

Medidas de Refletividade da Nanoferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para uso como Centro Absorvedor de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética

Valdirene Aparecida Silva^{1,2}, José Jesus Pereira^{2,3}, Evandro Luís Nohara³, Ulisandra Ribeiro de Lima⁴, Marinalva Cerqueira Nasar⁴, Ricardo Silveira Nasar⁴, Mirabel Cerqueira Rezende².

¹Depto. de Engenharia Aeronáutica e Mecânica – Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA, valapsilva@yahoo.com.br - ²Divisão de Materiais, Instituto de Aeronáutica e Espaço, Comando-Geral de Tecnologia Aeroespacial – AMR/IAE/CTA, Praça Mar do Ar Eduardo Gomes nº50, Vila das Acácias, São José dos Campos, SP, CEP. 12228-90, mirabel@iae.cta.br - ³Depto. de Engenharia Mecânica - Universidade de Taubaté – UNITAU, SP, evandro@unitau.br, ⁴Programa. de Pós-Graduação em Química – CCET/UFRN, Campus Universitário Lagoa Nova, Caixa Postal 1524 - CEP 59072-970 Natal, RN, uliquimica@yahoo.com.br

Resumo — As ferritas pertencem a um grupo de materiais muito importante no processamento de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE), por apresentarem propriedades magnéticas adequadas à obtenção dessa classe de materiais absorvedores de microondas. Atualmente, o estudo de nanoferritas, como centros absorvedores de microondas, tem se intensificado muito e inúmeros pesquisadores têm voltado seus estudos à escala nano. Este trabalho apresenta um estudo da refletividade, bem como o cancelamento de fase, $\lambda/4$, da nanoferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$. Sua caracterização foi efetuada através da técnica de guia de ondas, na faixa de frequências de 8 a 12 GHz, e os resultados obtidos apresentam uma atenuação da onda eletromagnética em torno de 90% e, também, a possibilidade do uso em banda larga.

Palavras-chave — Material absorvedor de radiação eletromagnética, nanoferrita, refletividade, cancelamento de fase.

I. INTRODUÇÃO

O uso de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (MARE) tem aumentado significativamente nos últimos anos, principalmente na área de telecomunicações, podendo-se citar as inovações nos setores de telefonia celular, antenas de transmissão e recepção e sistemas de comunicação e segurança empregados em aeronaves, navios, automóveis e outros^[1,2,3,4]. Um MARE é constituído por compostos com elevada perda de energia, que promovem a atenuação da radiação eletromagnética incidente em frequências sintonizadas e dissipam a energia absorvida sob a forma de calor, diminuindo, ou quase eliminando, a energia necessária para o sinal do eco de detecção por meio de radar.

Silva, V. A., valapsilva@yahoo.com.br, ITA; Pereira, J. J., Jesus_99@yahoo.com.br; Rezende, M. C., mirabel@iae.cta.br, AMR/IAE/CTA; Tel +55-12-39476420, Fax +55-12-39476400; Nohara, E.L. enohara@uol.com.br, UNITAU-SP Lima, U. R., uliquimica@yahoo.com.br; Nasar, M. C. e Nasar, R. S., CCET/UFRN. Este trabalho está sendo realizado com os apoios do COMAER, FINEP (Projeto 1757/03) e CNPq.

Os materiais absorvedores são recobrimentos cujas propriedades elétricas e magnéticas podem ser alteradas de forma a permitir a atenuação de microondas em frequências específicas ou em um espectro de frequências mais amplo^[1,2,5].

As ferritas pertencem a uma classe muito importante de materiais magnéticos, em especial a dos óxidos metálicos, por possuírem íons magnéticos arranjados de modo a produzir magnetização espontânea, enquanto mantêm boas propriedades dielétricas^[4]. As ferritas usadas como centros absorvedores convencionais são extensamente estudadas, devido ao seu magnetismo e à sua resistividade elétrica elevada. Mas as espessuras dos MARE ainda são elevadas para sua demanda prática. Uma das soluções tem sido o estudo de materiais na escala nano, como centros absorvedores de microondas^[6,7]. A escolha da estrutura cristalina e a quantidade de íons magnéticos afetam as características e aplicações das ferritas^[4]. Materiais magnéticos nanocristalinos asseguram grande promessa no desenvolvimento de materiais funcionais, com aplicações eletromagnéticas. Muitos nanocristais magnéticos mostram superparamagnetismo em um único domínio na partícula sob um certo tamanho crítico^[8]. Este trabalho apresenta o estudo da refletividade e do cancelamento de fases de MARE processados com a nanoferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, utilizada como centro absorvedor.

Um MARE deve apresentar um coeficiente de reflexão $|R|$ o menor possível em uma ampla faixa de frequências. Este coeficiente de reflexão pode ser expresso na escala de decibéis: $|R| \text{ (dB)} = 20 \log_{10} |R|$ ^[4].

A intensidade, I_0 , do feixe incidente sobre a superfície do material deve ser igual à soma das intensidades dos feixes transmitido, absorvido e refletido^[9,10]: $I_0 = I_T + I_A + I_R$.

A refletividade, R , representa uma fração da radiação espalhada na interface entre dois meios, que é refletida, quando uma radiação luminosa passa de um meio para outro, com índice de refração diferente^[9], ou seja, $R = \frac{I_R}{I_0}$.

Quando uma onda eletromagnética incide em uma estrutura não transparente, essa sofre reflexão, sendo que a onda refletida tem a mesma energia, mas com a fase da sua amplitude invertida. Com o uso de um MARE, a onda eletromagnética incide em sua superfície e é parcialmente refletida e parcialmente transmitida. Parte da onda transmitida emerge do interior do MARE para o meio externo e parte é novamente refletida para o seu interior provocando múltiplas reflexões^[11]. A espessura do MARE é ajustada para que proporcione uma diferença de fase de 180° nas múltiplas reflexões, proporcionando o cancelamento mútuo dessas ondas.

Estudando centros absorvedores para manufatura de MARE, percebeu-se que um mesmo material se comportava de maneira diferente em determinadas espessuras. Essas espessuras são denominadas por pesquisadores como espessura elétrica^[12]. A influência dessa espessura elétrica no coeficiente de reflexão e nas propriedades eletromagnéticas do MARE tem sido estudada^[11]. A diferença entre a espessura física e a espessura elétrica é devida às propriedades elétricas e/ou magnéticas do MARE e à diferença entre a impedância do meio externo e a impedância do MARE, que provoca a refração da onda em seu interior. A energia da onda sofre múltiplas reflexões internas e é absorvida pelos centros absorvedores presentes no MARE^[11,13]. A Fig. 1 apresenta um esquema dessas reflexões.

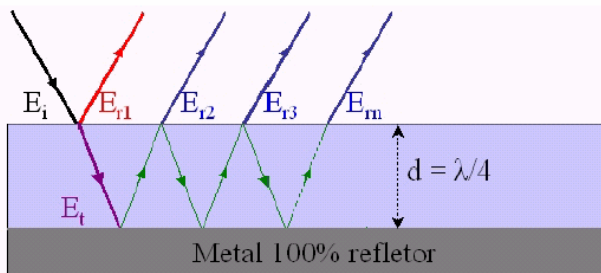


Fig. 1- Esquema das múltiplas reflexões da onda eletromagnética em um MARE posicionado sobre um metal 100% refletor. E_i – onda incidente, E_{r1} - reflexão frontal, E_{r2} , E_{r3} , ..., E_{rn} - reflexão posterior, E_t - transmissão na interface meio externo/MARE^[11].

II. EXPERIMENTAL

A. Preparo dos Materiais

A nanoferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi preparada pelo método do citrato precursor, onde foram utilizados $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Cu(NO_3)_2$, $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ e $C_6H_8O_7$ como reagentes precursores e fontes de cátions. O ácido cítrico foi dissolvido em água, sob agitação constante, e aquecido à, aproximadamente, 70°C, sendo em seguida adicionada uma determinada quantidade de massa de nitrato de ferro, nitrato de zinco, nitrato de níquel e nitrato de cobre, respectivamente, favorecendo dessa maneira a formação da reação de complexação do metal com o ácido cítrico, formando o citrato. Na estequiometria $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ foi realizada a pirólise das misturas dos citratos em um patamar de 350°C/5h com razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera ambiente, em forno tipo EDG 3P-S. Os pós-precursores foram moídos em almofariz e pistilo de ágata e peneirados em malha 200 ABNT. O material foi

então calcinado à temperatura de 1000°C e 1100°C pelo período de 3h, em atmosfera de argônio, com razão de aquecimento de 5 °C/min, em forno tubular modelo Termolyne FE 50RP.

A nanoferrita obtida foi incorporada em parafina, que foi utilizada como matriz na concentração de 40% em massa de nanoferrita e vazada em um molde. Foi utilizado como molde um trecho do próprio guia de ondas, pois o corpo-de-prova deve apresentar dimensões exatas às do guia de ondas e ter um encaixe perfeito e sem vãos, para que não haja erros de medidas.

B. Medidas de Refletividade

A caracterização do corpo-de-prova foi realizada por medidas de refletividade pelo método de guia de ondas, na faixa de frequências de 8 a 12 GHz (banda X), empregando-se um Analisador de Rede Vetorial (Network Analyser System), modelo 8510C com *kit* de calibração WR 90. Todo o equipamento de caracterização foi devidamente calibrado antes da realização das medidas. O corpo-de-prova foi acondicionado no porta-amostra sob uma placa metálica de alumínio (100% condutora).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A. Estrutura e morfologia

A Fig. 2 apresenta os difratogramas de raios X dos pós calcinados a 350°C/3,5h em ar, a 1000°C e 1100°C/3h em atmosfera de argônio. Pode-se verificar que a amostra calcinada a 350°C/3,5h apresenta picos que caracterizam o processo de cristalização. A maioria destes picos foi identificada como pertencentes à fase cristalina espinélio no grupo espacial Fd-3m:1. A partir do tratamento térmico a 1000°C e 1100°C/3h, em atmosfera de argônio, as amostras apresentaram um maior grau de cristalinidade, caracterizado pelo claro estreitamento das reflexões de Bragg.

A análise de difração de raios X para estes sistemas, mostra a formação completa da fase cristalina da ferrita $NiCuZn$, sem a presença da fase hematita. Por meio dos difratogramas da Fig.2, pode-se também observar que os picos de difração de raios X mostram considerável alargamento, indicando, assim, a característica nanométrica das partículas dos pós.

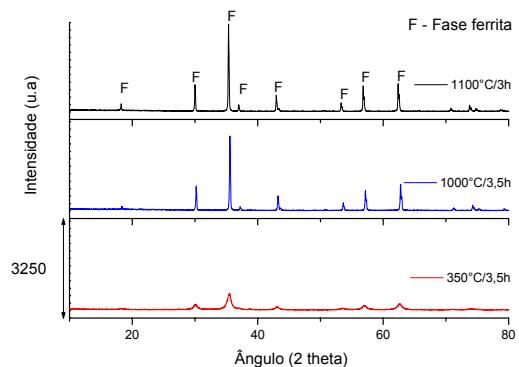


Fig. 2 – Difração de raios X da nanoferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ calcinada em atmosfera ambiente a 350°C/3,5h e atmosfera de argônio a 1000°C e 1100°C/3h.

O tamanho do cristalito médio, Tabela 1 foi calculado a partir do alargamento do pico por meio do refinamento de Rietveld utilizando-se o programa Maud. De acordo com a Tabela 1, a 350°C/3,5h o pó é nanométrico e cresce com o aumento da temperatura de calcinação atingindo 0,5 µm a 1100°C/3h.

Tab.1 Medidas do tamanho do cristalito por refinamento de Rietveld para a nanoferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$.

| TEMPERATURA | $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ |
|-------------|-----------------------------------|
| 350°C/3,5h | 21,63 nm |
| 1000°C/3h | 461,67 nm |
| 1100°C/3h | 480,40 nm |

B. Medidas de Refletividade

Os gráficos de Atenuação (dB) versus a Frequência (GHz) para as diferentes espessuras do MARE encontram-se ilustrados pelas Fig. 3, 4, 5 e 6. A reta horizontal em 0 dB representa o sinal de referência, ou seja, uma placa metálica com reflexão total.

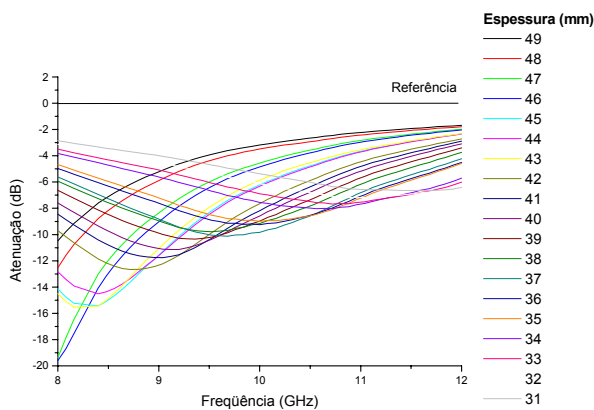


Fig. 3- Medidas de refletividade do MARE com a nanoferrita em espessuras que variam de 4,9 a 3,0 mm.

De forma a facilitar a visualização das medidas as curvas foram separadas em grupos de espessuras, afim de melhor apresentar o comportamento da onda eletromagnética no material. A Fig. 4 apresenta as espessuras de 4,9 a 4,6 mm. Nesta faixa de espessuras, o material apresenta uma atenuação da onda eletromagnética de aproximadamente -20 dB (99% de absorção da onda), porém seus pontos de maior atenuação encontram-se em frequências mais baixas (<8 GHz).

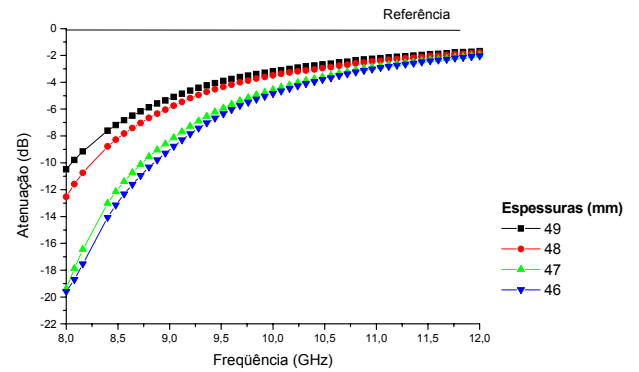


Fig.4. Medidas de refletividade do MARE com a nanoferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$, com espessuras de 4,6 a 4,9 mm.

As curvas de refletividade da amostra na faixa de espessuras de 4,4 a 3,9 mm estão apresentadas na Fig. 5. Pode-se observar um comportamento de atenuação ressonante, ou seja, a onda eletromagnética está sendo atenuada em uma faixa mais estreita de frequências. Esta atenuação apresenta-se na faixa de frequências entre 8 e 10 GHz, alcançando -16 dB de atenuação, que equivale a 97% de atenuação do sinal pela amostra, sendo que as maiores atenuações apresentam-se nas espessuras 4,4; 4,3 e 4,2 mm típicos de cancelamento de fase, $\lambda/4$ [11,12]. As outras espessuras apresentam-se com uma inclinação mais suave.

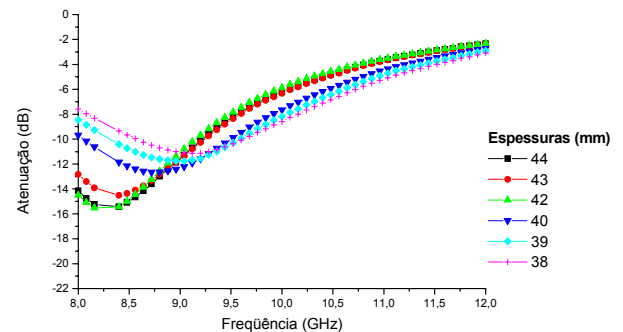


Fig.5. Medidas de refletividade do MARE com a nanoferrita $Ni_{0,2}Cu_{0,3}Zn_{0,5}Fe_2O_4$ com espessuras de 3,9 a 4,4 mm.

Observando-se o gráfico da Fig. 6, da amostra com espessuras entre 3,8 a 3,0 mm, não se verifica picos acentuados de atenuação. Nestas espessuras o material comporta-se como um atenuador em banda larga, com variação na frequência de melhor atenuação de aproximadamente -10 dB, que equivale a 90% de atenuação da onda incidente.

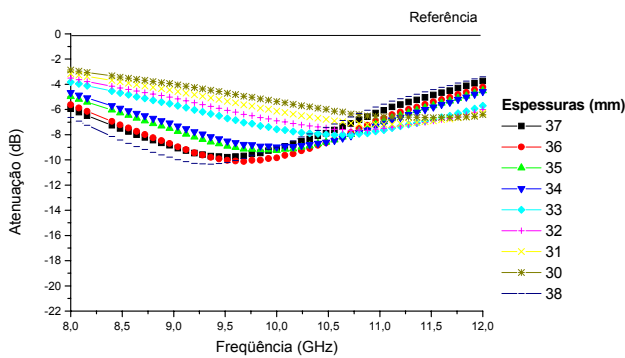


Fig. 6. Medidas de refletividade do MARE com a nanoferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ com espessuras de 3,0 a 3,9 mm.

O comportamento de atenuação da energia da onda eletromagnética, predominantemente por cancelamento de fases, $\lambda/4$, é característico de MARE com apenas uma camada^[6,7]. Neste mecanismo, a forma ressonante se apresenta em formato de “V”. Obtém-se MARE com boas atenuações da onda eletromagnética, mas com a desvantagem de elevadas espessuras, como pode ser verificado na Fig. 4. À medida que a espessura vai diminuindo, observa-se uma tendência de atenuação da onda eletromagnética em banda larga de freqüências, mas com uma diminuição na eficiência do centro absorvedor. Esta tendência pode ser observada nas Fig. 5 e 6.

IV. CONCLUSÃO

A nanoferrita $\text{Ni}_{0,2}\text{Cu}_{0,3}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ apresenta um desempenho satisfatório como centro absorvedor (90-99% de atenuação) para a manufatura de MARE na faixa de freqüências de 8-12 GHz (banda X) e a perspectiva de seu uso como absorvedor em banda larga. Apresenta também, a possibilidade de seu uso como MARE mais eficientes em freqüências mais baixas que as da banda X (<8 GHz).

REFERÊNCIAS

[1] Paulo, E.G.; Pinho, M.S.; Lima, C.R.; Gregori, M.L. e Ogasawara, T., *Compósitos de ferrita de Ni-Zn com policloropreno para utilização como materiais absorvedores de radar para a banda S*. Cerâmica, Vol. 50, nº314 (2004).

[2] Pinho, M.S.; Lima, R.C.; Soares, B.G. e Nunes, R.C.R., *Avaliação do Desempenho de Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética por Guia de Ondas*. Polímeros, Vol. 9, nº 4 (1999).

[3] Nohara, E.L., *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética (8-12 GHz) obtido pela Combinação de Compósitos Avançados Dielétricos e Revestimentos*

Magnéticos, Tese de Doutorado – Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), São José dos Campos, 2003.

[4] Dias, J.C.; Martin, I.M.; Nohara, E.L.; Rezende, M.C., *Refletividade de Fótons Microondas por tintas Poliuretânicas Aditadas com Ferritas de NiZn e MnZn*. Revista de Física Aplicada e Instrumentação, Vol. 18, nº 1 (2005).

[5] Petrov, V.M. and Gagulin, V.V., *Microwave Absorbing Materials*. Inorganic Materials, Vol. 37, nº 2 (2001) 93-98.

[6] Ruan, S.; Xu, B.; Suo, H.; Wu, F.; Xiang, S. And Zhao, M., *Microwave absorptive behavior of ZnCo-substituted W-type Ba hexaferrite nanocrystalline composite material*. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 212 (2000) 175}177.

[7] Liu, J.R.; Itoh, M. and Machidaa, K., *Magnetic and electromagnetic wave absorption properties of α -Fe/Z-type Ba-ferrite nanocomposites*. Applied Physics Letters 88, 062503 (2006).

[8] Faez, R.; Rezende, M.C; Martin, I.M. e De Paoli, M.A., *Polímeros Condutores Intrínsecos e seu Potencial em Blindagem de Radiação Eletromagnéticas*. Polímeros: Ciência e Tecnologia, Vol. 10, nº 3 (2000) 130-137.

[9] Callister, W. D. *Ciência e Engenharia de Materiais, Uma Introdução*. 5ªed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2002, 589p.

[10] Verma, A ; Mendiratta, R.G ; Goel, T.C. and Dube, D.C. *Microwave Studies on Strontium Ferrite Based Absorbers*, Journal of Electroceramics, 8, 203-208 (2002).

[11] Simões, R., *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética na faixa de 8 a 12 GHz*. Dissertação (Mestrado Profissionalizante) – Curso: Engenharia Mecânica – Área: Tecnologia de Materiais e Processos de Fabricação, Universidade de Taubaté, Taubaté, 2005.

[12] Giannakopoulou, T., Kontogeorgakos, A., Kordas, G. *Single-Layer Microwave Absorbers: Influence Of Dielectric And Magnetic Losses On The Layer Thickness*. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, 263, 173-181, 2003.

[13] Lee, S. M.; *International Encyclopedia of Composites*. New York: VHC Publishers, p. 404-430, v.6, 1991.