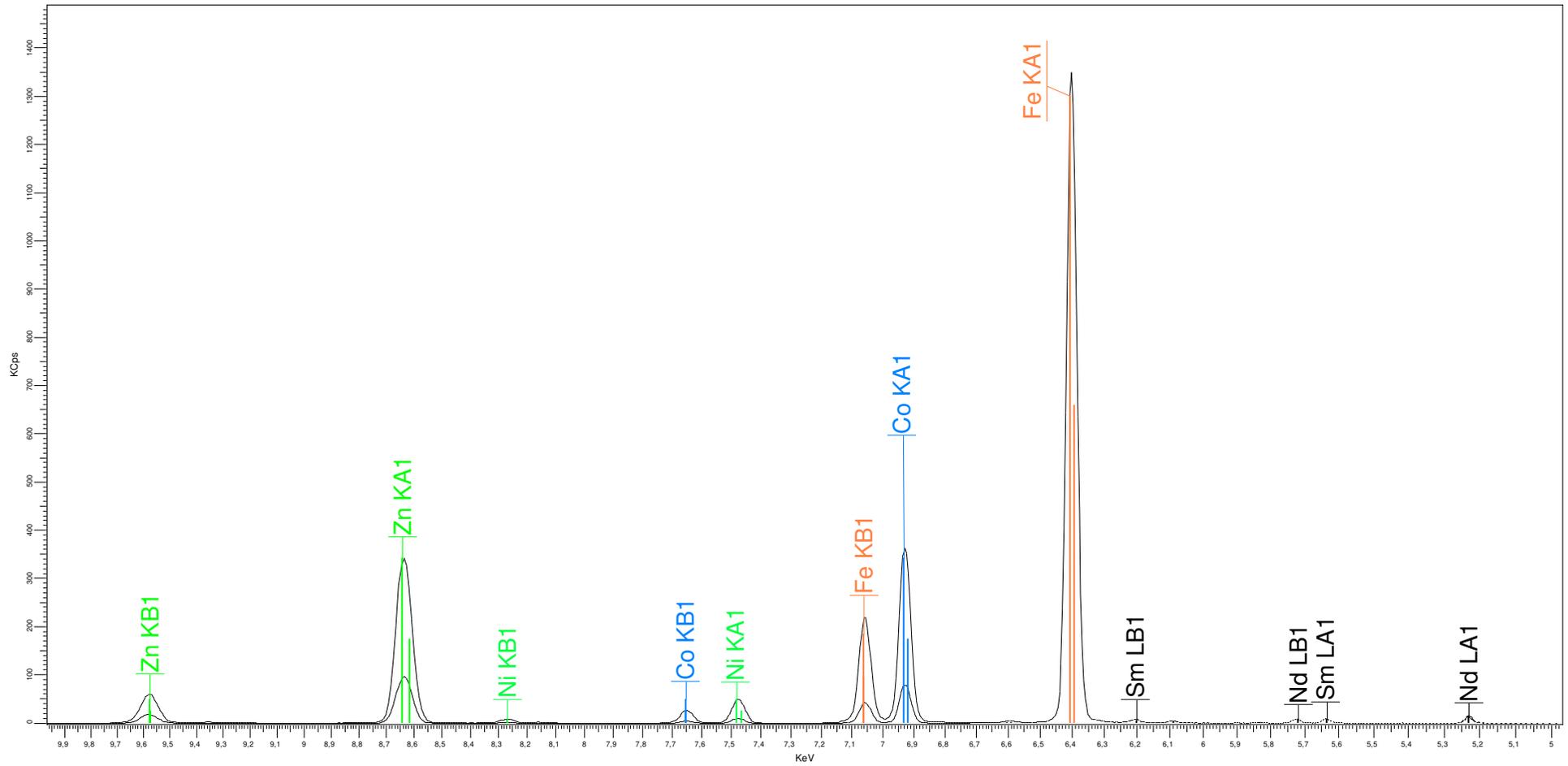
x=0,04;y=0,01



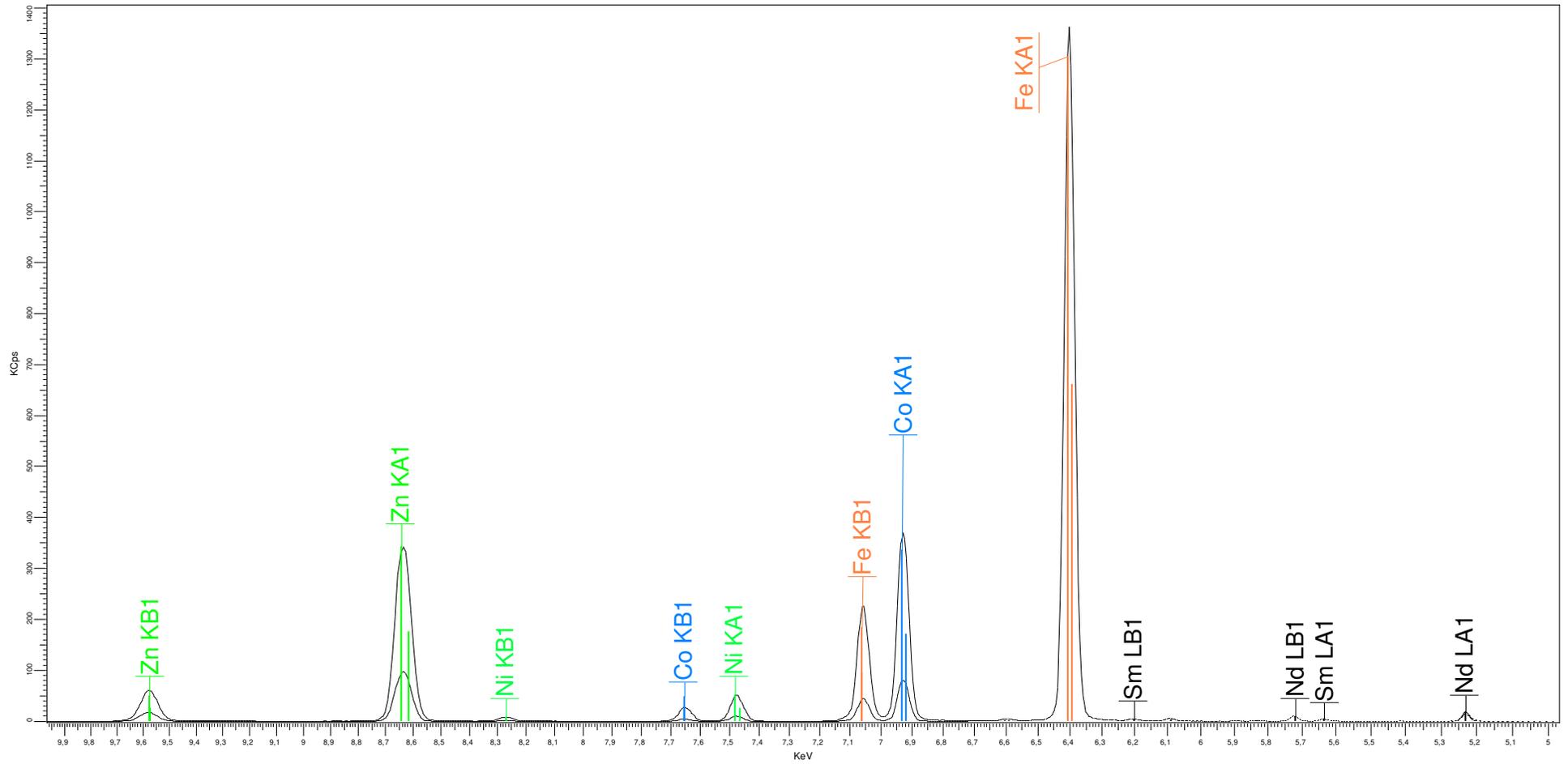
x=0,03;y=0,02



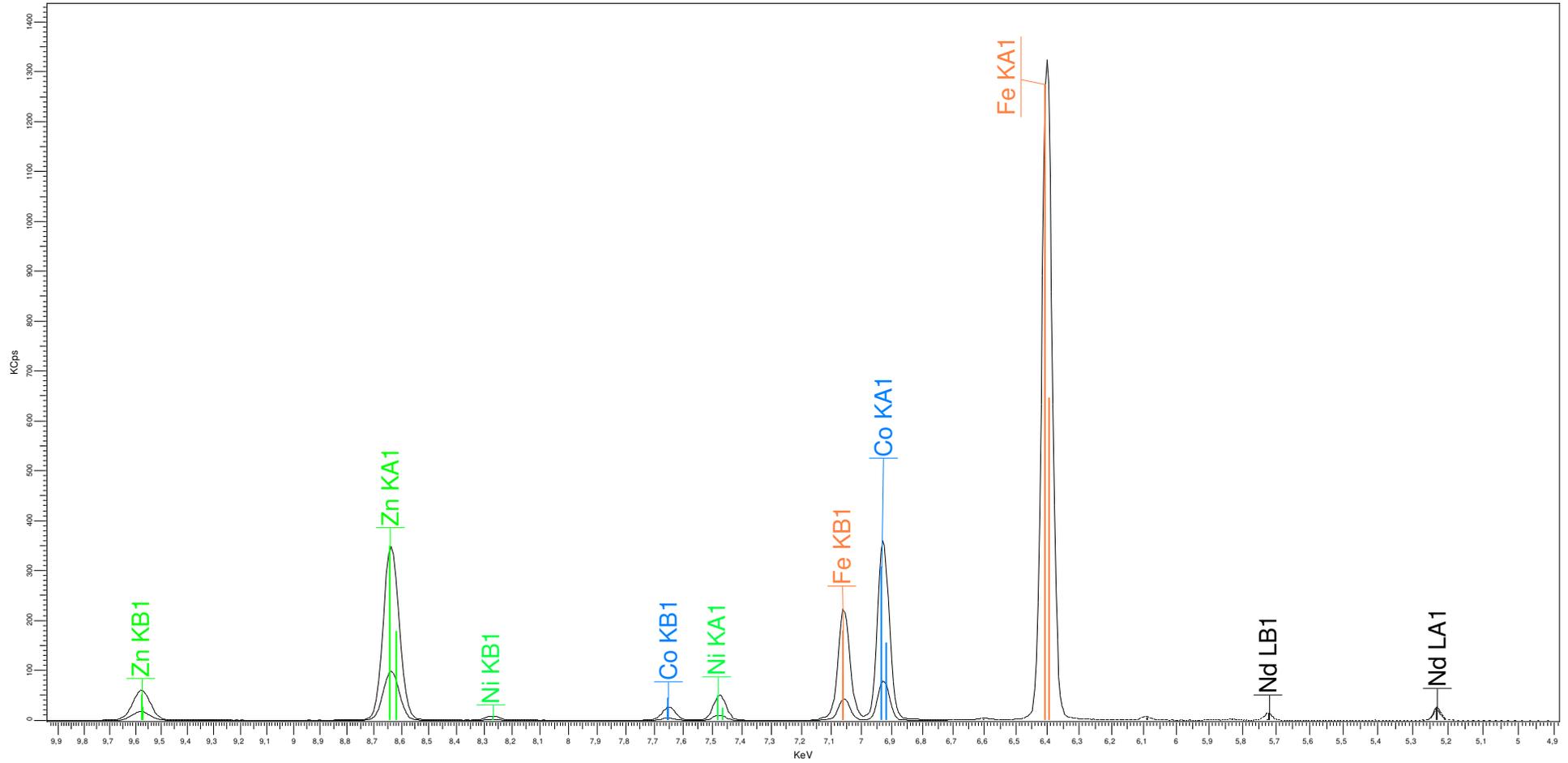
x=0,02;y=0,03



x=0,01;y=0,04



x=0,00;y=0,05



APÊNDICE B – DECONVOLUÇÃO DOS ESPECTROS RAMAN

