

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO TECNOLÓGICO DE JOINVILLE
ENGENHARIA NAVAL

KEMELLY CAROLINY GUEDES PARREIRA

ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE
MICRO-ONDAS EM FILMES FINOS DE FERRITA COM COBRE E TITÂNIO
OBTIDOS PELA TÉCNICA *SPIN COATING*

Joinville
2024

KEMELLY CAROLINY GUEDES PARREIRA

ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE
MICRO-ONDAS EM FILMES FINOS DE FERRITA COM COBRE E TITÂNIO
OBTIDOS PELA TÉCNICA *SPIN COATING*

Trabalho apresentado como requisito para
obtenção do título de Bacharel em Enge-
nharia Naval, no Centro Tecnológico de
Joinville, da Universidade Federal de Santa
Catarina.

Orientadora: Viviane L. Soethe Parucker

Joinville

2024

Ficha catalográfica gerada por meio de sistema automatizado gerenciado pela BU/UFSC.
Dados inseridos pelo próprio autor.

Parreira, Kemelly Carolyn Guedes
ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA
DE MICRO-ONDAS EM FILMES FINOS DE FERRITA COM COBRE E
TITÂNIO OBTIDOS PELA TÉCNICA SPIN COATING / Kemelly
Carolyn Guedes Parreira ; orientadora, Viviane Lilian
Soethe Parucker, 2024.
62 p.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) -
Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Joinville,
Graduação em Engenharia Naval, Joinville, 2024.

Inclui referências.

1. Engenharia Naval. 2. Materiais Absorvedores de
Radiação Eletromagnética. 3. Ferritas. 4. Micro-Ondas. I.
Parucker, Viviane Lilian Soethe. II. Universidade Federal
de Santa Catarina. Graduação em Engenharia Naval. III.
Título.

KEMELLY CAROLINY GUEDES PARREIRA

ANÁLISE DA ABSORÇÃO DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NA FAIXA DE
MICRO-ONDAS EM FILMES FINOS DE FERRITA COM COBRE E TITÂNIO
OBTIDOS PELA TÉCNICA *SPIN COATING*

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Naval, no Centro Tecnológico de Joinville, da Universidade Federal de Santa Catarina.

Joinville (SC), 04 de julho de 2024.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Viviane Lilian Soethe Parucker
Orientadora/Presidente
UFSC

Prof. Dr. Rafael Gallina Delatorre
Membro
UFSC

Prof. Dr. Moisés Luiz Parucker
Membro
UDESC

Este trabalho é dedicado a minha amada mãe e aos meus queridos avós.

AGRADECIMENTOS

Eu quero, primeiramente e principalmente, agradecer a Deus. Ele me deu forças quando eu pensava que não tinha mais de onde tirar, me deu colo quando eu não conseguia pedir a ninguém e confiou em mim mais do que eu mesma.

Agradeço também ao pilar da minha vida, minha querida mãe Isabel, que me auxilia e corre atrás de tudo que for preciso por mim.

Meu profundo agradecimento a minha orientadora que foi como uma mãe para mim durante todos os anos da faculdade, me auxiliando, aconselhando e dando apoio para a realização de tudo o que eu desejava fazer.

Aos meus avós, Osmar e Irany, que sempre me apoiaram com palavras sábias e me ajudaram em tudo, meu profundo agradecimento.

Quero agradecer aos meus queridos amigos, Elton, Gabriel, Airton, Pedro e André, por ficarem horas lixando amostras comigo, fazendo testes elétricos e fazendo com que o meu projeto acontecesse. Sem a ajuda deles, eu não teria terminado.

Agradeço ao meu querido irmão, por me surpreender das maneiras mais carinhosas quando eu estava indisposta de tanto trabalhar na pesquisa e me acompanhar nas idas e vindas das correrias com as amostras.

Agradeço aos parceiros que me forneceram todos os insumos para fazer minhas amostras, caracterizações e análises. A UDESC, por caracterizar minhas amostras com o DRX, e ao INPE, com o Professor Maurício Baldam e seus doutorandos, que além de caracterizar com o guia de ondas, preparou e mostrou os resultados cruciais para o sucesso da minha pesquisa.

E, principalmente, quero agradecer à UNIFAE por fornecer quantidades imensuráveis de elementos químicos para eu fazer meu material, sempre disponíveis para me fornecer, auxiliar, ensinar a prática laboratorial e apoiar mesmo antes de saber o quanto minha pesquisa poderia dar certo.

Agradeço ao professor Rafael por me ajudar com as medidas elétricas que não eram poucas e por se dispor a analisar todos os resultados comigo incansavelmente. Agradeço também ao professor Diego que instalou programas para mim, me ensinou a gerar e analisar gráficos de DRX mesmo sem ter nenhum espaço na agenda. Agradeço também ao doutorando Matheus do LEMAT que sempre me auxiliou no manuseio dos equipamentos do laboratório. Agradeço também a todos os meus outros colegas que dispuseram seu tempo para me ajudar nas variadas etapas da formulação dos meus materiais.

A todos, meu profundo agradecimento. Este TCC é fruto de amizade, união, parceria e família.

“ A construção de um navio é a intersecção entre engenharia e arte, onde a beleza encontra a funcionalidade. ”

Alan C. McClure

RESUMO

A pesquisa sobre materiais absorvedores de radiação eletromagnética tem impulsionado o desenvolvimento na área de telecomunicações, especialmente nas bandas K e Ka e também na área de defesa militar devido ao seu caráter estratégico de desenvolvimento, minimizando a detecção por radares inimigos e permitindo a execução de operações de maneira discreta. No Brasil, as pesquisas tem apresentado um enfoque em materiais com maior nível de absorção eletromagnética na faixa de micro-ondas, mais especificamente nas bandas K, Ka e X para os setores naval, aeronáutico e civil. A ferrita é um material bem estabelecido para utilização como MARE, devido sua eficiência como absorvedor na faixa de frequências desejada. A utilização da ferrita com outros elementos, permite ampliar propriedades absorvedoras do conjunto, sendo este, o foco principal do presente trabalho. Neste sentido, realizou-se uma análise sobre uma ferrita com cobre e titânio em diferentes concentrações e variações de espessuras como MARE. Visou-se a caracterização da ferrita sob a forma de um filme obtido por *spin coating*. As amostras foram analisadas quanto à morfologia, distribuição da ferrita, propriedades condutivas, resistividade elétrica e medidas de absorção da radiação eletromagnética na faixa de frequência de micro-ondas. A medição da refletividade demonstrou que os filmes finos de ferrita absorveram até 45 dB na faixa de 26,5-40 GHz com uma espessura de 2 mm e absorveram até 35 dB na faixa de 18-26,5 GHz com uma espessura de 7 mm. A combinação de propriedades elétricas, morfológicas, estruturais e de absorção revelou que as amostras com maior concentração de nitrato de cobre e óxido de titânio exibem picos proeminentes de corrente e partículas maiores, indicando alta capacidade de absorção de energia eletromagnética.

Palavra-chave: Materiais absorvedores. Ferritas. Micro-ondas.

ABSTRACT

Research into electromagnetic radiation absorbing materials has driven development in the area of telecommunications, especially in the K and Ka bands and also in the area of military defense due to its strategic nature of development, minimizing the detection of enemy radars and allowing the execution of operations operations discreetly. In Brazil, research has presented an approach to materials with a higher level of electromagnetic absorption in the microwave range, more specifically in the K, Ka and X bands for the naval, aeronautical and civil sectors. Ferrite is a well-predicted material for use as MARE, due to its efficiency as an absorber in the desired frequency range. The use of ferrite with other elements allows the assembly to expand its absorbent properties, which is the main focus of this work. In this sense, we carried out an analysis on a ferrite with copper and titanium in different concentrations and thickness variations as MARE. Visualize the characterization of ferrite in the form of a film obtained by *spin coating*. The samples were tested for morphology, ferrite distribution, conductive properties, electrical resistivity and electromagnetic radiation absorption measurements in the microwave frequency range. Reflectivity measurement demonstrated that the ferrite fines absorbed up to 45 dB in the 26.5-40 GHz band with a thickness of 2 mm and absorbed up to 35 dB in the 18-26.5 GHz band with a thickness of 7 mm. The combination of electrical, morphological, structural and absorption properties revealed that samples with higher concentrations of copper nitrate and titanium oxide exhibit prominent current peaks and larger grains, presenting a high capacity to absorb electromagnetic energy.

Keywords: Absorbing materials. Ferrites. Microwaves.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem ilustrativa: a) substrato de aço inoxidável 304 após processo de polimento e b) amostras sendo descontaminadas na lavadora ultrassônica.	25
Figura 2 – Imagem ilustrativa do a) processo de moagem de uma das amostras antes do processo de deposição e b) imagem ilustrativa da máquina de <i>spin coating</i>	26
Figura 3 – Figura ilustrativa do medidor de resistência de 2 pontas e da fonte de tensão Keithley durante as medidas das propriedades elétricas do filme fino de ferrita.	27
Figura 4 – Microscópio Óptico utilizado para análise visual dos filmes finos de ferrita.	28
Figura 5 – Imagem ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura da UFSC-Florianópolis	29
Figura 6 – Imagem ilustrativa do difratômetro de Raios-X da UDESC-Joinville	30
Figura 7 – Imagem ilustrativa das amostras que serão utilizadas no guia de ondas, após passarem pelo processo de mistura nas concentrações a) Amostra 1, b) Amostra 2 c). Amostra 3.	31
Figura 8 – Imagem ilustrativa das amostras que foram utilizadas no guia de ondas, após serem sinterizadas, sendo a) Amostra 1 b) Amostra 2 c) Amostra 3	31
Figura 9 – Imagem Ilustrativa do guia de ondas utilizado para caracterização do material em estudo contendo a) o equipamento VNA, as portas 1 e 2, b) o adaptador da banda Ka, c) adaptador da banda K, d) a placa metálica, e) o offset da banda K e as amostras conforme o item 1, 2 e 3.	32
Figura 10 – Imagem ilustrativa das amostras de filmes finos de ferrita das diferentes composições em estudo evidenciando a superfície do substrato antes e após a sinterização das amostras 1-5, 7-9 e 12.	34
Figura 11 – Gráficos do comportamento V-I para as diferentes composições estudadas.	36
Figura 12 – Microscopia óptica das amostras estudadas, com ampliação de 400x.	40
Figura 13 – Micrografia das amostras obtidas por MEV para as diferentes composições estudadas.	42
Figura 14 – Morfologia do filme fino de TiO_2 obtida por MEV.	43

Figura 15 – Análise de difração de raios x para as diferentes composições estudadas.	45
Figura 16 – Comportamento dos parâmetros μ' , μ'' , ϵ' e ϵ'' apresentados para as amostras 1-3 em função da frequência nas bandas K e Ka.	47
Figura 17 – Gráficos de refletividade para diferentes concentrações da ferrita com cobre e titânio.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Apresentação das diferentes concentrações dos materiais empregados nos filmes.	24
Tabela 2 – Valores de resistência elétrica apresentados para as diferentes composições dos filmes finos.	38
Tabela 3 – Parâmetros de permissividade e permeabilidade das amostras, evidenciando os valores da tangente de perda.	48
Tabela 4 – Resultados de Refletividade para diferentes composições e bandas de frequência analisadas.	51

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	14
1.1.1	Objetivo geral	14
1.1.2	Objetivos Específicos	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA APLICAÇÃO DE MARE NO SE- TOR NAVAL	15
2.1	MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA	15
2.1.1	Definição	15
2.1.2	Categorias	16
2.1.3	Aplicação Geral	16
2.1.4	Aplicação Naval	17
2.2	FERRITAS	18
2.2.1	Definição e Obtenção	18
2.2.2	Constituição	18
2.2.3	Aplicações	19
2.2.4	Ti e Cu como MARE	19
2.2.5	Filmes Finos de Ferrita	20
2.2.5.1	Definição	20
2.2.5.2	Fabricação de Filmes Finos de Ferrita	20
3	METODOLOGIA	22
3.1	PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS	22
3.2	PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS	23
3.3	ETAPA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	25
3.4	SINTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS	26
3.5	CARACTERIZAÇÃO	26
3.5.1	Medidas Elétricas	27
3.5.2	Microscopia Óptica	27
3.5.3	Microscopia Eletrônica de Varredura	28
3.5.4	Difratometria de Raios-X	29
3.5.5	Guia de Ondas	30
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	33
4.1	FILMES FINOS	33
4.2	MEDIDAS ELÉTRICAS	35
4.3	MICROSCOPIA ÓPTICA	39
4.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	41
4.5	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	44

4.6	GUIA DE ONDAS	46
4.6.1	Análise de Refletividade utilizando FEKO	49
5	CONCLUSÃO	53
6	TRABALHOS FUTUROS	55
	REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

Nos diferentes setores da sociedade civil e militar percebe-se a utilização e a necessidade de aprimoramento de materiais absorvedores de radiação eletromagnética, pois, apresentam caráter estratégico de desenvolvimento, atuando como e invisibilidade ao radar (*stealth technology*) (LIMA, 2007).

Na área de defesa naval e aeronáutica uma linha com resultados satisfatórios é observada no estudo de ferritas, uma classe de material magnético (SILVA et al, 2009). As ferritas são utilizadas em várias aplicações tecnológicas devido às propriedades estruturais, magnéticas e químicas, proporcionando alto desempenho como tecnologia furtiva, aplicações de alta frequência e como material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) (LIMA, 2007).

A ferrita apresenta significativa capacidade de absorção, porém, para aumentar o nível de eficiência é necessário compreender como a forma, potencial magnético e dielétrico e da dopagem com novos elementos contribuem para a obtenção de MARE's com potencial promissor de utilização na banda desejada. Akhtar et al. (2020) realizou um estudo sobre as avaliações estruturais, físicas, espectrais e magnéticas de ferritas hexagonais do tipo W dopadas com manganês e titânio. Neste estudo, avaliou a composição da ferrita por meio de difração de raio-X, e pode-se observar nas propriedades físicas e magnéticas deste material, resultados pertinentes para aplicações dos mesmos como materiais absorvedores.

Adicionar as propriedades de titânio à ferrita visa ampliar a permeabilidade magnética do composto na frequência de micro-ondas, favorecendo os mecanismos de absorção (SILVA et al, 2009).

A estrutura cristalina do titânio quando sinterizado para formar a ferrita, possibilita a existência de múltiplos domínios magnéticos, além de uma redução ainda maior da baixa perda dielétrica que o material possui. Esses fatores contribuem para eficácia na absorção de energia da radiação eletromagnética incidente, possibilitando que a energia da radiação seja absorvida e dissipada com eficiência mínima de perdas (DIELBOLD, 2003). Por ser um material com excelentes propriedades elétricas e condutivas, incluindo alta condutividade elétrica, baixa resistividade e perdas dielétricas mínimas, o cobre é introduzido na ferrita para melhorar a permeabilidade inicial, propriedades eletromagnéticas, resistividade elétrica e estabilidade química (LEAL et al., 2020). Essas características, somadas às propriedades magnéticas, torna o cobre um candidato adequado para a absorção de radiação eletromagnética na faixa de micro-ondas, permitindo que absorva e dissipe eficientemente a energia da radiação incidente (LEAL et al., 2020).

Considerando isso, nesta pesquisa foi analisada a eficiência de diferentes mis-

turas de ferrita com cobre e titânio quanto às propriedades eletromagnéticas e eficiência como material absorvedor de radiação eletromagnética, obtidas na forma de filmes finos pela técnica de *spin coating*.

Considerando os estudos de Suhang et al. (2023), realizou-se a análise da composição de ferrita com o cobre e titânio, que são apontados como favoráveis para absorção da radiação eletromagnética. A ferrita foi analisada quanto à morfologia, distribuição, propriedades condutivas, resistividade elétrica e medidas de absorção da radiação eletromagnética na faixa de frequência de micro-ondas, para verificar qual composição resultaria na melhor absorção de radiação eletromagnética na faixa de alta frequência. De acordo com CHEN et al., (2019) a técnica *spin coating* é utilizada para a obtenção do filme fino de ferrita com cobre e titânio e foi escolhida devido à relativa facilidade de operação e possibilidade de gerar filmes finos em escala micro-métrica, passíveis de serem analisados por diferentes técnicas de caracterização.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Caracterizar as propriedades dos filmes finos de ferritas com com cobre e titânio em diferentes composições como MARE.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar a morfologia e distribuição das ferritas com cobre e titânio sinterizadas em diferentes proporções;
- Analisar as propriedades elétricas das ferritas obtidas;
- Medir a absorção de radiação eletromagnética na faixa de frequência de micro-ondas para cada composição;
- Determinar qual a composição estudada apresenta melhores resultados quanto à absorção da radiação eletromagnética.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA DA APLICAÇÃO DE MARE NO SETOR NAVAL

Na sequência é apresentada a revisão bibliográfica do presente trabalho que está segmentada em: materiais absorvedores de radiação eletromagnética e ferritas.

2.1 MATERIAIS ABSORVEDORES DE RADIAÇÃO ELETROMAGNÉTICA

2.1.1 Definição

Os Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) representam um campo desafiador na engenharia de materiais, sendo desenvolvidos para reduzir a detecção de objetos por radar são compostos por substâncias dielétricas ou magnéticas que absorvem energia em frequências específicas (LIMA, 2007).

O funcionamento desse tipo de material baseia-se na capacidade de absorver a energia da radiação eletromagnética incidente e dissipá-la sob a forma de calor. Essa absorção seletiva da energia é alcançada através de mecanismos próprios de perdas, onde os MARE são capazes de atenuar a intensidade da onda eletromagnética (SOETHE, 2009).

Os MARE são produzidos com o intuito de alterar determinadas propriedades de materiais já existentes, proporcionando uma absorção eficiente da radiação em diferentes faixas de frequência (LIMA, 2007). Para isso, são utilizadas técnicas de síntese e arranjo de materiais dielétricos ou magnéticos, visando obter um perfil específico de impedância de onda com relação à onda incidente (CABRAL, 2005).

Cerca de duas décadas atrás foi patenteado um material absorvedor de radiação eletromagnética (MARE) projetado para operar em frequências de micro-ondas, composto por um substrato metálico coberto por uma camada dielétrica texturizada, dopado com partículas de ferrita. Os resultados deste estudo permitiram concluir que o material apresenta-se eficiente como absorvedor da energia incidente, minimizando emissões parasitas com aplicações abrangendo tecnologia furtiva, controle de radar automotivo e de aeroportos (ROBERT et al., 2000).

Com base na patente de Suhang et al. (2023) que apresenta um material energético sensível à micro-ondas de ferrita dopada de titânio/cobre, destaca-se a eficácia da ferrita com cobre e titânio na sensibilização de microondas, ou seja, à capacidade de um material de ferrita dopada de titânio/cobre em responder eficientemente à radiação de micro-ondas.

Esse material demonstra ser sensível a radiação de micro-ondas e pode ser utilizado como sensibilizador nesta faixa de frequência. Isso evidencia a capacidade do composto de responder eficientemente este tipo de radiação, o que é crucial para sua aplicação prática em diversas áreas, incluindo ignição, ou seja, à capacidade do

material de iniciar uma reação sob a influência de radiação de micro-onda e sensibilização de materiais.

2.1.2 Categorias

Nos estudos sobre MARE, há uma variedade de tipos que se destacam (LIMA, 2007), agrupados como: dielétricos e os magnéticos, cada um com características específicas e aplicações distintas (CASTRO, 2007).

Os absorvedores dielétricos são compostos por materiais que utilizam partículas de carbono, grafite, entre outros, para absorver a radiação eletromagnética (SOETHE, 2009). Eles operam em uma faixa de frequência discreta e são conhecidos por sua eficácia em determinadas faixas de frequência (LIMA, 2007).

Por outro lado, os absorvedores magnéticos são formulados com a adição de partículas com características magnéticas, como as ferritas. Esses materiais interagem com o campo magnético da onda eletromagnética incidente, transformando parte da energia em calor (SOETHE, 2009). Eles são amplamente utilizados para a redução de falsos ecos produzidos por reflexões a radar e para a redução da seção transversal de radar (RCS) (LIMA, 2007).

Além disso, há uma variedade de materiais capazes de atenuar a energia da onda eletromagnética incidente além das ferritas, como negro de fumo, polímeros condutores e filmes finos. Esses materiais diferem em seus mecanismos internos de transformação de energia, mas todos têm a capacidade fundamental de transformar a energia da onda incidente em calor (SOETHE, 2009).

Recentemente um estudo dividiu as categorias de absorvedores de micro-ondas em casamento de impedância e absorvedores ressonantes. A primeira inclui absorvedores piramidais, carregamento cônico e camada de correspondência, enquanto a segunda abrange absorvedores Dallenbach, Telas Salisbury e absorvedores Jauman (SHARMA et al., 2024).

O autor divide os materiais absorvedores de microondas em sete classificações, sendo a primeira composta por materiais carbonáceos, que inclui negro de fumo, fibra de carbono, nanotubos de carbono e polímeros condutores (SHARMA et al., 2024).

A segunda classificação relaciona-se aos materiais magnéticos que incluem metais, ligas metálicas, ferritas de espinélio e hexaferritas. As classificações sucessoras referem-se aos materiais 2D, óxidos metálicos, carbonetos, sulfetos e fosfetos, materiais de alta entropia e nanomateriais (SHARMA et al., 2024).

2.1.3 Aplicação Geral

Os materiais absorvedores de radiação eletromagnética desempenham um papel crucial em diversas áreas, abrangendo tanto o setor militar quanto o civil (LIMA,

2007).

No âmbito civil, os MARE são empregados em uma ampla variedade de aplicações, encontrando aplicação em áreas como telecomunicações, eletrônicos, medicina e eletrodomésticos. Eles são essenciais no revestimento de componentes interno de aparelhos celulares, antenas de rádio-transmissão, marcapassos eletromagnéticos, e câmaras anecóicas de pesquisa e controles industriais. Além disso, desempenham um papel importante na blindagem eletromagnética de eletrodomésticos em geral, proporcionando proteção contra interferências indesejadas (SILVA, 2009).

LEAL et al., (2020) cita o avanço significativo na busca por materiais eficientes como absorvedores de radiação eletromagnética, especialmente na faixa de absorção de micro-ondas, utilizando-os em uma variedade de setores comerciais, incluindo telefones celulares, computadores e sistemas de redes sem fio.

No setor militar, os MARE são utilizados para reduzir a detecção por radar, tornando os alvos mais difíceis de serem identificados ou até mesmo invisíveis aos sistemas de radar (SILVA, 2009). São também utilizados como revestimento de câmaras anecóicas para ensaios eletromagnéticos, para blindagem de ambientes com fontes intensas de radiofrequência (RF) prejudiciais ao tecido humano e à fabricação de antenas de alto desempenho (CABRAL, 2005; CASTRO, 2007). Outros usos incluem o controle de interferência eletromagnética, na redução da seção reta radar (RCS) de veículos militares e artefatos, e na blindagem de fornos micro-ondas (CABRAL, 2005).

De acordo com LEAL et al., (2020) no contexto da redução da seção reta radar os MARE desempenham papel fundamental na camuflagem ou blindagem de superfícies altamente refletivas como superfícies metálicas, reduzindo não só o RCS, mas também eliminando problemas de interferência (EMI) e compatibilidade eletromagnética (EMC).

2.1.4 Aplicação Naval

Embarcações militares como a corveta israelense *stealth* da classe Eilat, utilizam recobrimentos absorvedores de micro-ondas em suas superestruturas para reduzir sua detecção por radar. Partes estratégicas de radares e superestruturas de plataformas navais são revestidas com MARE para minimizar reflexões múltiplas que podem interferir em seu funcionamento. As antenas de radar também podem ser revestidas com MARE para reduzir sua detecção e tornar as operações mais discretas (LIMA, 2007).

Outra aplicação importante dos MARE é em câmaras anecóicas, usadas para medidas de absorção em radiofrequência (RF). Essas câmaras empregam materiais absorvedores, como espumas de poliuretano impregnadas com negro de fumo, para minimizar reflexões em seu interior e garantir resultados precisos em experimentos de RF (LIMA, 2007).

2.2 FERRITAS

2.2.1 Definição e Obtenção

As ferritas são materiais cerâmicos magnéticos amplamente utilizados para o processamento de MARE devido às suas propriedades intrínsecas e microestrutura (SILVA, 2009). Apresenta maior estabilidade em comparação ao óxido de ferro, combinando propriedades magnéticas e isolantes (DIVAKARA; MAHESH, 2023).

Obtidas por síntese estequiométrica de misturas de óxidos metálicos em altas temperaturas, as ferritas contêm íons magnéticos arranjados que geram magnetização espontânea, mantendo ao mesmo tempo boas propriedades dielétricas (SILVA, 2009).

Essas misturas incluem óxido de ferro (Fe_2O_3) como componente principal, juntamente com outros óxidos na forma de pós ou com quantidades menores de elementos metálicos (CASTRO, 2007; DIVAKARA; MAHESH, 2023).

O processo de obtenção das ferritas envolve etapas como prensagem, conformação e sinterização (CASTRO, 2007).

2.2.2 Constituição

Esses materiais apresentam propriedades intrínsecas como permeabilidade, permissividade, saturação magnética e temperatura de cura, que influenciam diretamente em suas aplicações como MARE. Além disso, suas características microestruturais como tamanho de grãos e porosidade, desempenham um importante papel na estrutura dos domínios magnéticos e na mobilidade das paredes desses domínios (CASTRO, 2007).

A microestrutura das ferritas pode ser modificada por meio de técnicas de processamento como a preparação do pó, moagem e condições de sinterização, bem como pela introdução de dopantes. Essas modificações permitem ajustar as propriedades magnéticas das ferritas conforme as necessidades específicas para as diferentes aplicações deste material (CASTRO, 2007).

As ferritas são promissoras para absorção de radiação eletromagnética em frequências elevadas utilizando mecanismos específicos, além da sua capacidade magnética, com alta magnetização de saturação e amplo limite de Snoek, resultando em valores elevados de permeabilidade na faixa de GHz (LEAL et al., 2020).

Sany et al., (2023) cita a ferrita como sendo um material único de permeabilidade magnética e permissividade complexa comparáveis em uma faixa de frequência estreita, evidenciando sua importância de estudo até os dias atuais.

As perdas magnéticas estão relacionadas ao alinhamento e à rotação do spin de magnetização dentro dos domínios magnéticos das ferritas. Durante a interação com a onda eletromagnética, eventos simultâneos ocorrem na estrutura da ferrita, difi-

cultando a análise isolada das perdas dielétricas e magnéticas em função da frequência (CASTRO, 2007).

2.2.3 Aplicações

As ferritas encontram aplicação em uma variedade de dispositivos e equipamentos, desde eletrodomésticos, eletrônicos, ímãs permanentes, mídia de gravação magnética, aplicações de alta frequência e dispositivos de comunicação e em aplicações militares, como revestimento em aeronaves e tecnologia *stealth* (tecnologia furtiva) (AKHTAR et al., 2020; LIMA, 2007).

Uma patente (YU et al., 2023) chinesa do final de 2023 descreve um revestimento absorvente de ondas resistente às intempéries com baixa tensão interna e alta resistência à radiação de raios espaciais e erosão atômica de oxigênio, onde o enchimento do absorvedor de micro-ondas é uma ferrita com mistura de metal magnético. Neste documento, o autor ressalta a importância desse revestimento como MARE não só em sua ampla utilização, mas também como capaz de ser empregado na tecnologia *stealth*.

2.2.4 Ti e Cu como MARE

A eficácia do titânio e do cobre como MARE tem sido amplamente estudada por autores, destacando suas propriedades e aplicações em diferentes contextos.

O Titânio tem sido objeto de estudo devido à sua presença em absorvedores convencionais de radiação eletromagnética, desde os primeiros desenvolvimentos nesse campo como o absorvedor de um quarto de comprimento de onda feito de negro de fumo e dióxido de titânio patenteado em 1936 na Holanda, até estudos mais recentes que exploram filmes ultrafinos de titânio como absorvedores de micro-ondas (SILVA; FERREIRA, 2019; SOETHE, 2009).

Pesquisas mostram que filmes finos de titânio podem alcançar até 50% de absorção da radiação na faixa de 8 a 12 GHz, evidenciando a eficácia do elemento nesse contexto (PARUCKER et al., 2022).

Por sua vez, o cobre tem se destacado como um material dopante capaz de melhorar as propriedades de absorção de microondas de outros materiais. A dopagem com cobre pode aumentar a concentração de elétrons livres e a interface de polarização, beneficiando a perda de polarização e a perda de condução da interface (CAO et al., 2009; WANG et al., 2023).

Além disso, estudos mostram que o cobre tem sido utilizado de diversas formas na absorção de micro-ondas, seja através da utilização de escória de cobre, aumentando a capacidade de absorção de ondas eletromagnéticas ou por meio da interdifusão do cobre em estruturas de ferrita, favorecendo características importan-

tes para materiais absorvedores de radiação, como a redução da magnetização de saturação e da coercividade (LEAL et al., 2020; SUN et al., 2021).

2.2.5 Filmes Finos de Ferrita

2.2.5.1 Definição

Filmes finos de ferrita são camadas finas e flexíveis de material ferrimagnético, frequentemente utilizadas em dispositivos para diversas aplicações tecnológicas. Esses filmes apresentam vantagens significativas, proporcionando caminhos promissores para a utilização em dispositivos práticos, como tecnologias de lógica, memória e sensores. Um exemplo é o $Fe(NO_3)_4$, que exibe um comportamento de magnetorresistência gigante, influenciado pela transição de Verwey e cujas propriedades como filme fino são amplamente documentadas na literatura (CORREDOR et al., 2024).

A patente de Jian et al. (2023) apresenta um método para a preparação de filmes finos de ferrita com cobre e titânio. Esses filmes finos são usados em dispositivos eletrônicos para melhorar a eficiência e o desempenho em aplicações de micro-ondas, sendo uma contribuição significativa para o campo dos dispositivos de micro-ondas e comprovando a utilização de filmes finos de ferrita com deposição de cobre e titânio para aplicações de micro-ondas.

Essa patente representa um avanço técnico e uma oportunidade promissora para pesquisas e desenvolvimentos futuros no campo dos filmes finos de ferrita com cobre e titânio, assim como no presente estudo.

A patente de Sadovnikov, B. (2024) descreve um dispositivo lógico baseado em um sistema de guias de micro-ondas de ferrita utilizando filmes de ítrio-ferro, com capacidade de controlar o sinal nas antenas de saída utilizando o ângulo de deflexão do campo magnético externo em dispositivos baseados em filmes com ferro, embasando a importância dos filmes finos de ferrita, especialmente em aplicações relacionadas a micro-ondas.

A inclusão dessas informações destaca a importância e a atualidade do tema abordado, fornecendo uma base sólida para a relevância e aplicabilidade das pesquisas conduzidas no presente estudo.

2.2.5.2 Fabricação de Filmes Finos de Ferrita

Andriyanti et al. (2024) destaca a importância de uma técnica adequada para a fabricação de filmes finos de ferrita, uma vez que este age como um minimizador de problemas relacionados à contaminação.

Para fabricar um filme fino de ferrita, diversos métodos podem ser empregados. Isso inclui técnicas físicas, como pulverização catódica, deposição de laser pul-

sado e epitaxia por feixe molecular, bem como métodos químicos como deposição de vapor químico metal-orgânico, sol-gel e pirólise por spray (ANDRIYANTI et al., 2024).

Além disso, o *spin coating* tem se destacado como um método eficaz para a fabricação de filmes finos de ferrita. Nesse processo, o material é depositado em um substrato por meio de rotação, resultando em filmes homogêneos e de boa qualidade (PRIYA et al., 2024).

Estudos demonstraram a eficácia do *spin coating* na fabricação de filmes finos de ferrita. A variação da espessura da camada de solução, obtida por meio do *spin coating*, impacta diretamente no comportamento dos filmes finos de ferrita, evidenciando a importância desse método em diversas aplicações (PRIYA et al., 2024).

Um sistema de *spin coating* de filme fino patenteado pelo Instituto de Shanghai explica sobre as vantagens de utilizar tal método, uma vez que com a utilização do mesmo é possível controlar-se o fluxo de saída da solução de alimentação, tornando possível obter um filme fino com espessura uniforme (CHEN et al., 2019).

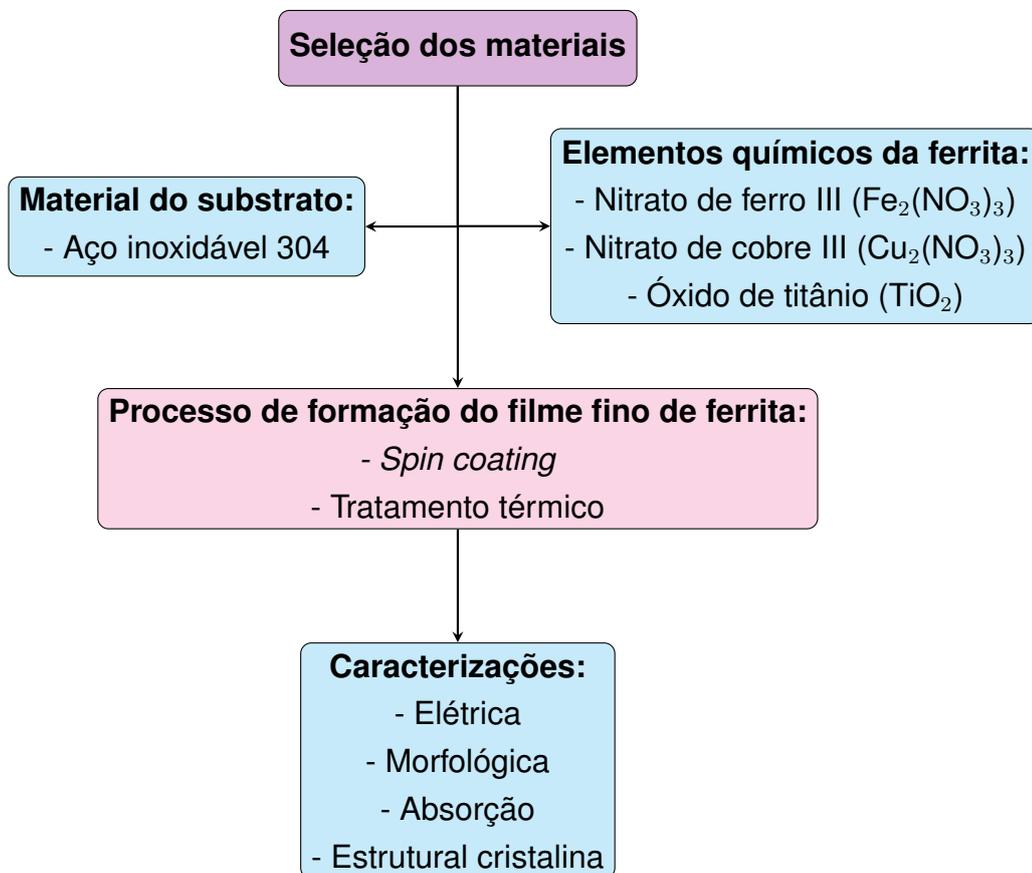
O processo de *spin coating* envolve a aplicação de uma solução de precursores sobre um substrato, que é então girado a alta velocidade. A força centrífuga espalha a solução uniformemente, formando um filme fino após a evaporação do solvente (HANAOR, 2011).

3 METODOLOGIA

Na sequência são apresentadas as principais etapas de desenvolvimento do presente trabalho, incluindo os processos para obtenção e caracterização do material.

Abaixo pode-se observar um fluxograma que sintetiza tais etapas, descritas na sequência deste documento.

Fluxograma 1 - Desenvolvimento do projeto de pesquisa



Fonte: Autoria Própria (2024).

3.1 PREPARAÇÃO DOS FILMES FINOS

Os compostos químicos utilizados para a realização dos filmes finos foram o nitrato de ferro III, como agente precursor da ferrita e para melhorar as propriedades absorvedoras de radiação, foram adicionado nitrato de cobre III e óxido de titânio. As matérias-primas nitrato de cobre, nitrato de ferro III e óxido de titânio foram fornecidas pelo Centro Universitário das Faculdades Associadas de Ensino (UNIFAE).

A pureza dos três componentes utilizados para a formação da ferrita é de 99%, conforme especificação dos fornecedores nos rótulos dos elementos químicos. Os materiais necessários para a aplicação da técnica *spin coating* pelo Laboratório de Tratamento de Superfície (LATS), do Centro Tecnológico de Joinville (CTJ), da Universidade Federal de Santa (UFSC).

Foram realizadas três concentrações diferentes para as composições de ferrita com cobre e titânio (Cu-Ti) e a concentração total em cada composição seguiu o padrão de três gramas. As medidas de nitrato de cobre e óxido de titânio foram mantidas iguais nas três composições, variando apenas a quantidade de nitrato de ferro III. A fim de analisar a ferrita pura, foi obtido um filme contendo apenas nitrato de ferro III. As composições das amostras obtidas no presente estudo são apresentadas na Tabela 1.

A Tabela 1 apresenta as composições 1, 2 e 3 com diferentes composições de ferrita com Cu-Ti, as amostras 4 e 6 tratam-se de uma ferrita inteiramente de cobre, a amostra 5 mostra apenas o filme fino de nitrato de cobre, a composição 7 é relativa à ferrita pura, sem acréscimo dos outros componentes, a amostra 8 se trata apenas do substrato de aço inoxidável, sem deposição de filme fino.

A amostra 9 se trata da amostra de óxido de titânio puro em cima do substrato. As composições de 10 a 12 referem-se às amostras de filme fino de ferrita com titânio, em diferentes concentrações.

Para a confecção dos filmes finos de ferrita com cobre e titânio foi necessária a preparação dos substratos de aço inoxidável 304 por meio de polimento e higienização. As amostras então, foram preparadas nas concentrações citadas na Tabela 1 e para a transformação em filme fino, foram submetidas à máquina de *spin coating*, que, girando à velocidade de 1950 RPM, possibilita o espalhamento uniforme do filme ao longo do substrato. E para que esses componentes atingissem o estado adequado de ferrita, o filme fino foi sinterizado em uma mufla sob a temperatura de 1200 °C sem realizar o controle da atmosfera.

3.2 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Primeiramente foi necessário obter um substrato para a deposição do filme, selecionado em função do seu alto ponto de fusão para, quando sinterizado, não reagisse com os componentes do filme. O material escolhido como substrato foi de aço inoxidável 304.

A geometria circular foi selecionada por se adequar a utilização do equipamento *spin coating* e favorecer uma melhor distribuição do filme de ferrita, já que a uniformidade do filme pode afetar a absorção de radiação eletromagnética devido às propriedades de ressonância e ao modo de propagação das ondas eletromagnéticas (ULLOA et al., 2019).

Tabela 1 – Apresentação das diferentes concentrações dos materiais empregados nos filmes.

Amostra	Massa do substrato (g)	TiO ₂ (g)	Cu(NO ₃) ₂ (g)	Fe(NO ₃) ₃ (g)	Massa após Sinterização (g)
1	37,52	0,4 13,3%	0,4 13,3%	2,2 73,3%	37,54
2	38,52	0,65 21,6%	0,65 21,6%	1,7 56,7%	38,54
3	38,31	0,85 28,3%	0,85 28,3%	1,3 43,3%	38,22
4	38,40	0	1,7 56,7%	1,3 43,3%	38,44
5	38,26	0 0	3 100%	0	38,28
6	38,35	0	1,3 43,3%	1,7 56,7%	38,36
7	38,48	0	0	3 100%	38,45
8	38,25	aço inoxidável 304 puro, sem filme			38,26
9	38,53	3 100%	0	0	38,55
10	37,64	0,8 26,7%	0	2,2 73,3%	37,67
11	37,93	1,3 43,3%	0	1,7 56,7%	37,96
12	38,47	1,7 56,7%	0	1,3 43,3%	38,49

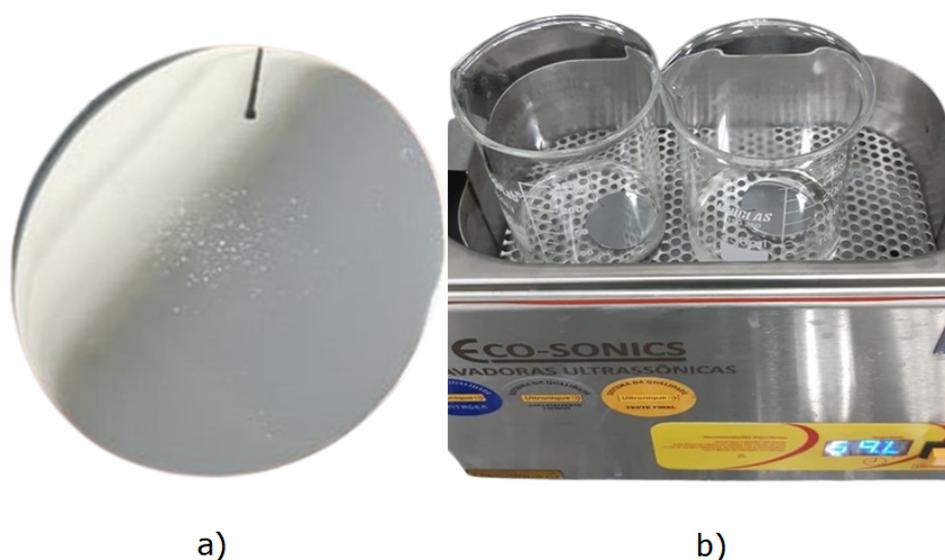
Fonte: Autoria própria (2024).

O substrato foi polido utilizando lixas de 200 a 1200 grãos e em seguida polido com alumina de 1 μm . Esse processo de acabamento levou à obtenção de uma superfície lisa, livre de contaminantes e com rugosidade controlada garantindo a qualidade do filme com uma adesão adequada e a minimização de efeitos indesejados que poderiam afetar as propriedades do filme e a interação com a radiação eletromagnética (CHENG et al., 2023).

O substrato foi limpo com ultrassom para garantir a limpeza e remoção de partículas e contaminantes da superfície e de áreas de difícil acesso, antes da aplicação do filme, facilitando a aderência e qualidade do revestimento.

A Figura 1 demonstra um dos substratos após passar pelo processo de polimento e sendo descontaminados na lavadora ultrassônica.

Figura 1 – Imagem ilustrativa: a) substrato de aço inoxidável 304 após processo de polimento e b) amostras sendo descontaminadas na lavadora ultrassônica.



Fonte: Autoria Própria (2024).

3.3 ETAPA DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

A preparação das amostras iniciou com a mistura dos três componentes nas concentrações citadas na Tabela 1, obtendo-se 3 gramas para todas as misturas.

O óxido de titânio foi inserido como pó, o nitrato de ferro III e o nitrato de cobre na forma líquida, facilitando a interação entre as partículas e posterior formação da ferrita.

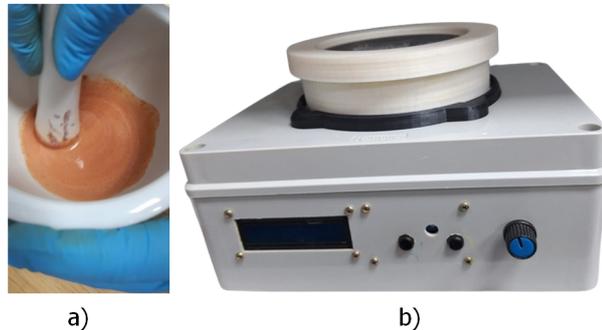
Foi misturado ao conjunto 0,9 g de polietilenoglicol para controlar a viscosidade, melhorar a molhabilidade, reduzir as tensões superficiais e controlar a evaporação, contribuindo para a formação de uma camada fina e uniforme do filme de ferrita durante o processo de *spin coating*.

Foram adicionados 1,5 mL de água deionizada para promover a dissolução e ajuste da concentração dos componentes e, garantindo a pureza da solução. Por fim, fez-se a adição de 100 μ L de acetilacetona para dissolver e estabilizar os componentes do material depositado.

A solução resultante foi passada pelo processo de maceração por aproximadamente 1 hora. Em seguida adicionou-se 50 μ L de Triton X-100 para solubilização e dispersão dos componentes da amostra, facilitando a extração e a análise posterior.

A Figura 2 evidencia o processo de moagem sendo executado para uniformização dos grãos e redução máxima das partículas e uma imagem ilustrativa da máquina de *spin coating* utilizada para deposição dos filmes finos, no LATS.

Figura 2 – Imagem ilustrativa do a) processo de moagem de uma das amostras antes do processo de deposição e b) imagem ilustrativa da máquina de *spin coating*.



Fonte: Autoria Própria (2024).

O substrato foi inserido no centro do equipamento de *spin coating* e uma quantidade mínima de solução foi acrescentada na superfície polida, apenas o suficiente para cobrir finamente toda a superfície do substrato. A velocidade de rotação utilizada no equipamento foi de 1950 RPM durante 20 segundos para a obtenção dos filmes finos.

3.4 SINTERIZAÇÃO DOS FILMES FINOS

Após a preparação dos filmes finos, as amostras passaram pelo processo de secagem, realizado à temperatura ambiente por 15 horas. Este processo foi realizado para evitar fissuras ou imperfeições no filme, permitindo que o mesmo secasse completamente (DAS et al., 2015).

Após a secagem, os filmes finos foram submetidos a um processo de calcinação. Para promover as devidas reações químicas utilizou-se uma temperatura de 500°C por 2 horas com uma taxa de aquecimento de 15° C/min, garantindo assim que o filme estivesse totalmente seco e sem nenhuma umidade, pronto para o devido processo de sinterização (DAS et al., 2015).

Após a calcinação, os filmes finos passaram pelo processo de sinterização a 1200°C durante 3 horas a uma taxa de aquecimento de 25°C/min na mufla do Laboratório de Materiais (LEMAT) da UFSC, possibilitando a formação da fase de ferrita e permitindo assim que o filme fino de ferrita com Cu-Ti fosse obtido (DAS et al., 2015).

3.5 CARACTERIZAÇÃO

Na sequência estão descritas as técnicas de caracterização utilizadas para a análise dos filmes finos obtidos no presente trabalho.

3.5.1 Medidas Eléctricas

Para as propriedades condutivas e de resistividade eléctrica das ferritas foram utilizadas medições de condutividade eléctrica empregando a técnica de duas pontas que proporcionou insights sobre a capacidade de condução eléctrica das amostras (PARKER; HUNSINGER, 1961).

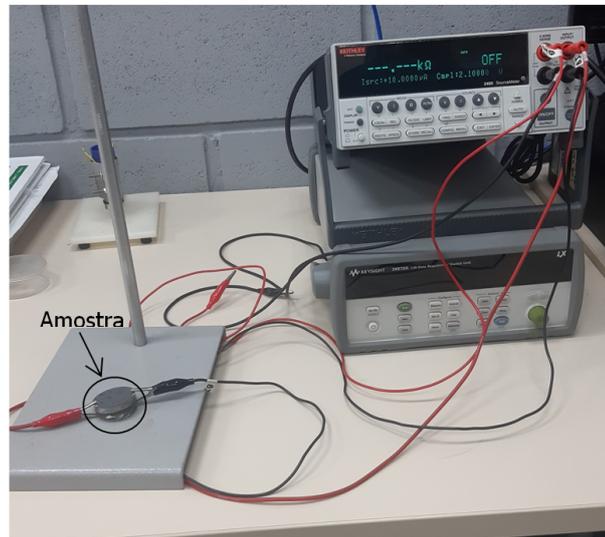
A análise das propriedades eléctricas das amostras foram obtidas no LATS. Um medidor de resistência de 2 pontas juntamente com uma fonte de tensão Keithley foi utilizado para determinar as propriedades eléctricas dos filmes finos de ferrita. Uma corrente constante de 10.000 miliampere (mA) foi aplicada de forma a obter o valor da resistência de cada filme fino de ferrita.

Os fios foram conectados diretamente à amostra para medir a corrente. Essa abordagem permitiu uma caracterização confiável das propriedades eléctricas dos filmes finos em diferentes substratos.

Foram realizadas medidas eléctricas em todas as amostras.

A Figura apresenta uma das amostras na posição para a realização da medida eléctrica conectada aos fios de tensão para a obtenção da corrente nos pontos de -10 V até 10 V.

Figura 3 – Figura ilustrativa do medidor de resistência de 2 pontas e da fonte de tensão Keithley durante as medidas das propriedades eléctricas do filme fino de ferrita.



Fonte: Autoria Própria (2024).

3.5.2 Microscopia Óptica

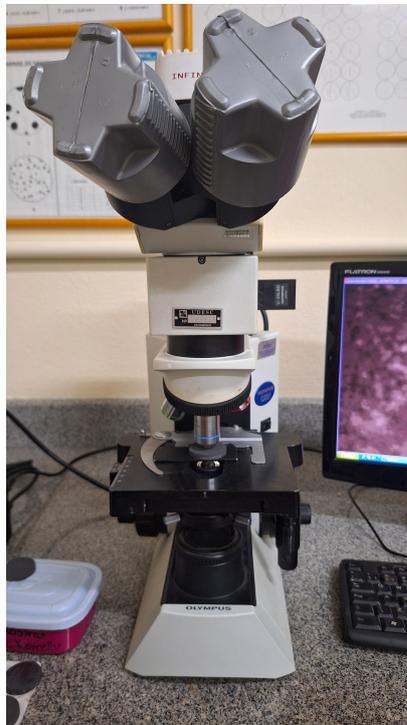
A fim de classificar o filme fino gerado a partir da técnica *spin coating* empregou-se as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia óptica (MO) que proporcionou informações sobre a morfologia superficial da ferrita em dife-

rentes proporções, demonstrando as variações morfológicas decorrentes da composição de cobre e titânio.

Análises de microscopia óptica foram realizadas utilizando um microscópio óptico modelo OLYMPUS UTV0.5XC-3 do Laboratório de Metalografia e Microscopia Óptica da Universidade Estadual de Santa Catarina (UDESC) em Joinville (4) a fim de observar as características superficiais e de continuidade revestimentos obtidos.

As análises contaram com um aumento de 400X para permitir uma visualização global do filme fino de ferrita. A ampliação proporcionou uma análise de detalhes da superfície, além de ser possível analisar a morfologia superficial e possíveis defeitos como arranhões ou fissuras e textura do material.

Figura 4 – Microscópio Óptico utilizado para análise visual dos filmes finos de ferrita.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Para analisar as estruturas microscópicas e nanoestruturas com alta resolução, fazendo uma análise detalhada de topografia e características de nanoescala com uma resolução muito alta, permitindo visualização de detalhes na escala nanométrica, foi utilizado também para analisar a morfologia, um microscópio eletrônico de varredura.

3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

De forma a realizar uma análise superficial mais detalhada dos revestimentos obtidos, utilizou-se um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) modelo JEOL JSM-

6390LV no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica da Universidade Federal de Santa Catarina, Campus Florianópolis (5).

O equipamento possui filamento de tungstênio, voltagem de aceleração de 0.5 Kv a 30 kV e resolução de 3 nm a alta tensão e 4 nm a baixa tensão. As amostras, com 3,5 cm de diâmetro foram analisadas com ampliações de 500x, 1000x, 5000x e 10000x para avaliar sua morfologia.

A alta resolução do MEV permitiu observar a dispersão e a uniformidade dos materiais nos filmes, fornecendo detalhes sobre a estrutura superficial e possíveis aglomerados.

Figura 5 – Imagem ilustrativa do microscópio eletrônico de varredura da UFSC- Florianópolis



Fonte: lcme.ufsc.br (2024).

3.5.4 Difratometria de Raios-X

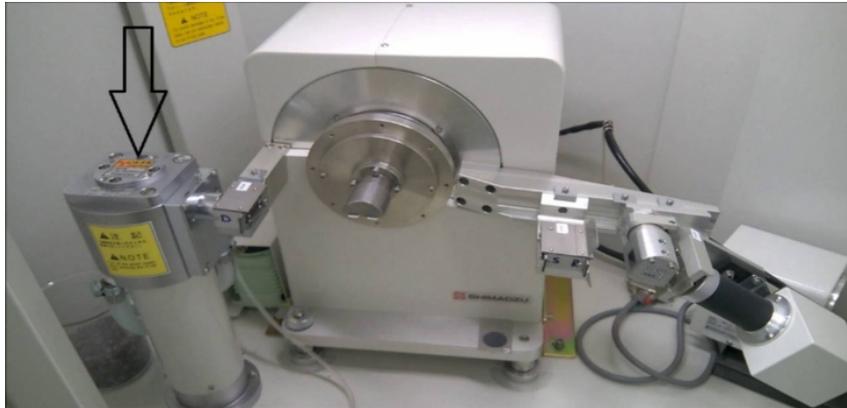
A análise de DRX permite identificar quimicamente os compostos existentes nos filmes finos. No presente estudo, análises de DRX foram realizadas com o intuito de permitir caracterizar e quantificar os compostos presentes em cada amostra. Além disso, permitir uma correlação da influência de cada um dos compostos com as propriedades de absorção apresentadas pelos filmes finos.

Os gráficos resultantes da análise mostram os padrões de difração obtidos para cada amostra, permitindo a análise das fases cristalinas presentes. Cada pico de difração corresponde a um plano cristalino específico e a análise dessas posições permite identificar a composição e estrutura dos filmes.

As medidas de DRX foram realizadas utilizando o equipamento da Universidade do Estado de Santa Catarina (UDESC), modelo 6000, SHIMADZU.

A Figura 6 apresenta uma imagem do difratômetro de raios-x localizado na UDESC no campus de Joinville.

Figura 6 – Imagem ilustrativa do difratômetro de Raios-X da UDESC-Joinville



Fonte: www.udesc.br (2024).

3.5.5 Guia de Ondas

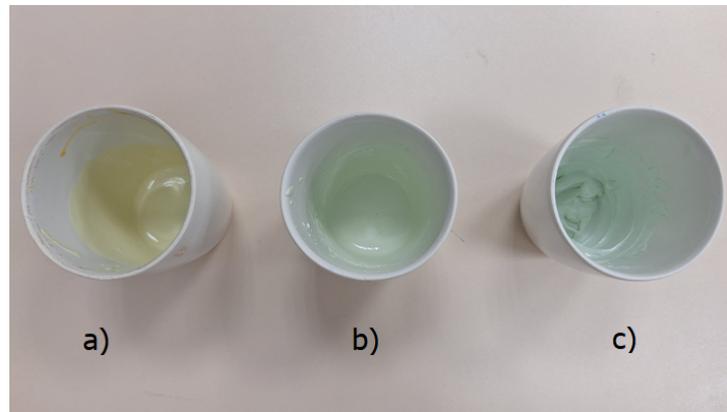
Foram realizados experimentos utilizando um guia de ondas na faixa de frequência das bandas K e KA. As amostras de ferrita em diferentes proporções foram expostas às ondas eletromagnéticas e suas taxas de absorção foram registradas, visando a identificação das proporções de composição que apresentam o desempenho pretendido em termos de absorção.

A proposta inicial do estudo baseava-se na investigação do material quanto a sua propriedade absorvedora na faixa de frequência de micro-ondas (banda X). Entretanto, por questões práticas e de acoplamento no guia de ondas, não foi possível realizar a medida diretamente sobre o filme. Desta forma, o material foi analisado na forma de pó sinterizado, porém não adicionado ao substrato de aço.

Portanto, foram preparadas misturas dos elementos químicos em suas concentrações das amostras 1, 2 e 3, conforme Tabela 1, visto que essas eram as concentrações chaves do trabalho, uma vez que o intuito era analisar o comportamento dos três elementos em conjunto e as demais amostras serviram como fonte de comparação e base para as análises.

A Figura 7 apresenta as amostras em suas 3 concentrações diferentes (composição 1 – 3 da Tabela 1), misturadas nos cadinhos e prontas para serem sinterizadas.

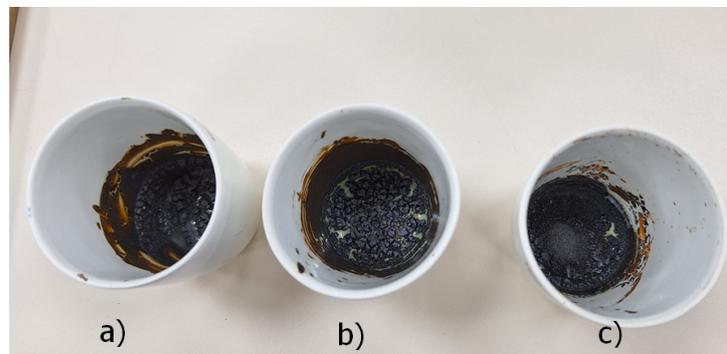
Figura 7 – Imagem ilustrativa das amostras que serão utilizadas no guia de ondas, após passarem pelo processo de mistura nas concentrações a) Amostra 1, b) Amostra 2 c). Amostra 3.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Estas misturas foram colocadas em cadinhos e sinterizadas, seguindo o mesmo procedimento citado para a formação dos filmes finos de ferrita, como pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Imagem ilustrativa das amostras que foram utilizadas no guia de ondas, após serem sinterizadas, sendo a) Amostra 1 b) Amostra 2 c) Amostra 3



Fonte: Autoria Própria (2024).

Após a sinterização, o pó resultante foi raspado e moído, misturado com silicose na proporção 6:4 e moldados para adquirirem exatamente o tamanho do retângulo necessário para a análise nas bandas K (18-26.5 GHz) e Ka (26.5-40 GHz), cobrindo as frequências de interesse para aplicações em comunicações e sistemas de radar (CADENCE, 2024).

A quantidade de material disponível não permitiu realizar as medidas na banda X, a tempo de serem apresentadas no presente documento.

Para determinar a capacidade de absorção do composto de ferrita com cobre e titânio, foi utilizada a técnica de medição da quantidade de sinal absorvido por meio do método de Refletividade. Esse processo foi conduzido com o auxílio de um guia

de ondas operando nas Bandas K e Ka, acoplado a um analisador de redes vetoriais (VNA - Vector Network Analyzer), modelo N523A da Agilent Technologies, localizado no Instituto Nacional de Pesquisa Espacial (INPE).

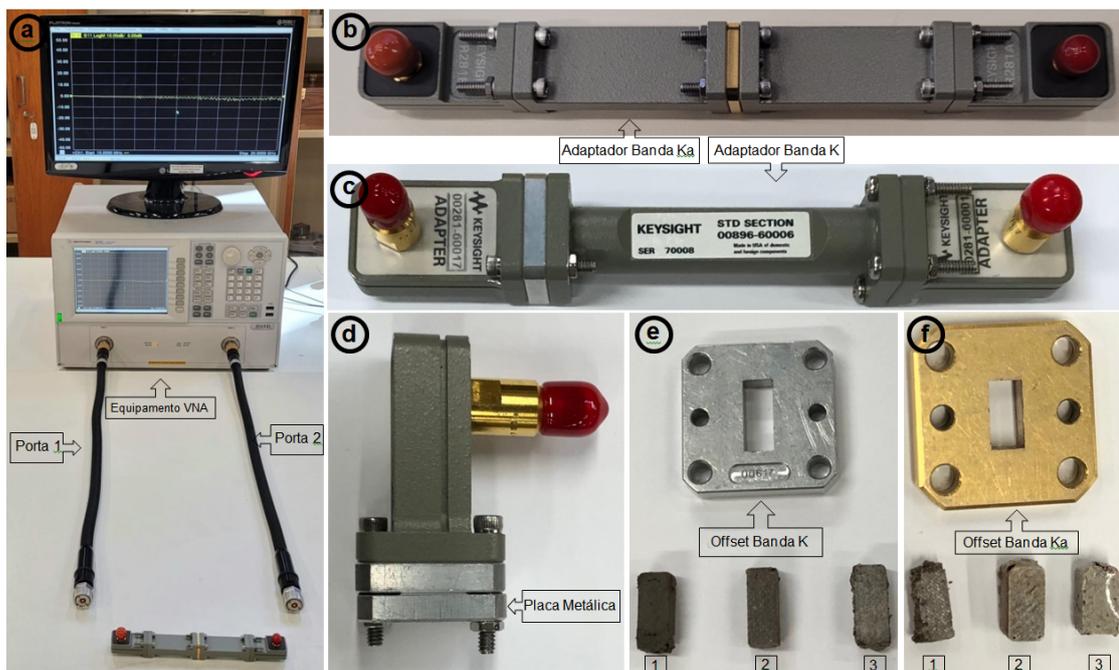
Para as medições de refletividade foram utilizados acessórios específicos para assegurar a precisão e confiabilidade dos resultados obtidos. A placa metálica exposta na Figura 12 auxilia no processo de calibração do sistema, servindo como padrão para determinar a refletividade zero. Essa placa garante que as medições sejam comparáveis e que qualquer absorção detectada seja atribuída exclusivamente ao material em teste, minimizando variações no sistema.

O guia de ondas direciona a onda eletromagnética gerada pelo Analisador de Redes Vetoriais (VNA) para o material sob análise, possibilitando a medição da refletividade em frequências específicas de interesse.

Para ajustar a posição da onda dentro do guia de ondas, utilizou-se um offset que é exposto na Figura 9 para assegurar que a onda alcance o material de teste de forma uniforme, garantindo resultados precisos.

Os acessórios de acoplamento foram empregados para assegurar uma conexão firme entre o guia de ondas, o VNA e o material de teste, minimizando perdas de sinal e assegurando que as medições fossem realizadas com a menor interferência possível.

Figura 9 – Imagem Ilustrativa do guia de ondas utilizado para caracterização do material em estudo contendo a) o equipamento VNA, as portas 1 e 2, b) o adaptador da banda Ka, c) adaptador da banda K, d) a placa metálica, e) o offset da banda K e as amostras conforme o item 1, 2 e 3.



Fonte: Autoria Própria (2024).

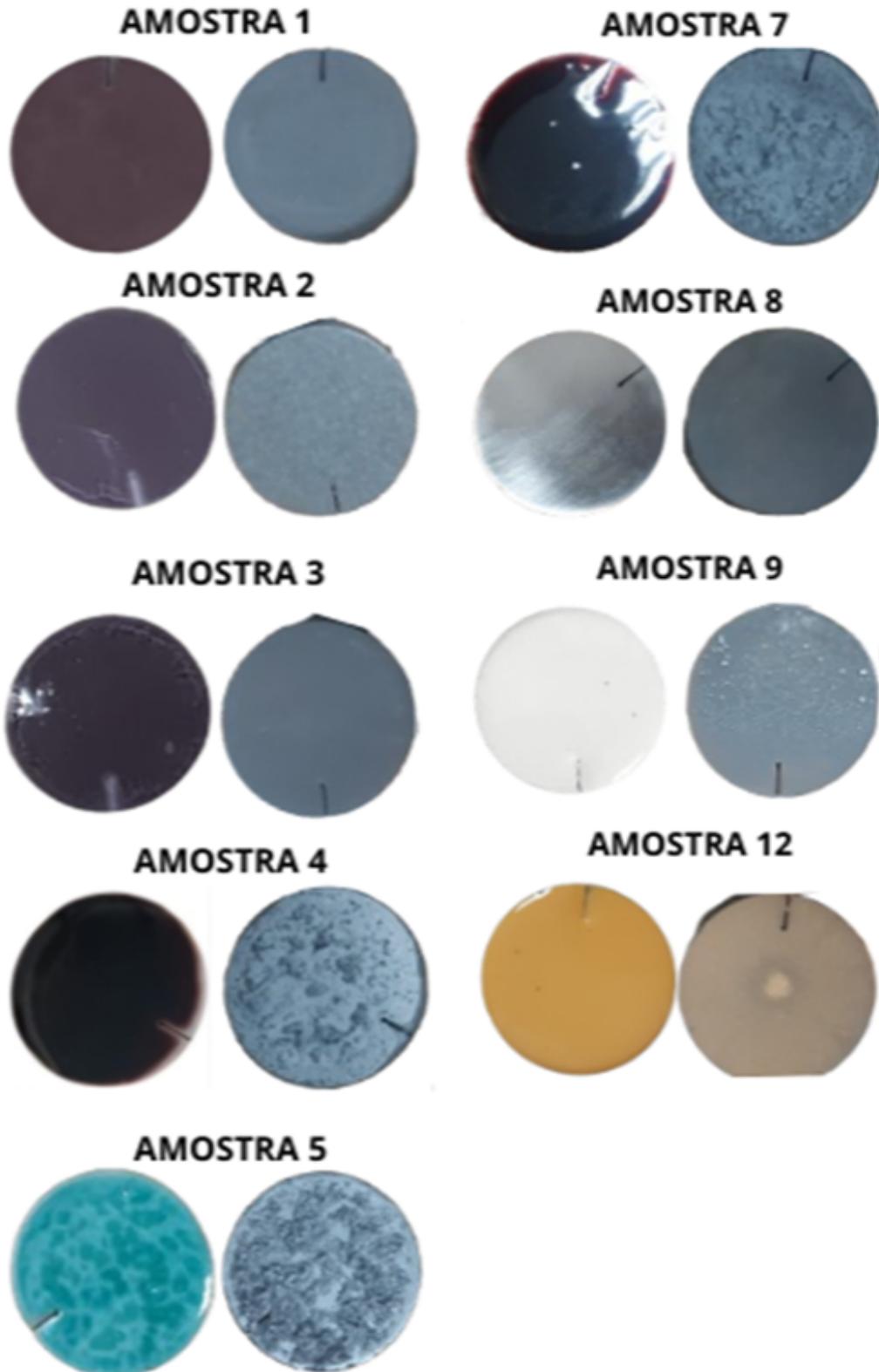
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa seção são apresentados os resultados obtidos no presente estudo.

4.1 FILMES FINOS

Na Figura 10 são apresentados os filmes finos depositados em cima dos substratos antes do processo de sinterização ao lado esquerdo da figura e após a sinterização ao lado direito da figura, sendo evidenciados os diferentes filmes sem a inclusão de filmes que tiveram a aparência muito semelhante.

Figura 10 – Imagem ilustrativa das amostras de filmes finos de ferrita das diferentes composições em estudo evidenciando a superfície do substrato antes e após a sinterização das amostras 1-5, 7-9 e 12.



Fonte: Autoria Própria (2024).

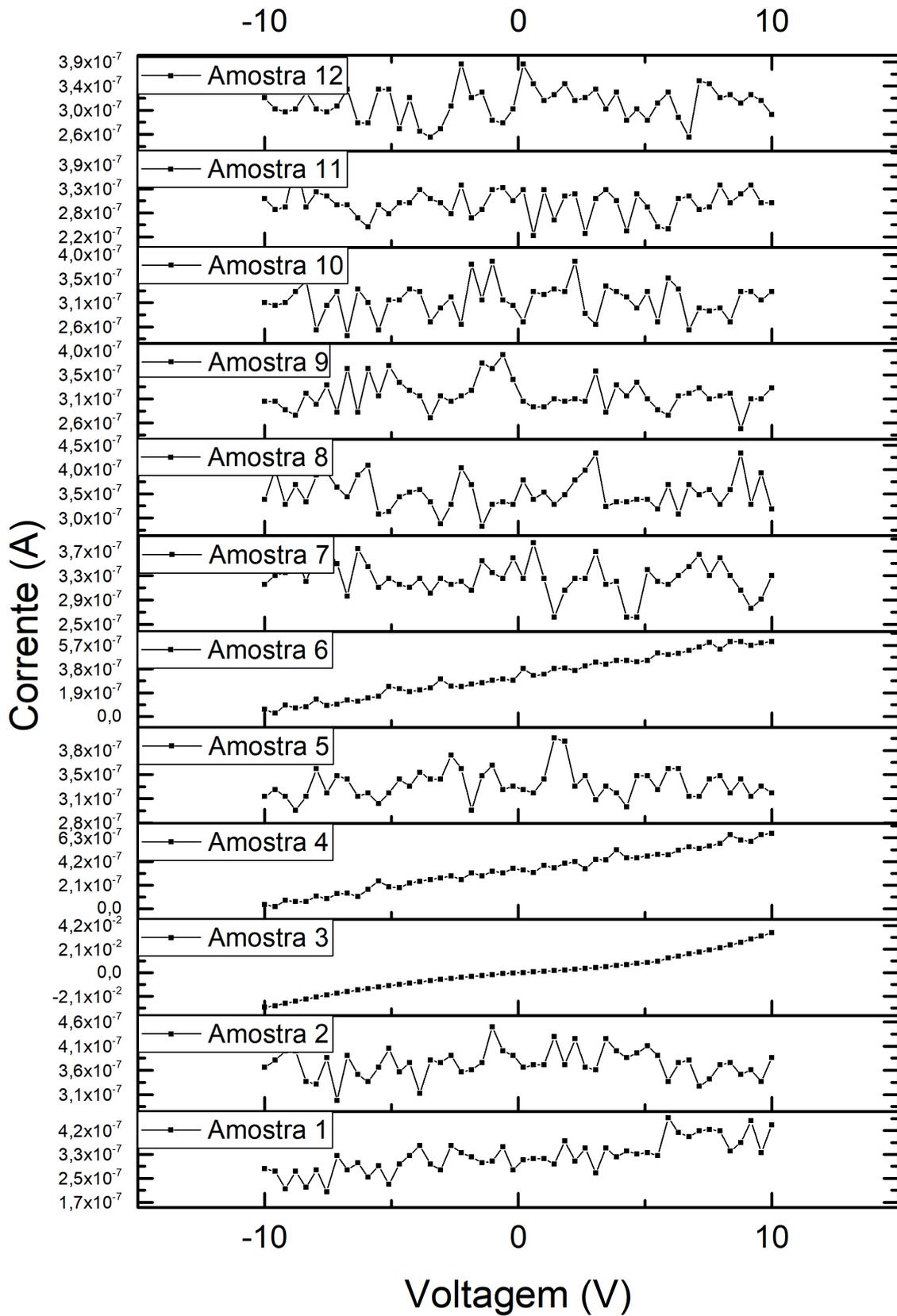
4.2 MEDIDAS ELÉTRICAS

São apresentados os dados de resistividade das doze amostras de filmes finos de ferrita com cobre e titânio. A resistividade elétrica é um parâmetro de avaliação acerca da eficiência de materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE), pois influencia diretamente na capacidade do material em dissipar energia eletromagnética sob a forma de calor (CHANDRA, et al., 2021).

Os gráficos a seguir mostram as curvas de tensão versus corrente (V-I) obtidas para cada amostra, permitindo a análise das propriedades elétricas dos filmes finos. Cada gráfico representa uma medição específica, onde a inclinação da curva V-I é utilizada para calcular a resistência elétrica do material.

A figura 11 apresenta o comportamento V-I das diferentes composições.

Figura 11 – Gráficos do comportamento V-I para as diferentes composições estudadas.



Utilizando um equipamento de resistividade de 2 pontas, foram aplicadas tensões variando de -10 a 10 volts, resultando em correntes na faixa de 2×10^{-7} a 4×10^{-7} amperes para a maioria das amostras. Este intervalo indica uma resistência elétrica significativa, típica de materiais dielétricos que são frequentemente utilizados como absorvedores de radiação eletromagnética.

Um dos achados mais notáveis foi observado no resultado da amostra 3. Neste caso, as correntes medidas variaram entre -0,04 e 0,04 Amperes, o que representa uma resposta elétrica substancialmente diferente das outras amostras testadas.

A curva de corrente associada a esta composição mostra um comportamento simétrico em relação à tensão aplicada, passando próximo de zero e aumentando conforme a tensão é aumentada, e diminuindo à medida que a tensão é reduzida, sugerindo uma interação complexa entre o filme fino e o substrato de aço inoxidável 304, onde a tensão aplicada entra no filme, é influenciada pelo substrato e retorna ao filme, onde fatores como a interface filme-substrato desempenham um papel significativo na resistência total, possivelmente devido a efeitos capacitivos ou de interação elétrica entre as camadas (ZHANG; et al., 2007).

Já as medidas elétricas obtidas para todas as outras concentrações dos filmes finos obtiveram seus resultados em concordância com a Lei de Ohm indicando que para a maioria das amostras, a variação da corrente com a tensão segue um padrão previsível de acordo com a resistência elétrica do material (LI; et al., 2022).

A Tabela 2 apresenta os valores de resistência obtidos para cada filme fino depositado no substrato. Os valores de resistência foram obtidos no equipamento de medida de resistividade de 2 pontas, onde uma tensão variável de -10 V a +10 V foi aplicada às duas extremidades do dispositivo. A corrente resultante foi medida e utilizada para calcular a resistência, seguindo a Lei de Ohm.

Ao comparar as diferentes relações corrente versus tensão que resultaram em diferentes valores de resistência, é importante ressaltar que estas variações são diretamente proporcionais às resistividades dos filmes finos. Como a geometria dos filmes é a mesma em todos os casos, não é necessário calcular a resistividade de cada filme separadamente. Em vez disso, as variações nas resistências refletem diretamente as diferenças nas resistividades dos materiais utilizados.

Tabela 2 – Valores de resistência elétrica apresentados para as diferentes composições dos filmes finos.

Concentração	Resistência (k Ω)
Amostra 1	1.31×10^5
Amostra 2	3.35×10^6
Amostra 3	2.5×10^{-1}
Amostra 4	3.32×10^4
Amostra 5	2.56×10^6
Amostra 6	3.48×10^4
Amostra 7	9.25×10^5
Amostra 8	5.59×10^6
Amostra 9	2.81×10^6
Amostra 10	4.03×10^6
Amostra 11	4.63×10^6
Amostra 12	1.57×10^6

Fonte: Autoria própria (2024).

O resultado de resistência do Aço inoxidável 304 puro sem filme foi calculado a resistividade uma vez que se conhecia a geometria da peça. O valor de resistividade foi de $0.73 \times 10^6 \Omega \cdot m$, que corresponde ao valor da resistividade da literatura, apontada por Metals Handbook (ASM INTERNATIONAL, 1990).

Os filmes finos que tiveram como resultado altas resistências, como as composições ricas em TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$, que se mostram mais eficazes em armazenar e dissipar energia eletromagnética como calor, sendo úteis para aplicações onde a absorção de energia é avaliada (WANG, et. Al., 2023).

Já os filmes finos que tiveram como resultado baixas resistências, como as misturas ricas em $Cu(NO_3)_2$, podem ser mais eficazes em conduzir correntes induzidas por campos eletromagnéticos, podendo ser usados em aplicações onde a rápida dissipação de energia é desejada (SUHANG, 2023).

As misturas dos três componentes mostram uma variedade de resistências, indicando que a combinação e proporção dos componentes pode ser ajustada para otimizar o desempenho do material conforme as necessidades específicas da aplicação (GUO, et. al., 2007).

Entre todas as composições, a amostra 3 apresentou uma resistência mais baixa, da ordem de $0,25 \text{ k}\Omega$. Esta diferença em relação às outras amostras pode ser explicada por diversas razões inerentes às propriedades dos materiais e suas interações no filme fino de ferrita.

Cada material possui características próprias de condução elétrica e a combinação específica da amostra 3 apresenta um comportamento diferente das outras misturas. O TiO_2 é um semicondutor, enquanto o $Cu(NO_3)_2$ e o $Fe(NO_3)_3$ possuem propriedades condutoras que quando combinadas, podem formar caminhos de condução eficientes. A proporção equilibrada entre $Cu(NO_3)_2$ e TiO_2 , com um pouco mais

de $Fe(NO_3)_3$, pode ter atingido um balanceamento ótimo que minimiza a resistência elétrica (EL-KORASHY, et. al., 2014).

Além disso, a microestrutura do material desempenha um papel significativo na determinação da resistência elétrica. A composição específica pode ter resultado em uma distribuição de partículas menores e bem distribuídas, facilitando a condução elétrica. A presença de defeitos ou desordem na estrutura cristalina também pode influenciar a resistência; neste caso, a mistura pode ter menos defeitos ou uma distribuição de defeitos que favorece a condução (CALLISTER, 2012).

Outro fator importante a considerar são os efeitos sinérgicos que ocorrem quando diferentes materiais são combinados. A interação entre $Cu(NO_3)_2$, TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ pode resultar em propriedades elétricas que não são previsíveis a partir das propriedades individuais de cada componente. Esta interação pode ser responsável pela resistência elétrica evidentemente mais baixa observada.

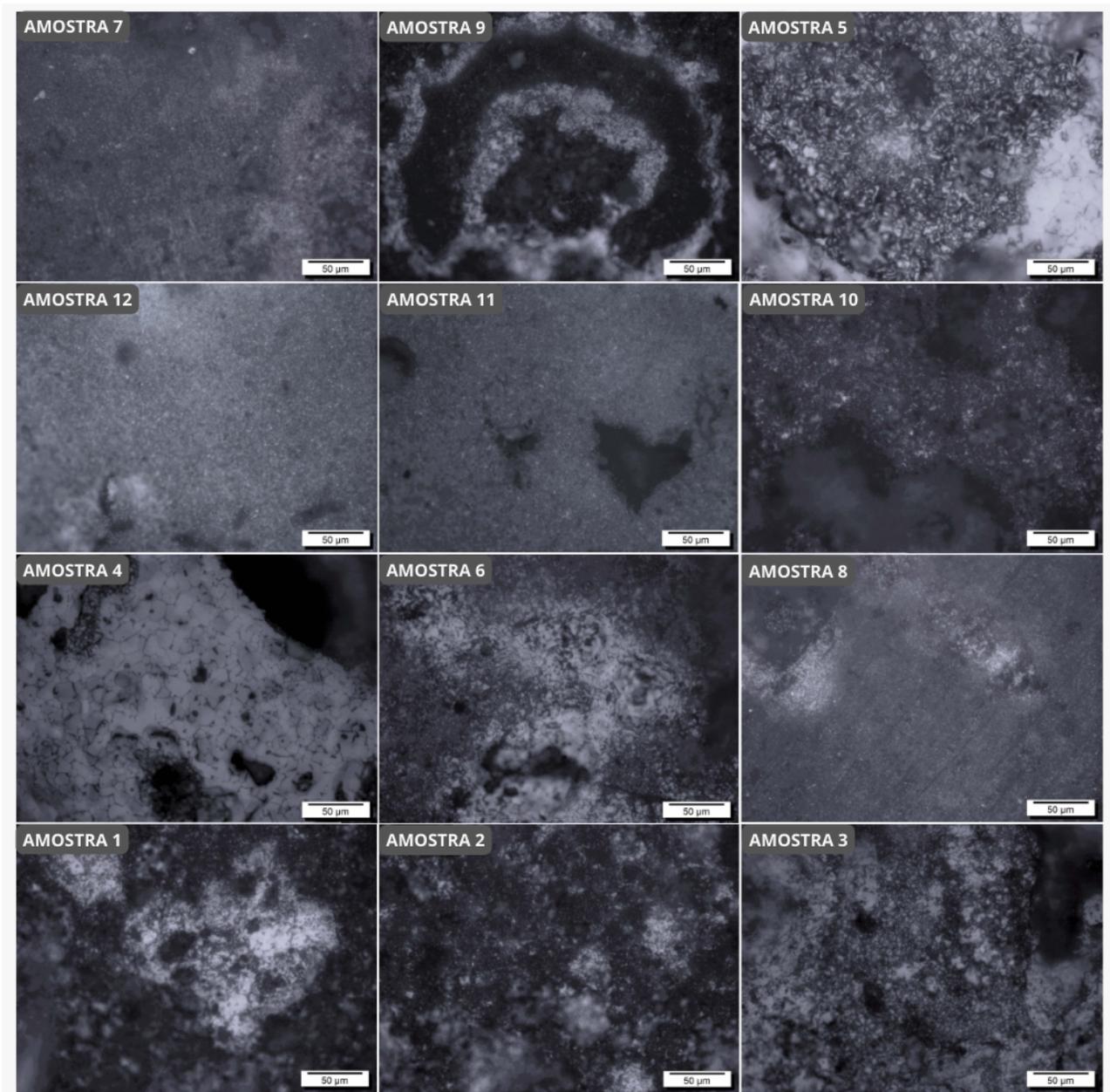
Comparando com outras composições, as amostras com proporções diferentes de TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ geralmente apresentaram resistências mais altas. Por exemplo, a amostra 12 teve uma resistência de 1.57×10^6 k Ω , enquanto a amostra 9 apresentou uma resistência de 2.81×10^6 k Ω . Essas altas resistências indicam que, embora TiO_2 contribui para a resistência, sua combinação com $Fe(NO_3)_3$ pode aumentar ainda mais esta propriedade (MATHEWS, 2009).

As amostras que incluem $Cu(NO_3)_2$ geralmente apresentam resistências mais baixas, como o resultado da amostra 6 que apresentou uma resistência de 3.48×10^4 k Ω . No entanto, nenhuma delas se aproxima da resistência extremamente baixa de 0,25 k Ω observada na mistura de $Cu(NO_3)_2$, TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$.

4.3 MICROSCOPIA ÓPTICA

Nesta seção, serão apresentadas as imagens obtidas a partir da microscopia óptica das doze amostras estudadas. A análise por microscopia óptica permite a avaliação da morfologia e estrutura superficial das amostras, sendo importante, pois a característica intrínseca/morfológica dos filmes influencia diretamente na sua capacidade de absorção e dissipação de energia eletromagnética (LAMBERT, 2011). A Figura 12 apresenta os resultados da análise de microscopia óptica das amostras estudadas após passarem pelo processo de sinterização com um aumento de 400x.

Figura 12 – Microscopia óptica das amostras estudadas, com ampliação de 400x.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Os resultados obtidos através da análise de microscopia óptica revelaram informações sobre as propriedades estruturais dos filmes finos de óxido de titânio e suas misturas com outros elementos.

A amostra 9 apresentou uma coloração mais escura, o que é característico de materiais opacos como o óxido de titânio. No entanto, o aspecto mais intrigante foi a presença de linhas circulares claras no centro da amostra. Essas linhas sugerem uma concentração diferenciada de material antes da sinterização, conforme havia sido observado na amostra antes de ser colocada na mufla.

Durante o processo de aquecimento, é esperado que ocorram mudanças na

estrutura e na distribuição dos elementos nos filmes finos. No caso do TiO_2 , a concentração diferenciada pode ser explicada pela densidade do material, que pode ter causado uma redistribuição não uniforme dos átomos durante a sinterização. Esse fenômeno permite entender como as propriedades do filme podem ser otimizadas para aplicações específicas, como absorvedores de radiação eletromagnética.

A amostra 5 apresentou uma formação de partículas distintas, que lembram um padrão de "cacos de vidro", indicando uma cristalização significativa do cobre durante o processo de sinterização. Por outro lado, as amostras com mistura de ferro e titânio apresentaram partículas menores e menos distintas, sugerindo uma mistura mais homogênea dos elementos (GUEDEA, 2004).

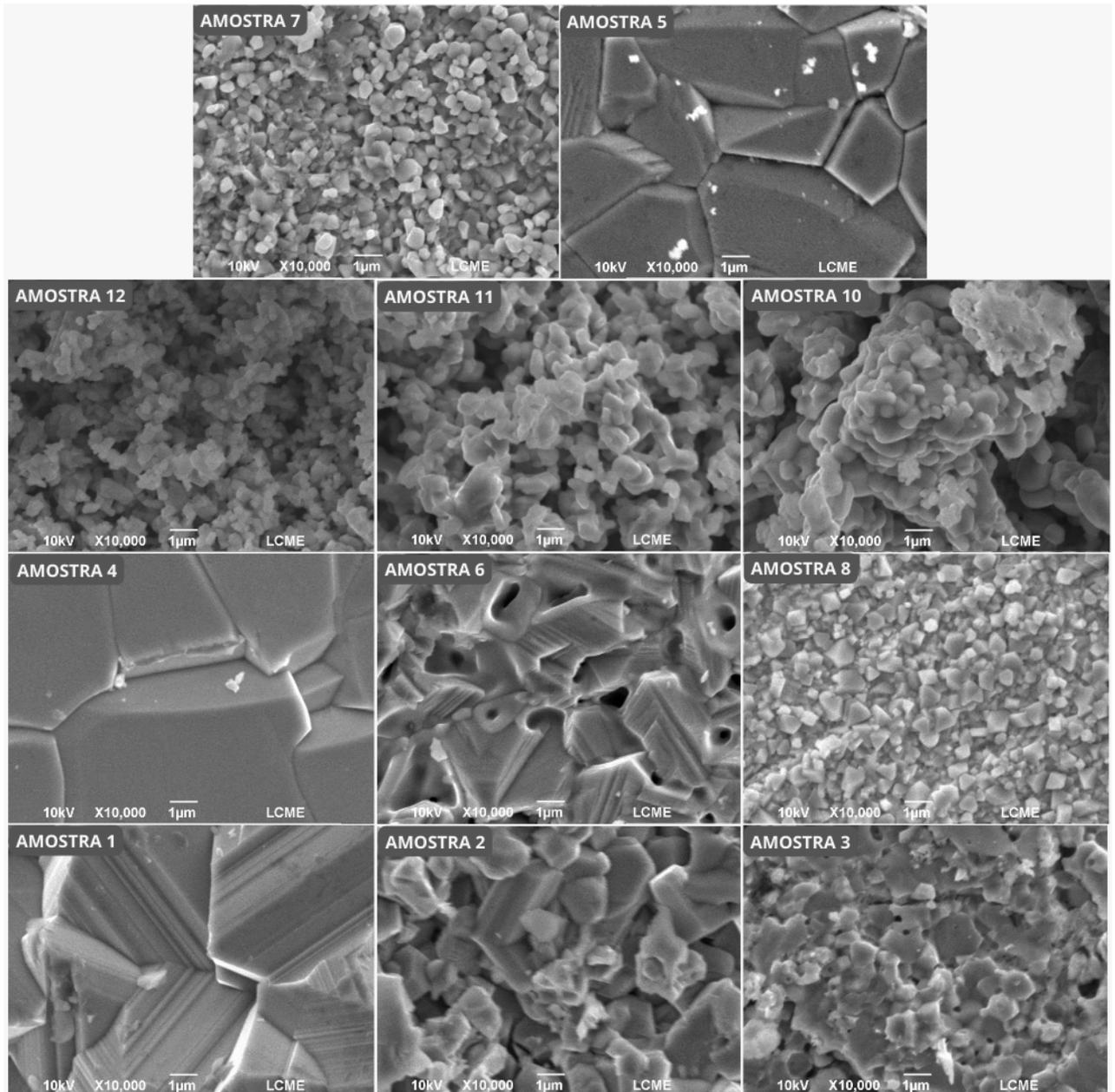
Já a mistura dos três elementos ($Fe(NO_3)_3$, $Cu(NO_3)_2$, TiO_2) resultou em uma formação mista de partículas, combinando características observadas nas amostras individuais de cobre, ferro e titânio.

Essa variedade de estruturas e padrões de partículas revela a complexidade na influência dos processos de fabricação e composição química na estrutura dos filmes fino uma vez que a adição de cobre e titânio alteram significativamente o nitrato de ferro puro, mesmo em baixas concentrações.

4.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Nesta seção, são apresentadas as imagens obtidas a partir da técnica de microscopia eletrônica de varredura para onze amostras estudadas, uma vez que a amostra 9 não foi analisada. A análise do MEV permite uma avaliação da morfologia e estrutura específica das amostras, permitindo correlacionar tais resultados com aqueles relativos à absorção e dissipação de energia eletromagnética. As micrografias de MEV para 11 amostras está apresentada na Figura 13.

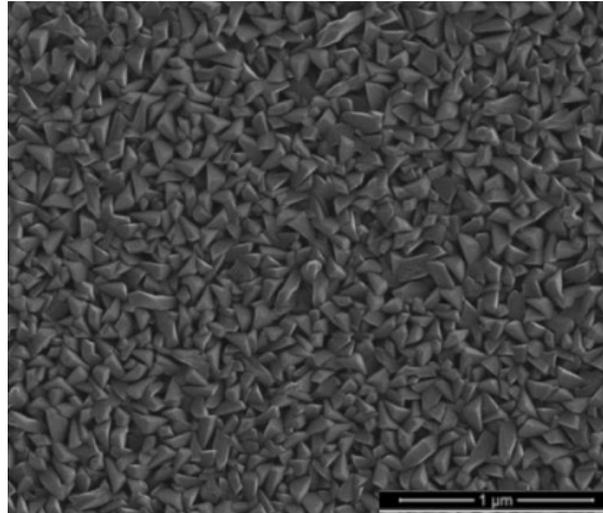
Figura 13 – Micrografia das amostras obtidas por MEV para as diferentes composições estudadas.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Para devida análise de comparação e visualização dos efeitos da contribuição do filme fino de TiO_2 nas composições, uma imagem de um filme fino de TiO_2 obtida nos estudos de CARRIEL, (2015), é exposta na figura 14.

Figura 14 – Morfologia do filme fino de TiO_2 obtida por MEV.



Fonte: Rodrigo Crociati Carriel (2015).

Os resultados obtidos por meio da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) oferecem uma visão detalhada das estruturas dos filmes finos de óxido de titânio e suas misturas com ferro e cobre. Inicialmente, ao examinar o substrato de aço inoxidável 304 sem adição de filme fino, observou-se uma distribuição uniforme das partículas, sem sobreposição.

Ao introduzir o $Fe(NO_3)_3$ na composição, nota-se uma mudança na uniformidade das partículas, que apareceram variados em tamanho e distribuição, refletindo uma estrutura menos homogênea. Isso sugere que a adição de ferro altera significativamente a estrutura do filme fino.

Por outro lado, o filme fino de $Cu(NO_3)_2$ apresentou partículas grandes e bem cristalizadas, o que condiz com a resistência obtida nas medidas elétricas, que não é alta como a de nitrato de ferro, um fato esperado uma vez que a condutividade do nitrato de cobre é relativamente mais alta. (ALVES, 2020).

As amostras que combinam ferro e titânio em diferentes proporções mostraram resultados distintos. Amostras com maior teor de titânio exibiram partículas menores e mais espaçadas, sugerindo uma estrutura menos densa e mais escura.

Já as amostras com mais ferro apresentaram partículas maiores e uma estrutura mais clara, indicando uma estrutura menos condutora e densa, o que condiz com as medidas de resistência obtidas, onde em sua maioria, quanto maior adição de nitrato de ferro, maior a resistência (KELLER, et. al., 2020).

A introdução de cobre nas misturas mostrou que este elemento tende a predominar na estrutura, com partículas maiores e uma estrutura que lembra a do cobre puro. A adição de mais cobre resultou em uma estrutura mais homogênea, enquanto amostras com mais ferro apresentaram estruturas menos homogêneas e com espaçamentos entre as partículas.

Quando os três elementos foram combinados, vale lembrar que a concentração de óxido de titânio e nitrato de cobre sempre entram com a mesma porcentagem, o cobre continuou a dominar desde que em dosagens pequenas de cobre e titânio e maior domínio de nitrato de ferro.

No entanto, aumentando o teor de titânio e cobre e diminuindo a concentração de nitrato de ferro, favorece a alteração desta dinâmica, que apresenta partículas menores e mais espaçadas. Pode-se dizer que neste caso, a estrutura do titânio começou a sobressair e quanto maior a concentração de Cu-Ti, mais o titânio sobressai, indicando uma estrutura menos densa.

A análise das resistências elétricas das amostras e as imagens obtidas por MEV revelam uma correlação clara entre a microestrutura dos filmes finos e suas propriedades elétricas.

As imagens de MEV mostraram que as partículas de filmes ricos em TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ são menores e mais espaçadas, sugerindo uma estrutura menos densa e, conseqüentemente, uma resistência elétrica mais alta.

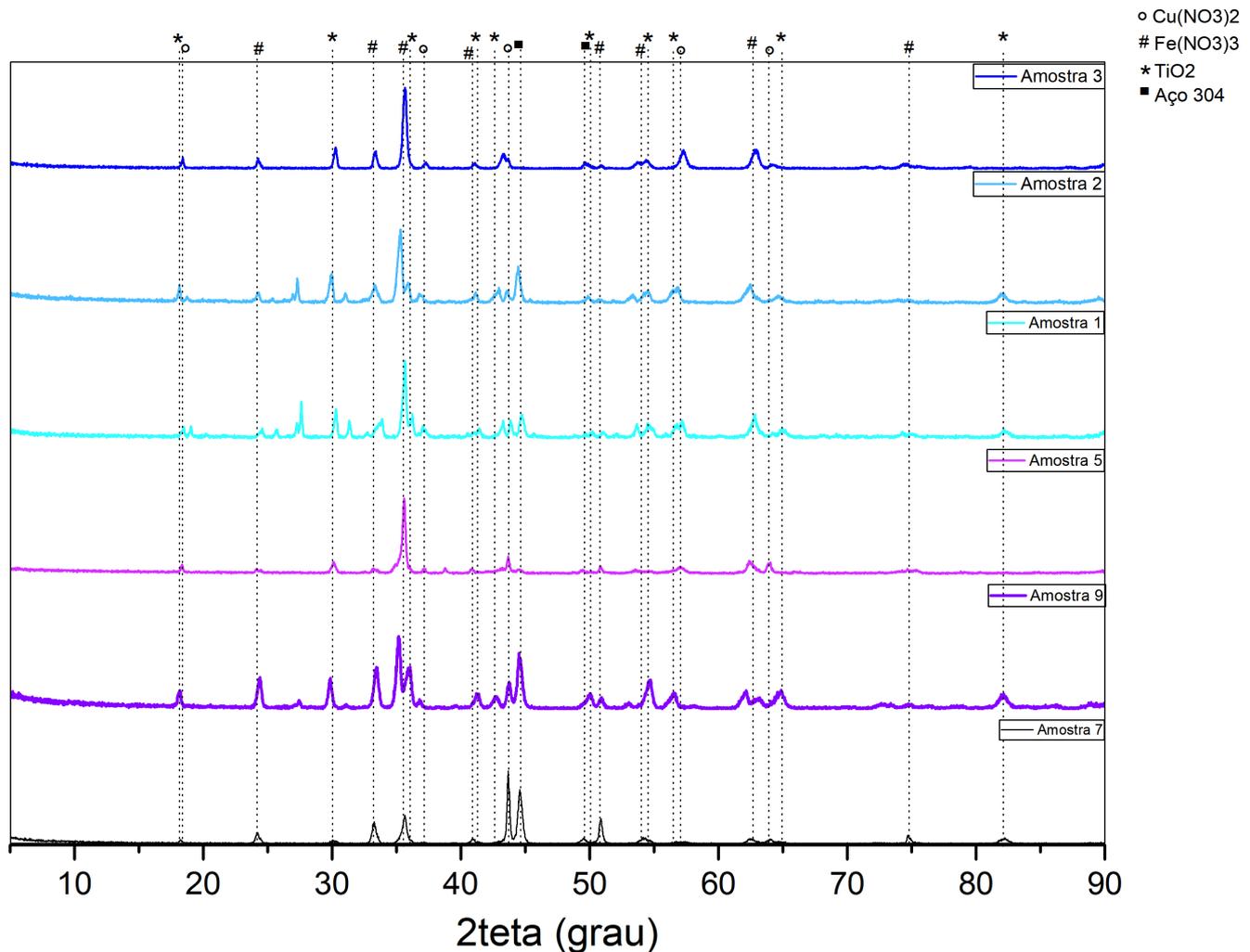
Por outro lado, as amostras ricas em $Cu(NO_3)_2$ apresentaram partículas maiores e uma estrutura mais cristalina e homogênea, o que resultou em resistências elétricas mais baixas.

A resistência mais baixa observada na composição equilibrada de $Cu(NO_3)_2$, TiO_2 e $Fe(NO_3)_3$ pode ser atribuída a uma distribuição mais uniforme das partículas, facilitando a condução elétrica (PARK, 2015).

4.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

De forma a avaliar a composição química dos filmes finos obtidos, realizou-se a análise dos materiais por meio da técnica de difração de raios-X. A Figura 15 apresenta o resultado desta análise para os diferentes materiais estudados. Pode-se observar pela Figura 15 que foram avaliadas as composições individuais e as três composições das misturas de três elementos.

Figura 15 – Análise de difração de raios x para as diferentes composições estudadas.



Fonte: Autoria Própria /UDESC (2024).

As análises de DRX revelaram que as composições são policristalinas. Observou-se que à medida que se aumenta a proporção de óxido de titânio e nitrato de cobre, o óxido de titânio se destaca mais nas amostras.

O aço inoxidável 304 demonstra uma estrutura cristalina conforme a literatura (QUAN; HE, 2015).

Para as amostras contendo titânio, as comparações foram feitas com os padrões de difração de TiO_2 de diferentes estudos, incluindo nanopartículas de TiO_2 e amostras de TiO_2 e $RuTiO_2$ antes e depois da têmpera (RAMADE et al., 2023; ZHOU et al., 2020; ZHOU et al., 2020).

Para as amostras com cobre, os padrões de difração foram comparados com estudos de nitrato de cobre (JALAL et al., 2019; ZHENG et al., 2014).

Já para o ferro, as comparações foram feitas com os produtos de decomposição de $Fe(NO_3)_3$, (WIECZOREK-CIUROWA, KOZAK, 1999; LIU et al., 2020).

Essas referências permitiram uma análise comparativa detalhada, confirmando

a policristalinidade das amostras e o aumento do destaque do óxido de titânio conforme sua proporção aumenta nas composições.

A correlação entre os resultados das resistências elétricas e as imagens de MEV e ópticas revela uma relação direta com as análises de DRX. As análises de DRX mostraram que as composições são policristalinas, com um aumento na proporção de TiO_2 e $Cu(NO_3)_2$ destacando mais o óxido de titânio nas amostras.

Essa policristalinidade e o destaque do TiO_2 são refletidos nas imagens de MEV, onde se observam partículas menores e mais espaçadas nas amostras com maior teor de TiO_2 , resultando em maiores resistências elétricas.

4.6 GUIA DE ONDAS

Foram obtidos do guia de ondas os gráficos das propriedades permissividade (ϵ') e permeabilidade (μ') complexas, juntamente com as perdas dielétricas (ϵ'') e magnéticas (μ''), para analisar as amostras quanto a sua capacidade de absorverem a radiação eletromagnética. As medidas foram feitas nas bandas K e Ka considerando a quantidade de material disponível para análise, como mencionado no item 3.5.5.

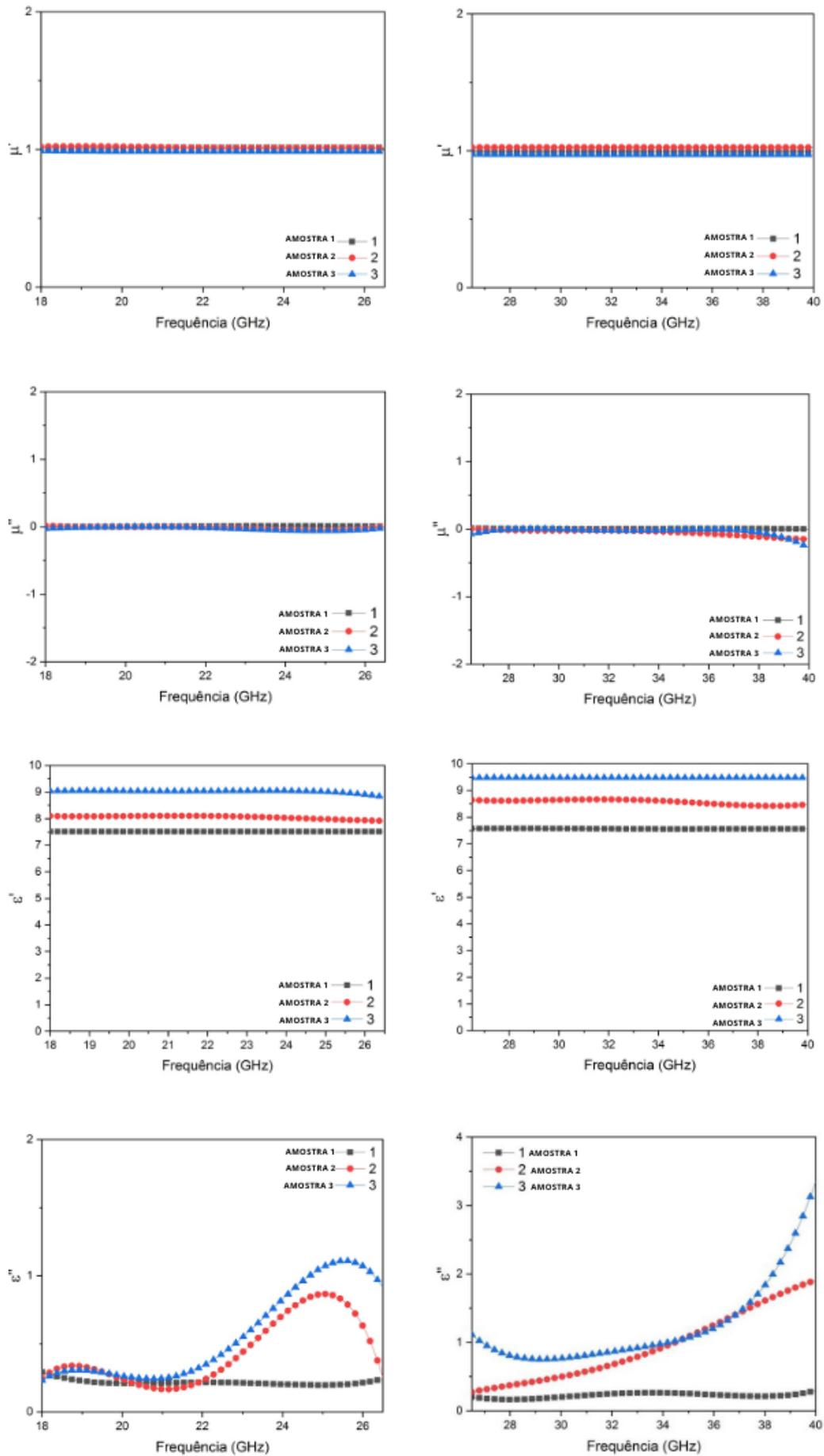
As medidas foram realizadas para as concentrações 1, 2 e 3.

Na Figura 18 são apresentados os gráficos de μ' , μ'' , ϵ' e ϵ'' em função da frequência para cada uma das composições citadas acima.

A componente μ' representa a permeabilidade real, mostrando a parte real da permeabilidade em uma faixa de frequência específica. Ela indica a capacidade do material de suportar campos magnéticos. Por outro lado, o parâmetro μ'' , representa as perdas magnéticas do material, mostrando a parte imaginária da permeabilidade em uma faixa de frequência específica, representando as perdas magnéticas, a dissipação de energia na forma de calor devido à resistência interna do material ao campo magnético (NOHARA, 2003).

Os parâmetros ϵ' e ϵ'' estão relacionados com as perdas do tipo dielétrica, sendo ϵ' o valor da permissividade real e que indica a capacidade do material de armazenar a energia eletromagnética no campo elétrico. O parâmetro ϵ'' relaciona-se com as perdas dielétricas, e representa a dissipação de energia na forma de calor devido à resistência interna do material ao campo elétrico (NOHARA, 2003).

Figura 16 – Comportamento dos parâmetros μ' , μ'' , ϵ' e ϵ'' apresentados para as amostras 1-3 em função da frequência nas bandas K e Ka.



Fonte: : Autoria Própria /INPE (2024).

Para avaliar a eficiência dos filmes finos de ferrita como MARE, é preciso analisar a tangente de perda utilizando os valores de permissividade (real e imaginária) e permeabilidade (real e imaginária) do material apresentados na Figura 18.

A tangente de perda indica a capacidade do material em dissipar a energia das ondas incidentes na forma de calor, contribuindo assim para a absorção eficaz da radiação (NOHARA, 2003).

Na Tabela 3 são apresentados os valores de permissividade e permeabilidade reais e imaginários obtidos para as amostras, ilustrando como esses parâmetros se relacionam com a tangente de perda e por consequência, com a eficácia do material como MARE.

Tabela 3 – Parâmetros de permissividade e permeabilidade das amostras, evidenciando os valores da tangente de perda.

Composição	Faixa de Frequência (GHz)	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta\epsilon$	μ'	μ''	$\tan \delta\mu$
Amostra 1	banda k (18-26,5)	7,51	0,29	0,039	1,014	0,0052	0,0051
	banda ka (26,5-40)	8,64	0,27	0,031	1,024	0,0008	0,0008
Amostra 2	banda k (18-26,5)	8,09	0,25	0,031	1,02	0,015	0,0147
	banda ka (26,5-40)	9,48	1,11	0,117	0,974	-0,075	-0,0770
Amostra 3	banda k (18-26,5)	9,04	0,23	0,025	0,99	-0,02	-0,0202
	banda ka (26,5-40)	7,57	0,19	0,025	0,99	0,0106	0,0107

Fonte: Autoria Própria (2024).

Esses valores possibilitam projetar e otimizar materiais que possam ser usados em aplicações onde a minimização de interferências eletromagnéticas é crítica.

A alta tangente de perda indica um material com boa capacidade de absorção, enquanto uma baixa tangente de perda sugere menor eficiência na dissipação da energia eletromagnética (SILVA et al, 2009).

Por isso, a análise desses parâmetros permitirá uma compreensão melhor acerca do comportamento do material em condições reais de operação e direcionará melhorias no processo de fabricação para atingir a performance desejada.

As partes dissipativas da permissividade ϵ'' e permeabilidade μ'' indicam as perdas do material ao absorver energia eletromagnética (SILVA et al, 2009).

Um valor baixo de ϵ'' e μ'' são desejáveis para materiais absorvedores, pois isso significa menor dissipação de energia.

A tangente de perda da permissividade ($\tan \delta \epsilon$) e da permeabilidade ($\tan \delta \mu$) são indicadores das perdas do material. Quanto menores esses valores, menos energia é dissipada durante a absorção de radiação (NOHARA, 2003).

A composição da amostra 1 apresenta características distintas que a tornam uma escolha promissora para aplicações específicas. Suas propriedades de permissividade e permeabilidade são altas, indicando uma capacidade significativa de inte-

ração com campos elétricos e magnéticos nas faixas de frequência em que é testada, tanto na banda K (18-26,5 GHz) quanto na banda Ka (26,5-40 GHz).

Essa combinação resulta em baixas perdas, representadas pela tangente de perda, que é um indicativo da eficiência do material como absorvedor de radiação. Em comparação, a amostra 2 demonstra valores ligeiramente mais elevados de ϵ' e μ' , porém com maiores perdas na banda Ka.

Isso sugere uma menor eficiência em termos de absorção de energia eletromagnética comparada à composição anterior, especialmente na faixa de frequência mais alta.

Por fim, a amostra 3 apresenta valores de ϵ' e μ' , um pouco mais baixos, mas com perdas também reduzidas. Essa configuração se destaca como eficiente na banda K, com perdas moderadas na banda Ka, o que a torna uma escolha viável para aplicações onde a eficiência de absorção de radiação eletromagnética é promissora.

4.6.1 Análise de Refletividade utilizando FEKO

O Feldberechnung bei Körpern mit beliebiger Oberfläche (FEKO) é uma ferramenta de simulação eletromagnética utilizada em diversas aplicações, incluindo o design e análise de antenas, propagação de ondas, interferência de radiofrequência (RF) (EMV TECHNOLOGIE, 2024).

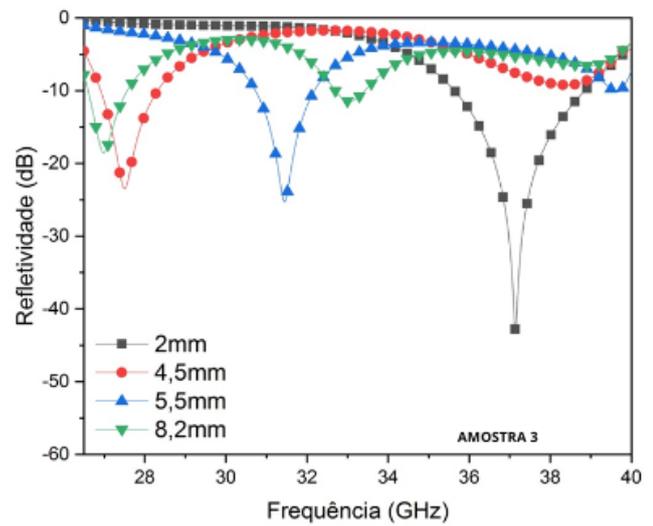
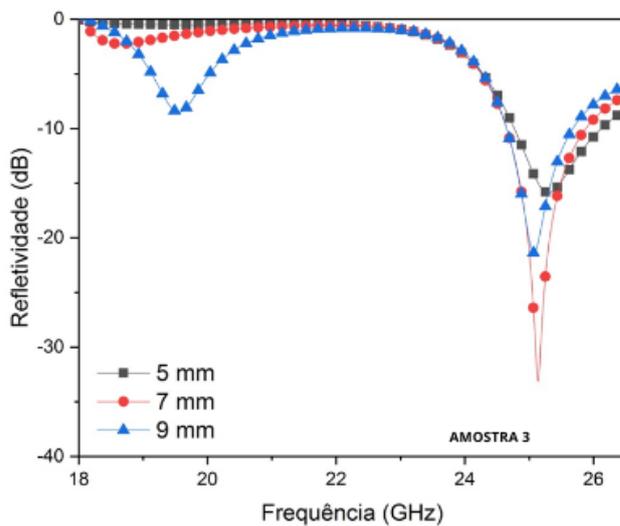
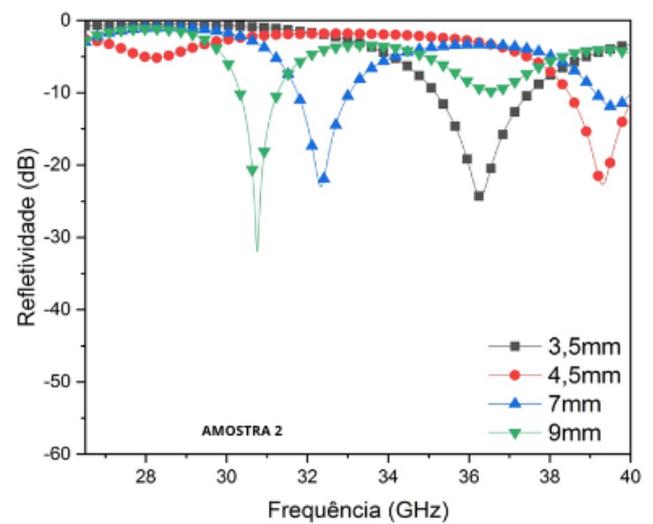
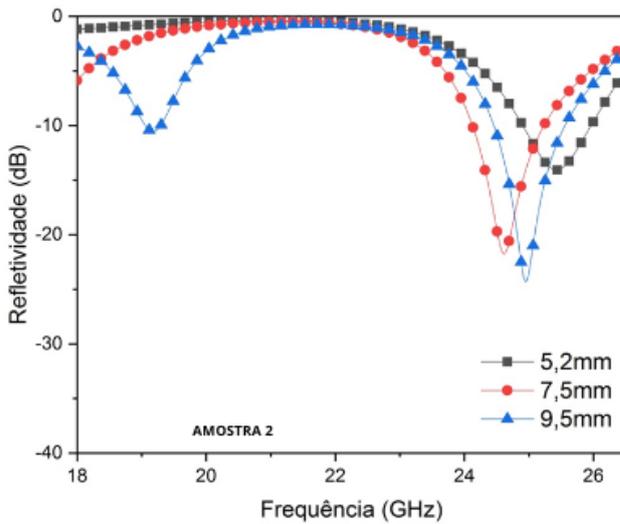
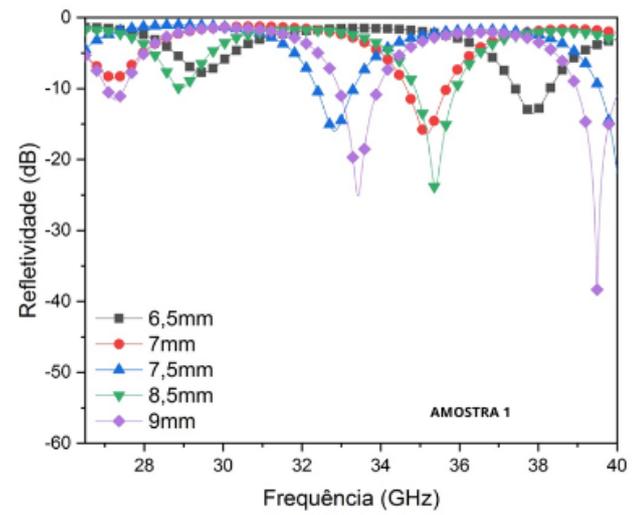
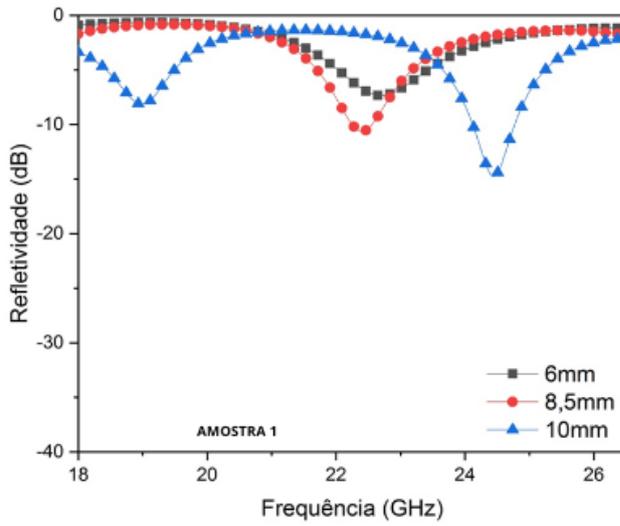
Obtendo os valores de ϵ e μ pelo guia de ondas, foi possível inserir esses valores no FEKO e simular gráficos de refletividade das amostras para diferentes espessuras do material. Esta análise avalia a proporção da energia eletromagnética incidente que é refletida por uma superfície.

Em aplicações de absorvedores de radiação eletromagnética, a refletividade é uma métrica crucial, pois materiais eficazes devem ter baixa refletividade, indicando que eles absorvem a maior parte da energia incidente em vez de refletirem (SHARMA et al., 2024).

Fornecendo ao FEKO os valores com as propriedades complexas do material, ou seja, permissividade e permeabilidade, ele pode calcular como as ondas eletromagnéticas interagem com o material. A refletividade é influenciada pelas perdas dielétricas e magnéticas do material, pois estas propriedades determinam quanto da energia eletromagnética é absorvida em vez de refletida.

A Figura 17 apresenta os gráficos obtidos através do programa FEKO para simular a refletividade nas bandas K e Ka, sendo K as curvas apresentadas no lado esquerdo e Ka do lado direito para as três composições estudadas.

Figura 17 – Gráficos de refletividade para diferentes concentrações da ferrita com cobre e titânio.



Fonte: Autoria Própria /INPE (2024).

A Tabela 4 que resume os valores aproximados dos resultados obtidos nos gráficos acerca da refletividade das diferentes composições.

Tabela 4 – Resultados de Refletividade para diferentes composições e bandas de frequência analisadas.

Composição	Banda K	Banda Ka
Amostra 1	Pico de -15 dB espessura de 10 mm	Pico de -40 dB espessura de 9 mm
Amostra 2	Pico de -25 dB espessura de 9,5 mm	Pico de -35 dB espessura de 9 mm
Amostra 3	Pico de -35 dB espessura de 7 mm	Pico de -44 dB espessura de 2 mm

Fonte: Autoria Própria (2024).

Os resultados do guia de ondas revelaram valores significativos para ϵ nas bandas K e Ka, com 9 e 9.5, respectivamente. Isso indica que os materiais têm alta capacidade de armazenar energia eletromagnética, o que é crucial para absorção de radiação. Já ϵ'' , que representa a perda dielétrica, mostrou valores que aumentam com a frequência, alcançando até 3 na banda Ka, indicando uma boa capacidade de absorção à medida que a frequência aumenta.

No que se refere a μ e μ'' , os materiais apresentaram valores consistentemente baixos, o que significa que têm baixa permeabilidade magnética e pouca absorção de energia magnética, sendo ideais para aplicações onde a absorção de radiação é o objetivo principal.

Os dados obtidos foram então inseridos no FEKO para calcular a refletividade das composições de filmes finos. Os resultados mostraram que as composições com maior conteúdo de $Fe(NO_3)_3$ e $Cu(NO_3)_2$ apresentaram os melhores resultados de absorção de radiação. Por exemplo, a amostra 3 obteve um pico de refletividade de -45 dB na banda Ka, com uma espessura de apenas 2 mm, indicando uma alta eficiência na absorção de radiação.

Esses resultados são extremamente promissores para aplicações em telecomunicações, radar e proteção contra radiação. A escolha da composição e da espessura do filme fino otimiza a absorção de radiação eletromagnética, destacando a importância desses materiais na tecnologia moderna.

Os resultados das análises morfológicas, de resistência elétrica, DRX e absorção eletromagnética dos filmes finos de TiO_2 , $Fe(NO_3)_3$ e $Cu(NO_3)_2$ demonstram uma relação clara entre a microestrutura e as propriedades dos materiais.

As imagens de MEV revelam que a adição de $Fe(NO_3)_3$ resulta em uma estrutura menos homogênea e mais clara, associada a uma resistência elétrica mais alta, enquanto o $Cu(NO_3)_2$ promove uma estrutura cristalina, com partículas maiores e bem definidos, resultando em menor resistência elétrica.

As análises de DRX confirmam a policristalinidade das amostras, com o destaque do TiO_2 nas composições com maior proporção deste material, refletido em partículas menores e mais espaçadas, correspondendo a resistências elétricas mais altas.

As propriedades de absorção eletromagnética variam conforme a composição, com amostras ricas em $Fe(NO_3)_3$ e TiO_2 apresentando maiores valores de permissividade e permeabilidade, mas também maiores perdas, enquanto as ricas em $Cu(NO_3)_2$ apresentam menores resistências elétricas e melhores desempenhos na absorção de radiação.

Assim, a combinação desses materiais pode ser ajustada para otimizar suas propriedades conforme a aplicação desejada, evidenciando a importância da microestrutura na determinação das propriedades elétricas e de absorção dos filmes finos com o óxido de titânio sendo um parâmetro chave na interação.

5 CONCLUSÃO

Os resultados das caracterizações realizadas neste estudo forneceram informações sobre os filmes finos de ferrita com cobre e titânio avaliados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética. Cada técnica de caracterização contribuiu de maneira única para a compreensão das propriedades desses materiais.

Inicialmente, as medidas elétricas revelaram comportamentos distintos das amostras sob diferentes composições e concentrações. As medições de resistividade mostraram que as composições com maior presença de nitrato de cobre e óxido de titânio tendem a exibir picos mais proeminentes de corrente, refletindo uma maior capacidade de absorção de energia eletromagnética.

A análise por microscopia óptica revelou características morfológicas importantes dos filmes finos. Notavelmente, a amostra 9 mostrou uma concentração desigual de material no centro do substrato antes da sinterização, o que sugere uma distribuição diferenciada durante o processo de sinterização.

As amostras contendo nitrato de ferro e nitrato de cobre mostraram formações de partículas distintas, com a amostra de nitrato de cobre apresentando maiores partículas cristalizadas e a de nitrato de ferro mostrando partículas menores e mais homogêneas.

A análise por MEV complementou esses resultados, fornecendo imagens detalhadas da estrutura e da distribuição de partículas dos filmes finos sobre o substrato de aço inoxidável 304.

Observou-se que as amostras com junções de nitrato de ferro e óxido de titânio apresentavam partículas menores e uma distribuição mais espaçada, enquanto as amostras com nitrato de cobre mostraram partículas maiores e bem definidas, com geometrias distintas.

Ao realizar a mistura dos três elementos, verificou-se que quanto maior a concentração de nitrato de cobre e óxido de titânio, mais a estrutura do titânio predominava no filme fino de ferrita.

Por fim, a caracterização por guia de ondas e FEKO revelou valores importantes de ϵ' e ϵ'' , indicando alta capacidade de armazenamento de energia eletromagnética nas bandas K e Ka, especialmente nas composições com $Fe(NO_3)_3$ e $Cu(NO_3)_2$. A análise de refletividade confirmou a eficiência dessas composições na absorção de radiação, com picos significativos de absorção em ambas as bandas.

A medição da refletividade demonstrou que os filmes finos de ferrita absorveram até 45 dB na faixa de 26,5-40 GHz com uma espessura de 2 mm e absorveram até 35 dB na faixa de 18-26,5 GHz com uma espessura de 7 mm. A combinação de propriedades elétricas, morfológicas, estruturais e de absorção revelou que as amostras

com maior concentração de nitrato de cobre e óxido de titânio exibem picos proeminentes de corrente e partículas maiores, indicando alta capacidade de absorção de energia eletromagnética.

Em suma, os resultados obtidos através dessas técnicas de caracterização oferecem uma base sólida para o desenvolvimento de novos materiais absorvedores de radiação eletromagnética.

A combinação de propriedades elétricas, morfológicas, estruturais e de absorção dos filmes finos de ferrita estudados evidencia um potencial significativo destes materiais para aplicações em telecomunicações, invisibilidade a radar e outras áreas que requerem materiais com alta eficiência na absorção de radiação eletromagnética.

Esses resultados representam um avanço importante no campo dos materiais funcionais e estabelecem um caminho promissor para futuras pesquisas e desenvolvimentos tecnológico.

6 TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos na pesquisa sobre MARE, especialmente nos filmes finos de ferrita com cobre e titânio abrem caminho para várias frentes de estudo. Uma dessas frentes é a criação de produtos comerciais, dada à alta eficiência desses materiais na absorção de radiação eletromagnética, atingindo quase 100% nas bandas K e Ka para determinadas frequências.

Uma aplicação prática é o desenvolvimento de tintas absorvedoras de radiação eletromagnética. Essas tintas podem ser formuladas a partir dos filmes finos de ferrita e aplicadas em superfícies que requerem proteção contra interferência eletromagnética (EMI).

Tais tintas podem ser usadas em uma ampla gama de setores, desde ambientes industriais e militares até dispositivos eletrônicos de consumo, melhorando significativamente a imunidade a ruídos e a proteção contra EMI.

Além das tintas, esses materiais podem ser usados como revestimentos para antenas e sensores. A aplicação de filmes finos de ferrita em antenas e sensores pode minimizar a reflexão e interferência, melhorando a precisão e desempenho desses dispositivos.

No âmbito acadêmico e de pesquisa, futuros trabalhos podem focar na otimização dos processos de deposição dos filmes finos, investigando diferentes métodos de sinterização e técnicas de deposição para melhorar ainda mais a eficiência de absorção. Estudos adicionais sobre a estabilidade térmica e a durabilidade desses filmes em condições extremas também são necessários para garantir sua viabilidade em aplicações reais.

Além disso, a pesquisa pode explorar a combinação desses materiais com outros tipos de MARE, criando compósitos que potencialmente ofereçam uma absorção ainda mais eficiente ou que cubram uma faixa mais ampla de frequências.

REFERÊNCIAS

ANDRIYANTI, W. et al. Microstructures, magnetic properties and microwave absorption of ion-implanted bismuth ferrite thin films. *Physica B*, v. 676, p. 1–11, 2024.

AKHTAR, M. N.; JAVED, S.; AHMAD, M.; SULONG, A.; KHAN, M. A. Sol gel derived mnti doped co2 w-type hexagonal ferrites: Structural, physical, spectral and magnetic evaluations. *Ceramics International*, v. 46, p. 7842–7849, 2020.

ALVES, M. B. Obtenção de produtos carbonáceos por eletrólise de carbonato de lítio. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020.

ASM INTERNATIONAL. *Metals Handbook*, Vol. 1 - Propriedades e seleção: ferros, aços e ligas de alto desempenho. 10. ed. Cleveland: ASM International, 1990.

CABRAL, A. J. O. Síntese de hexaferrita de bário dopada com cobalto-titânio por moagem quimicamente assistida seguida de calcinação. 2005. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.

CADENCE PCB. *An Introduction to Modern Ka-Band Radar Design*. Cadence PCB Design and Analysis. San Jose, CA: Cadence Design Systems, Inc., 2024.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução*. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

CAO, X.; et. al. The study on microstructure and microwave-absorbing properties of lithium zinc ferrites doped with magnesium and copper. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 321, p. 2896–2901, 2009.

CARRIEL, R. C. Caracterização de filmes de TiO₂ obtidos por deposição química em fase vapor. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

CASTRO, W. S. *Processamento e Caracterização de Absorvedores de Ondas Eletromagnéticas à Base de Hexaferrita de Bário*. 2007. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia de Materiais) - Centro Federal de Educação Tecnológica do Maranhão, São Luís, 2007.

CHANDRA, M. et al. *Conducting Polymeric Composites Based on Intrinsically Conducting Polymers as Electromagnetic Interference Shielding/Microwave Absorbing*

Materials—A Review. *Journal of Composites Science*, v. 5, n. 7, p. 173, 2021. DOI: 10.3390/jcs5070173.

CHEN, B.; ENBING, L.; XINGYU, C.; HAN, C. Thin film spin-coating system. 2019.

CHENG, L. et al. Ultrathin mxene film interaction with electromagnetic radiation. *Applied Physics Letters*, v. 123, n. 20, p. 204105, 2023.

CORREDOR, A. P. et al. Room-temperature magnetism and controlled cation distribution in vanadium ferrite thin films. *Materials Chemistry and Physics*, v. 314, p. 1–8, 2024.

C. SUHANG, T. KUI, T. ZHENHUA, Z. TUAN, J. XIANGFEI, X. KANGZHEN e C. YONGLONG. Titanium/copper ferrite microwave sensitive energetic material as well as preparation method and application thereof. 2023.

DAS, S. et al. Microwave absorption properties of double-layer composites using cozn/nizn/mnzn-ferrite and titanium dioxide. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 377, p. 111–116, 2015.

DIELBOLD, U. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, v. 48, p. 53–229, 2003.

DIVAKARA, S. G.; MAHESH, B. A comprehensive review on current trends in greener and sustainable synthesis of ferrite nanoparticles and their promising applications. *Results in Engineering*, v. 21, p. 1–29, 2023.

EL-KORASHY, A.; HUANG, M.; YU, S.; LI, B. Optoelectronic properties of TiO₂ thin films obtained by sol gel method. *Optical and Quantum Electronics*, 2014.

EMV-TECHNOLOGIE E.V., D. G. für. FEKO Feldberechnungen bei Körpern mit beliebiger Oberfläche. 2024.

GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*. 4. ed. New York: Springer, 2017. ISBN 978-1-4939-6675-0.

GUEDEA, J.; YEE-MADEIRA, H.; CABANAS, J. G. Mechanically induced instability in Fe₂Ti and mechanical alloying of Fe and Ti. *Journal of Materials Science*, v. 39, n. 7, p. 2523–2528, 2004. DOI:10.1023/B.0000020019.23220.98.

GUO, Z.; HU, G.; CHENG, J. Electromagnetic and microwave absorbing properties of multi-walled carbon nanotube composites. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 7, p. 074303-1-074303-5, 2007.

Hanaor, D.A.H.; Triani, G.; Sorrell, C.C. (2011). "Morphology and photocatalytic activity of highly oriented mixed phase titanium dioxide thin films". *Surface and Coatings Technology*. 205 (12), pp. 3658–3664. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.01.007.

JALAL, M. R.; HOJIATI, H.; BIGHASHI, M. R. Z. Synthesis of copper hydroxide nitrate ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) micro-sheets by plasma electrolysis of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ aqueous solution in atmospheric air. *Materials Chemistry*, 2019.

JIAN, T. X.; SHIGANG, S. Preparation method of ferrite-based thin film circuit product. 2023.

KELLER, A.; WLOKAS, I.; KOHNS, M.; HASSE, H. Thermophysical Properties of Solutions of Iron(III) Nitrate-Nonahydrate in Mixtures of Ethanol and Water. *Journal of Chemical & Engineering*, v. 65, n. 7, 2020. DOI:10.1021/acs.jced.0c00105.

LAMBERT, W.R.L. Electronic structure of diamond, silicon carbide, and the group-III nitrides. *MRS Proceedings*, v. 339, p. 1, 2011.

LEAL, E. et al. Structural, textural, morphological, magnetic and electromagnetic study of Cu-doped NiZn ferrite synthesized by pilot-scale combustion for RAM application. *Arabian Journal of Chemistry*, v. 13, p. 8100–8118, 2020.

LI, Q.; ZHU, L.; RUAN, H. Electromagnetic–Thermo–Mechanical Coupling Behavior of Cu/Si Layered Thin Plate Under Pulsed Magnetic Field. *Acta Mechanica Sinica*, v. 35, p. 90–100, 2022. DOI: 10.1007/s10338-021-00250-y.

LIMA, R. C. Propriedades absorvedoras de microondas de compósitos epoxídicos de γ -hexaferritas de bário obtidas pelo método de combustão do gel de citrato. 2007. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

LIU, H.; FAN, S.; GONG, X.; WANG, Z. Partial hydrogenation of anthracene with in situ hydrogen produced from water-gas shift reaction over Fe-based catalysts. *ResearchGate*, 2020.

MATHEWS, N. R.; JACOT, R. F. Síntese e caracterização de filmes finos de CuInS_2 para aplicações fotovoltaicas. *Revista Brasileira de Engenharia de Materiais*, v. 20, p. 125–132, 2022.

MELLON, E. K.; OLCZYK, S. Preparation method for doped titanium dioxide thin film and doped titanium dioxide thin film. 2018.

NOHARA, E. L. Materiais absorvedores de radiação eletromagnética (8-12 GHz) obtidos pela combinação de compósitos avançados dielétricos e revestimentos

magnéticos. Tese (Doutorado em Ciência) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2003.

NOVAES, D. A.; LEÃO, V. A.; CARVALHO, J. R.; AZEVEDO, L. F. Influence of copper concentration on the microstructure and electrochemical properties of copper-titanium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions B*, v. 51, p. 345–355, 2020.

OTSUJI, N. et al. Preparation method of ferrite-based thin film circuit product. 2022.

PARK, B. et al. Structural and dielectric properties of cu-doped barium titanate thin films. *Materials Research Bulletin*, v. 64, p. 274–281, 2015.

PARKER, W. B.; HUNSINGER, C. L. Electrical resistivity measurements on single crystals of aluminum oxide. *Review of Scientific Instruments*, v. 32, n. 12, p. 1360–1365, 1961.

PARUCKER, V. L. S. et al. Titanium nanoflms applied as microwave absorber. *Journal of Materials Research*, v. 37, n. 17, p. 2862–2870, 2022.

PRIYA, A. S. et al. Prominent ferroelectric properties in multilayered tio2 mn-doped bifeo3 spin-coated thin films. *Ferroelectrics*, v. 618, n. 4, p. 957–969, 2024.

QUAN, C.; HE, Y. Properties of nanocrystalline cr coatings prepared by cathode plasma electrolytic deposition from trivalent chromium electrolyte. *ResearchGate*, 2015.

RAMADE, A. M.; DELATORRE, R. G.; DUARTE, D. A. Effect of the oxidation of al substrates on properties of tio2 films deposited by spin coating. *Journal of Physics*, v. 54, n. 27, p. 1–9, 2023.

ROBERT, L. C. ; ROY, S. J. e PAUL, H. A. Low frequency electromagnetic absorption surface, 2000.

SÁNCHEZ-BARRIGA, J. et al. Characterization of surface and interfacial oxide phases in Fe(100) thin films by photoemission spectroscopy. *Surface Science*, v. 602, n. 16, p. 2575–2581, 2008.

Sadovnikov, A. V.; Akimova V. R. E Khutieva A. B. Logical Devide Based on System of Ferromagnetic Microwave Guides, 2024.

SILVA, W. O.; FERREIRA, C. L. Filmes ultrafinos de titânio absorvedores de micro-ondas. *Revista Militar de Ciência e Tecnologia*, v. 36, n. 1, p. 26–29, 2019.

SHALABY, M. et al. Effect of titania content on the structural, optical and mechanical properties of multicomponent silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline So-*

lids, v. 409, p. 9–17, 2015.

SHANMUGAM, S.; MADHESWARAN, B.; SOGA, T. Synthesis of titanium dioxide nanoparticles with desired ratio of anatase and rutile phases and the effect of high temperature annealing. ResearchGate, 2018.

SHARMA, S.; PARNE, S. R.; PANDA, S. S. S.; GANDI, S. Progress in microwave absorbing materials: A critical review. Advances in Colloid and Interface Science, v. 103143, p. 1–123, 2024.

SHI, Y. et al. Design and synthesis of Fe₃O₄@ZnO core-shell nanoparticles and their application in photocatalysis. Journal of Alloys and Compounds, v. 777, p. 71–77, 2019.

SILVA, V. et al. Comportamento eletromagnético de materiais absorvedores de micro-ondas baseados em hexaferrita de ca modificada com íons coti e dopada com la. Journal of Aerospace Technology and Management, v. 1, n. 2, p. 255–263, 2009.

SILVA, D. R. et al. Efeitos da concentração de ferro na microestrutura e propriedades dielétricas de filmes de TiO₂ depositados por sol-gel. Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, v. 37, n. 3, p. 123–130, 2018.

SOARES, M. et al. Synthesis and characterization of TiO₂-Cu composite thin films for enhanced catalytic applications. Journal of Materials Research, v. 35, n. 7, p. 998–1005, 2020.

SOETHE, V. L. Filmes finos absorvedores de microondas obtidos pelo processo de deposição física em fase vapor. 2009. Tese (Doutorado em Ciências) — Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 2009.

SUN, J.; ASLANI, F.; WEI, J.; WANG, X. Electromagnetic absorption of copper fiber oriented composite using 3d printing. Construction and Building Materials, v. 300, p. 1–13, 2021.

ULLOA, R. Z.; GUADALUPE HERNANDEZ SANTIAGO, G. H.; RUEDA, V. L. V. The Interaction of Microwaves with Materials of Different Properties. IntechOpen, 2019.

TANAKA, H.; YOSHIOKA, S.; HAYAKAWA, H.; SUZUKI, H. Effects of copper nitrate concentration on the formation of copper hydroxide nitrate thin films. Materials Chemistry and Physics, v. 125, p. 738–742, 2011.

TANKEU, M. B. et al. Influence of Cu²⁺ ions substitution on the micros-

structural, magnetic and microwave absorbing properties of Ni-Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 513, p. 167146, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.167146.

WANG, C. et al. Three-dimensional bamboo-like amorphous n/s co-doped carbon nanotubes encapsulated with cu nanoparticles/carbon fiber heterostructures for boosting electromagnetic wave absorbing properties. *Ceramics International*, v. 49, p. 2792–2805, 2023.

WANG, J., Wang, T., Wang, X. et al. Effect of Applied Voltage on Localized Deposition of Silicon Dioxide-like Films on Stainless Steel Using Atmospheric Pressure Microplasma Jet. *Plasma Chem Plasma Process*, v. 43, p. 879–899, 2023. <https://doi.org/10.1007/s11090-023-10332-z>.

WIECZOREK-CIUROWA, K.; KOZAK, A. J. The thermal decomposition of $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 58, p. 647–651, 1999.

L. YU, C. HONGFEI e H. DAQING. Wave-absorbing coating with low internal stress and high weather resistance and preparation method thereof. 2023.

ZHANG, Y. et al. Fabrication and microwave absorption properties of ferrite thin films on si substrate. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 7, p. 074303, 2007.

ZHENG, X. et al. Improved electrochemical property of copper nitrate hydrate by multi-wall carbon nanotube. *Electrochimica Acta*, v. 147, p. 765–772, 2014.

ZHOU, L. et al. Role of Cu concentration on the microstructure and mechanical properties of TiO_2 thin films. *Materials Science and Engineering: A*, v. 527, p. 3431–3437, 2010.

ZHU, J.; YANG, H.; WANG, X.; WU, W. Influence of iron concentration on the properties of Fe-doped TiO_2 thin films. *Applied Surface Science*, v. 256, p. 4736–4741, 2010. DOI: 10.1016/j.apsusc.2010.02.088.