



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE**  
**MATERIAIS**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS,  
MAGNÉTICAS, TERMORESISTIVAS E TERMOELÉTRICAS DO  
MICROCOMPÓSITO  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$**

**WICTOR MAGNUS PATRÍCIO ARAÚJO DE LIMA**  
**Orientador: Prof. Dr. Ramon Alves Torquato**

**JOÃO PESSOA, PB**  
**27 de Fevereiro de 2024**

WICTOR MAGNUS PATRÍCIO ARAÚJO DE LIMA

**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS,  
MAGNÉTICAS, TERMORESISTIVAS E TERMOELÉTRICAS DO  
MICROCOMPÓSITO  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPECM, do Centro de Tecnologia - CT da Universidade Federal da Paraíba – UFPB, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

**Orientador:** Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

**Co-Orientador:** Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

**JOÃO PESSOA, PB**

**27 de Fevereiro de 2024**

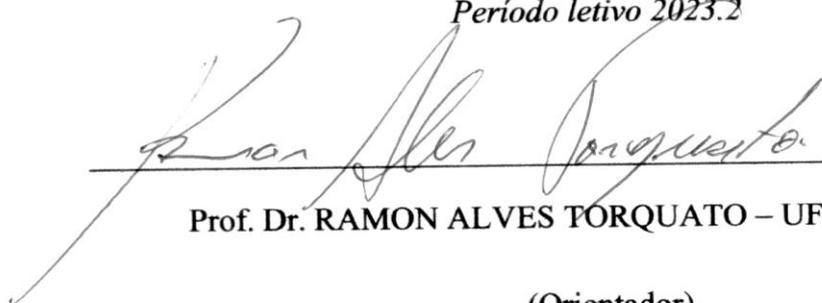
**AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS, MORFOLÓGICAS,  
MAGNÉTICAS, TERMORESISTIVAS E TERMOELÉTRICAS DO  
MICROCOMPÓSITO  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$**

Por

**Wictor Magnus Patrício Araújo de Lima**

*Dissertação aprovada em 27 de Fevereiro de 2023*

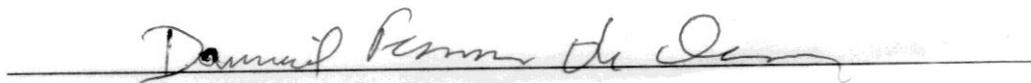
*Período letivo 2023.2*



---

Prof. Dr. RAMON ALVES TORQUATO – UFPB/PPCEM

(Orientador)



---

Prof. Dr. DANNIEL FERREIRA DE OLIVEIRA – UFPB/PPCEM

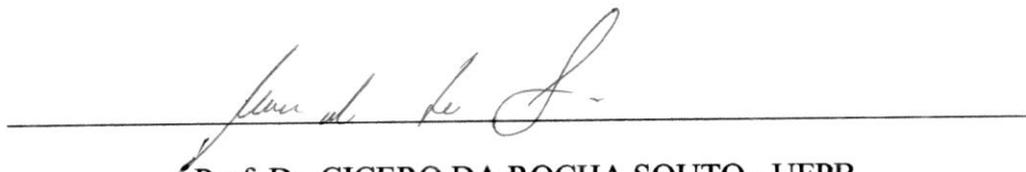
(Co-Orientador)



---

Prof. Dr. HEBER SIVINI FERREIRA – UFPB/PPCEM

(Examinador Interno)



---

Prof. Dr. CICERO DA ROCHA SOUTO - UFPB

(Examinador Externo)

**FICHA DE CATOLOGAÇÃO****Catálogo na publicação  
Seção de Catalogação e Classificação**

L732a Lima, Wictor Magnus Patrício Araújo de.  
Avaliação das características estruturais,  
morfológicas, magnéticas, termoresistivas e  
termoelétricas do microcompósito  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x})_{1-y}$   
 $(\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$  / Wictor Magnus Patrício Araújo de  
Lima. - João Pessoa, 2024.

108 f. : il.

Orientação: Ramon Alves Torquato.

Coorientação: Danniel Ferreira de Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Microcompósitos - Termoeletricidade. 2.  
Microcompósitos - Termoresistividade. 3. ZnO e ligas  
Heusler. 4. Coeficiente de Seebeck. I. Torquato, Ramon  
Alves. II. Oliveira, Danniel Ferreira de. III. Título.

UFPB/BC

CDU 621(043)

## DEDICATÓRIA

“Ao Senhor, que gentilmente guiou-me em cada jornada, em cada entrada acolhida e em cada saída obstaculizada. Aquele que desde o alvorecer da existência foi o próprio verbo, a essência que repousava junto a Deus, sendo Ele próprio divino. Aquele cuja influência permeia a criação, sem a qual nada poderia ter vindo a existir. A luz que irradia nos recantos mais sombrios. A força que moldou e preencheu o que era antes apenas um vácuo de formas.”

## AGRADECIMENTOS

Ao Senhor, antes de tudo, minha gratidão eterna por ter me guiado, guardado e resgatado. Pelo dom do intelecto que me foi generosamente concedido, o qual busco lapidá-lo para que brilhe em honra ao Teu nome em todas as dimensões da vida. Reconheço que, sem Sua orientação, eu estaria perdido em meio às adversidades. É Ele quem coloca em meu caminho almas benevolentes, amigáveis e solidárias, que refletem de maneira delicada Seu desejo de prosperidade, saúde e felicidade para todos os Seus filhos. Que minha jornada seja um reflexo radiante de Tua luz, inspirando e iluminando aqueles que cruzarem meu caminho.

A minha família que sempre me acompanhou em minhas decisões. A minha mãe e irmã que sempre ajudaram e auxiliaram no que poderiam.

Agradeço ao meu orientador, Ramon Torquato, por me aceitar no projeto de mestrado e por sua paciência e disponibilidade constantes. Desde minha graduação, ele tem compartilhado seu conhecimento e me ajudado a crescer como pesquisador. Ao meu co-orientador, Danniell Oliveira, agradeço pelo auxílio, suporte e paciência. Ambos foram orientadores sempre presentes.

Expresso minha gratidão aos professores que concordaram em compor a banca de mestrado e pelas valiosas sugestões: Heber Sivini e Cicero Souto. Também agradeço aos professores que, de alguma forma, facilitaram este percurso de mestrado: Ieverton Caiandre, Tibério Passos e Daniel Macedo. Aos técnicos Meyson e Joelma, meu reconhecimento pelo apoio prestado.

Não posso deixar de mencionar meus grandes amigos: Gabriely Falcão, Ana Luiza, Yasmin Araújo e Paulo Odon. Eles têm sido um apoio constante, sempre presentes em cada decisão, compreendendo e celebrando minhas conquistas. Agradeço também a Iago Pontes pelas risadas compartilhadas no laboratório, e a Iris Duarte pela excelente companhia de pesquisa e amizade.

À minha amada igreja e aos meus pastores maravilhosos, Whodson Almeida, Angélica Custódio e Andinho, expresso minha gratidão. Eles sempre têm uma palavra sábia, oferecem auxílio e orientação, sendo fontes de inspiração e apoio em minha jornada.

## RESUMO

Neste presente trabalho foi avaliada a influência da adição da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  em proporções variadas ( $y = 0, 2,5, 5, 10, 20$  e  $40$ ) em uma matriz cerâmica  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0,05$  e  $0,1$ ), na formação de um microcompósito. O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) desperta um interesse considerável devido à sua notável versatilidade, que é derivada de suas propriedades físicas e químicas singulares. A dopagem de  $\text{ZnO}$  com metais de transição ou a sua incorporação em compósitos são estratégias amplamente empregadas para aprimorar suas propriedades. Contudo, é observada uma lacuna significativa na literatura acadêmica em relação aos estudos envolvendo a formação de compósitos com a liga Heusler, representando uma área de pesquisa subexplorada. O objetivo deste estudo é avaliar o impacto da inclusão da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  em proporções variadas ( $y = 0, 2,5, 5, 10, 20$  e  $40$ ) em uma matriz cerâmica  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ( $x = 0,05$  e  $0,1$ ), visando à formação de um microcompósito. As propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas, termoresistivas e termoelétricas foram investigadas. Os sistemas  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  foram sintetizados através do método de reação de combustão. Os microcompósitos  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$  foram preparados com sucesso, empregando uma prensagem uniaxial de  $191,1$  MPa para a confecção das pastilhas, seguida de sinterização a  $950^\circ\text{C}$ . Todas as amostras do microcompósito de classe Ni05 e Ni10 exibiram uma boa relação linear entre o logaritmo da resistividade elétrica ( $\ln\rho$ ) e o recíproco da temperatura absoluta ( $1000/T$ ) a  $300\text{K}$ - $360\text{K}$ . Os valores das constantes A, B e C são características de comportamento NTC, e suas curvas aproximam-se da experimental. A resistividade  $\rho_{305}$ , e os coeficientes  $\beta$ ,  $\alpha$  e SF obtidas dos termistores são aproximadamente  $0,12$  M $\Omega\text{cm}$  a  $8,9$  M $\Omega\text{cm}$ ,  $5026$  K a  $9780$  K,  $0,017$  K $^{-1}$  a  $0,024$  K $^{-1}$  e  $1,03$  a  $1,47$ . Disto, é observado menores valores de  $\beta$ , um conjunto de maiores valores de  $\alpha$ , e baixas energias de ativação são obtidos para a classe Ni10, onde melhores propriedades de termoresistividade são observadas. As propriedades magnéticas das amostras aumentaram conforme aumentasse o teor de adição da liga, sendo as faixas de  $51,7$  a  $75$  para  $H_c$ ,  $0,018$  a  $1,43$  para  $M_s$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  a  $0,15$  para  $M_r$ . Os valores da banda de *gap* permaneceram na faixa de materiais semicondutores com valores de  $2,23$  a  $2,77$  eV. As características magnéticas, termoelétricas e termoresistivas podem ser ajustadas para o valor desejado alterando o conteúdo de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  na matriz  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ . Os resultados demonstram potencial do sistema estudado para materiais com desempenho NTC, com propriedades magnéticas e

termoelétricas.

**Palavras-chave:** Termistor, coeficiente de Seebeck, termoresistividade, termoeletricidade, ZnO e ligas Heusler.

### ABSTRACT

In this present study, the influence of adding the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  alloy in varied proportions ( $y = 0, 2.5, 5, 10, 20,$  and  $40$ ) to a  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ceramic matrix ( $x = 0.05$  and  $0.1$ ) was evaluated for the formation of a microcomposite. Zinc oxide (ZnO) arouses considerable interest due to its remarkable versatility, stemming from its unique physical and chemical properties. Doping ZnO with transition metals or incorporating it into composites are widely employed strategies to enhance its properties. However, a significant gap in academic literature is observed regarding studies involving the formation of composites with the Heusler alloy, representing an underexplored research area. The objective of this study is to evaluate the impact of including the  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  alloy in varied proportions ( $y = 0, 2.5, 5, 10, 20,$  and  $40$ ) in a  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  ceramic matrix ( $x = 0.05$  and  $0.1$ ), aiming at the formation of a microcomposite. Structural, morphological, magnetic, thermoresistive, and thermoelectric properties were investigated. The  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  systems were synthesized through the combustion reaction method. The microcomposites  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$  were successfully prepared using a uniaxial pressing of 191.1 MPa for pellet fabrication, followed by sintering at 950°C. All samples of the Ni05 and Ni10 microcomposite classes exhibited a good linear relationship between the logarithm of electrical resistivity ( $\ln\rho$ ) and the reciprocal of the absolute temperature ( $1000/T$ ) at 300K-360K. The values of the constants A, B, and C are characteristic of NTC behavior, and their curves approximate the experimental data. The resistivity  $\rho_{305}$ , and the coefficients  $\beta$ ,  $\alpha$ , and NF obtained from the thermistors are approximately 0.12 M $\Omega$ cm to 8.9 M $\Omega$ cm, 5026 K to 9780 K, 0.017 K<sup>-1</sup> to 0.024 K<sup>-1</sup>, and 1.03 to 1.47, respectively. Furthermore, it is observed that lower values of  $\beta$  and a set of higher values of  $\alpha$ , and low activation energies are obtained for the Ni10 class, where better thermoresistive properties are observed. The magnetic properties of the samples increased as the alloy addition content increased, ranging from 51.7 to 75 for  $H_c$ , 0.018 to 1.43 for  $M_s$ , and  $2 \cdot 10^{-4}$  to 0.15 for  $M_r$ . The band gap values remained in the range of semiconductor materials with values from 2.23 to 2.77 eV. The magnetic, thermoelectric, and thermoresistive characteristics can be adjusted to the desired value by altering the content of  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  in the  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  matrix. The results demonstrate the potential

of the studied system for NTC performance materials, with magnetic and thermoelectric properties.

**Keywords:** Thermistor, Seebeck coefficient, thermoresistivity, thermoelectricity, ZnO, and Heusler alloys.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> (a) Representação esquemática dos níveis de energia associados ao átomo de hidrogênio, (b) formação dos níveis de energia específicos da molécula de hidrogênio. ...	22
<b>Figura 2.</b> (a) representação esquemática dos níveis de energia associados ao átomo de hidrogênio, (b) formação específica dos níveis de energia relacionados à molécula de hidrogênio.....	23
<b>Figura 3:</b> Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes .....	24
<b>Figura 4:</b> Variação da concentração de portadores intrínsecos em relação à temperatura para os elementos germânio e silício.....	26
<b>Figura 5:</b> Ilustração esquemática dos níveis de impurezas dentro do gap de semicondutores dopados. As energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência são representadas por $E_c$ e $E_v$ , respectivamente.....	27
<b>Figura 6:</b> Representações da (a) Linha de campo magnético, e (b) polos de um ímã.....	29
<b>Figura 7:</b> (a) Momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons, (b) momento de dipolo angular magnético orbital.....	30
<b>Figura 8:</b> Efeito do material do núcleo na densidade de fluxo. Momentos magnéticos mais fortes são observados em materiais paramagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos em comparação aos diamagnéticos para o mesmo campo aplicado.....	33
<b>Figura 9:</b> (a) Esboço de domínios magnéticos, indicando fronteiras entre eles e limites de grãos. (b) Mudanças contínuas na direção dos momentos magnéticos ao longo das fronteiras dos domínios.....	35
<b>Figura 10:</b> (a) Magnetização de um Ferromagnético até a saturação, (b) Curvas de Histerese de Materiais Magnéticos Duros e Moles .....	36
<b>Figura 11:</b> Comportamento característico de PTC e NTC. ....	39
<b>Figura 12:</b> Ilustração esquemática de um gerador termoelétrico .....	43
<b>Figura 13:</b> Ilustrações gráficas dos métodos (a) integral, e (b) diferencial de medição do coeficiente de Seebeck.....	43
<b>Figura 14:</b> (a) Estrutura cristalina Hexagonal com base de um átomo, e (b) estrutura hexagonal com base de dois átomos (ZnO).....	48
<b>Figura 15:</b> (a) Estrutura cristalina Wurtzita de óxido de zinco (ZnO). (b) Sequência de empilhamento de planos compactos para a estrutura hexagonal compacta.....	49
<b>Figura 16:</b> Combinações X, Y, Z para uma liga tipo Heusler .....	52

<b>Figura 17:</b> Rede com momentos localicos para compostos (a) Meio-Heusler, (b) Heusler X <sub>2</sub> YZ.....	53
<b>Figura 18:</b> Modos básicos de síntese de combustão. Superior: SHS; Inferior: Explosão térmica.....	57
<b>Figura 19:</b> (a) formula estrutural da ureia, (b) representações em 3D, e c) modelo de preenchimento espacial.....	62
<b>Figura 20:</b> Fluxograma de decomposição dos oxidantes e redutores de uma síntese por combustão.....	64
<b>Figura 21.</b> Esquema de medição para teste de termoresistência e termoeletricidade.....	75
<b>Figura 22:</b> Difração de raios X das amostras Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020, Ni1040 e Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> .....	76
<b>Figura 23:</b> Difração de raios X do pico de maior intensidade para classe de amostras (a) Ni05 e (b) Ni10.....	78
<b>Figura 24:</b> Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 1223K, (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520, (f) Ni0540 ampliada 5000x. ....	79
<b>Figura 25:</b> Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 950°C, (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, (f) Ni1040 ampliada 5000x. ....	80
<b>Figura 26:</b> Imagens MEV da interface entre material cerâmico e a liga, (a) Ni0525, (b) Ni1020, (c) Ni0540, e (d) Ni1020 sinterizadas a 950°C.....	81
<b>Figura 27:</b> Perfis de distribuição de partículas do pó das amostras (a) Ni05, (b) Ni10 e (c) Ni <sub>50</sub> Mn <sub>37</sub> Sn <sub>10</sub> Cu <sub>3</sub> .....	82
<b>Figura 28:</b> (a) Banda de gap das amostras de classe Ni05, (b) Absorbância das amostra de classe Ni05.....	84
<b>Figura 29:</b> (a) Banda de gap das amostras de classe Ni10; (b) Absorbância das amostra de classe Ni10.....	84
<b>Figura 30:</b> Curvas de magnetização das amostras Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0510, Ni0520 e Ni0540. ....	86
<b>Figura 31:</b> Curvas de magnetização das amostras Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020 e Ni1040. ....	87
<b>Figura 32:</b> Resistividade Elétrica vs Temperatura calculada e experimental das Amostras (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520 e (f) Ni0540.....	90
<b>Figura 33:</b> Resistividade Elétrica vs Temperatura calculada e experimental das Amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020 e (f) Ni1040.....	91

<b>Figura 34:</b> $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) das amostras (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520 e (f) Ni0540. ....	93
<b>Figura 35:</b> $\ln(\rho)$ em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) das amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020 e (f) Ni1040. ....	94
<b>Figura 36:</b> Relação entre $\rho_{300}$ , parâmetro $\beta$ e percentual de adição de liga em (a) Ni05, e (b) Ni10. ....	96
<b>Figura 37:</b> Relação entre os parâmetros $\alpha$ , $\beta$ e a energia de ativação para a classe (a) Ni05, e (b) Ni10. ....	96
<b>Figura 38:</b> Potencial elétrico em função da temperatura para as amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, e (f) Ni1040. ....	98
<b>Figura 39:</b> Potencial elétrico em função da temperatura para as amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, e (f) Ni1040. ....	99

**LISTA DE TABELAS**

<b>Tabela 1.</b> Lista de combustíveis usados para a síntese de reação de combustão.....	61
<b>Tabela 2.</b> Informações dos Reagentes .....	67
<b>Tabela 3.</b> Sistemas e a proporções de cada reagente que será utilizado para matriz.....	69
<b>Tabela 4.</b> Densidade determinadas para cada pó.....	70
<b>Tabela 5.</b> Quantidade em gramas para formação das amostras de classe Ni05.....	70
<b>Tabela 6.</b> Quantidade em gramas para formação das amostras de classe Ni10.....	70
<b>Tabela 7.</b> Nomenclatura para proporção de mistura na formação dos compósitos .....	70
<b>Tabela 8.</b> Parâmetros magnéticos – Classe Ni05.....	88
<b>Tabela 9.</b> Parâmetros magnéticos – Classe Ni10.....	88
<b>Tabela 10.</b> Parâmetros – Classe de amostras Ni05 e Ni10 .....	95

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>X</b>
<b>LISTA DE TABELAS.....</b>	<b>XIII</b>
<b>CAPÍTULO I .....</b>	<b>17</b>
<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>19</b>
2.1. Objetivo Geral.....	19
2.2. Objetivo Específicos .....	19
<b>CAPÍTULO II.....</b>	<b>21</b>
<b>3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....</b>	<b>21</b>
3.1. Materiais Semicondutores e suas propriedades elétricas .....	21
3.1.1. Energia de Fermi.....	24
3.1.2. Semicondutor intrínseco e extrínseco .....	25
3.1.2.1. Elementos doadores e aceitadores.....	26
3.2. Magnetismo, Materiais magnéticos.....	28
3.2.1. Propriedades Magnéticas dos Materiais .....	29
3.2.1.1. Estrutura de domínio e o ciclo de histerese.....	35
3.3. Propriedade de Termoresistividade.....	37
3.3.1. Termistores NTC .....	39
3.4. Materiais Termoelétricos e propriedade de Termoeletricidade.....	42
3.5. Óxido de Zinco e suas propriedades .....	47
3.6. Ligas Heusler.....	51
3.6.1. Sistema Ni–Mn–Sn .....	54
3.7. Síntese por Reação de Combustão .....	56
3.7.1. A Técnica da Reação de Combustão .....	59
3.7.2. Agente Oxidante .....	60
3.7.3. Agente Redutor – Nitratos Metálicos .....	65

3.7.4. Influência tempo de reação e da atmosfera.....	65
3.7.5. Mecanismo de aquecimento.....	65
<b>CAPÍTULO III .....</b>	<b>67</b>
<b>4. MATERIAIS .....</b>	<b>67</b>
<b>5. MÉTODOS.....</b>	<b>67</b>
5.1. Síntese dos materiais .....	67
<b>6. CARACTERIZAÇÕES .....</b>	<b>71</b>
6.1. Difração de Raios X (DRX) .....	71
6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
6.3. Análise da Distribuição e Tamanho das Partículas .....	72
6.4. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	73
6.5. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	74
6.6. Ensaio de Termorresistência e de Termoeletricidade .....	74
<b>CAPÍTULO IV.....</b>	<b>76</b>
<b>7. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>76</b>
7.1. Difração de Raios X (DRX).....	76
7.2. Morfologia.....	78
7.3. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis).....	83
7.4. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM).....	85
7.5. Ensaio de Termorresistência .....	88
7.6. Ensaio de Termoeletricidade .....	97
<b>CAPÍTULO V .....</b>	<b>100</b>
<b>8. CONCLUSÃO.....</b>	<b>100</b>
<b>CAPÍTULO VI.....</b>	<b>102</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>102</b>

## ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO

Este trabalho está dividido em seis capítulos, dispostos da seguinte forma:

### **Capítulo I:**

Neste capítulo, é apresentada uma breve introdução sobre a significância dos termistores na sociedade, destacando a pesquisa e desenvolvimento desses dispositivos por meio de novos métodos de síntese, materiais inovadores e propriedades. Além disso, são delineados os objetivos gerais e específicos deste estudo.

### **Capítulo II:**

Nesta seção, está presente uma fundamentação teórica sobre os materiais semicondutores e suas propriedades elétricas, as propriedades magnéticas dos materiais, propriedade de termoresistividade e termoeletricidade, bem como dispositivos com essas propriedades, sistema ZnY, uma breve introdução sobre as Ligas Heusler, e a síntese por reação de combustão.

### **Capítulo III:**

Aqui são detalhados os materiais e métodos empregados na elaboração e caracterização dos microcompósitos, juntamente com uma breve explicação das técnicas de caracterização utilizadas para avaliar as propriedades dos microcompósitos investigados neste estudo.

### **Capítulo IV:**

Os resultados e discussões referentes aos microcompósitos se encontram neste capítulo.

### **Capítulo V:**

Consta aqui a conclusão deste trabalho.

### **Capítulo VI:**

Estão localizadas neste capítulo as referências utilizadas como meio de fundamentar este trabalho.

## CAPÍTULO I

### 1. INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) vem se destacando como um material altamente versátil devido às suas propriedades físicas e químicas. Com uma larga estrutura de banda (3.37 eV), controle da resistividade, estabilidade eletroquímica, alta transparência e mobilidade de elétrons, o ZnO tem sido amplamente reconhecido por suas aplicações em uma variedade de campos, incluindo semicondutores, fotocatalise, sensores e dispositivos optoeletrônicos (Raha, et al., 2022; Janotti, et al., 2009).

A busca contínua por materiais eficientes, sustentáveis e acessíveis tem impulsionado seu desenvolvimento, levando a uma ampla gama de aplicações, como propriedades antibacterianas, piezoelétricas, capacidade de absorção de UV, uso em células solares, agricultura, transporte de medicamentos e aplicações biomédicas. Os métodos diversos de síntese utilizados para o desenvolvimento do óxido de zinco (ZnO), incluindo a deposição química de vapor (Martín, et al., 2021), precipitação (Kotresh, et al., 2021), método Pechini (Rodrigues, 2019), sol-gel (Arya, et al., 2021), hidrotérmico (Gerbreder, et al., 2020) e reação de combustão (Lima, et al., 2022), proporcionam uma gama de modificações estruturais, tais como nanobastões (Devaraj, et al., 2012), nanoagulhas (Luo, et al., 2021), nanofitas (Wang, et al., 2020), nanotubos (Xing, et al., 2003), nanofios (Martinez, et al., 2020), nanofolhas (Chen, et al., 2005) e nanopartículas (Czyżowska, et al., 2020). Essa capacidade de manipular suas propriedades torna o ZnO singular, proporcionando versatilidade em uma ampla gama de setores industriais e científicos. Isso destaca a importância da pesquisa e estudo do ZnO para impulsionar a inovação e o progresso tecnológico.

Materiais cerâmicos do tipo ZnX, onde X é um metal de transição, também vem sendo extensivamente pesquisados e combinados com outros materiais para formação de microcompósitos. Ao utilizar metais de transição como dopantes, pesquisadores conseguiram ajustar as características de sensores de temperatura para diferentes aplicações, desde operações em elevadas temperaturas até condições criogênicas. Lima et al. (2021) delinearam o desenvolvimento de termistores com propriedades termoresistivas, empregando o ZnO como matriz e o níquel como dopante, destacando sua aplicabilidade especial em termistores NTC comerciais. A utilização de cobre como dopante, conforme

evidenciado por Lima et al. (2022), permitiu a adaptação das propriedades termoresistivas com potenciais aplicações em elevadas temperaturas. Zárata et al. (2023), ao aplicarem o método de Solution Blow Spraying (SBS), investigaram as propriedades elétricas de filmes compostos de PAni/PLA/ZnO, identificando possíveis aplicações para dispositivos NTC em temperaturas criogênicas.

Além de suas propriedades de termoresistividade, o óxido de zinco (ZnO) tem sido reconhecido por seus potenciais propriedades termoelétricas, o que o torna um material promissor para aplicações em conversão de energia térmica em energia elétrica. Nos últimos anos, houve uma crescente demanda por materiais termoelétricos (TE) eficientes, duráveis, atóxicos e econômicos, e a versatilidade do ZnO tem sido destacada em atender a essas exigências (Sulaiman, et al., 2022). Diversas estratégias têm sido exploradas para o desenvolvimento dessas propriedades, incluindo o controle morfológico, a introdução de íons e a criação de defeitos controlados. Pesquisas recentes têm se concentrado no aprimoramento das propriedades termoelétricas do ZnO por meio da dopagem com elementos como alumínio (Mayandi, et al., 2021), níquel e manganês (Rehman, et al., 2023). No entanto, é crucial realizar estudos mais abrangentes para avaliar os efeitos da dopagem de outros metais de transição, além de explorar a formação de microcompósitos utilizando materiais que possuam propriedades termoelétricas capazes de interagir ou reforçar a termoeletricidade do ZnO.

Ligas Heusler demonstram ser um bom candidato a formação de um microcompósito com ZnO. Essa ligas pertencem a um grupo de intermetálicos ternários com a composição estequiométrica XYZ ou  $X_2YZ$ , com diversas propriedades como elétrica, magnética e termoelétricas (Chen, et al., 2024). A comparabilidade estrutural com estruturas convencionais de wurtzita e mistura de zinco, bem como semelhança com semicondutores de sal rochoso (Toual, et al., 2024), podem facilitar um processo de interação na formação de um microcompósito. Estudos recentes (Silva, et al., 2021), indicaram uma forma eficiente e economicamente vantajosa de sintetizar a liga NiMnSn, mantendo suas propriedades características. Além disso, foi observado que essa liga apresenta propriedades de termoresistividade associadas a transformações estruturais, o que pode ser particularmente interessante na formação de um microcompósito (Repaka, et al., 2015; Türkan Malkoc, 2023).

Entretanto, o baixo desempenho de condutividade elétrica ainda prejudica o real

potencial do ZnO para aplicações termoelétricas (Rehman, et al., 2023). Uma boa alternativa seria soluções sólidas de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ , onde o níquel desempenha o papel de dopante doador de elétrons, pois cria um nível de energia doador próximo ao nível de condução (condução por bandas). A presença dos estados de oxidação  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Ni}^{3+}$  possibilita a condução por saltos, que é aprimorado com aumento da temperatura, resultando em propriedades de termoresistividade (Sun, 2016; Feteira, 2009).

Uma alternativa eficiente para a síntese da solução sólida  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  é a reação de combustão, que tem ganhado destaque devido à sua simplicidade, baixo custo, capacidade de controle da homogeneidade química, poucas etapas envolvidas e eficácia na produção de pó com alta pureza e características nanométricas. Esse método tem se mostrado promissor para a produção de materiais com composição controlada e propriedades desejadas (Lima, et al., 2022; Lima, et al., 2021).

Neste estudo, uma nova classe de nanopartículas de  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  (onde  $x = 0,05$  e  $0,1$ ) foi sintetizada, para formar duas matrizes cerâmicas Ni05 e Ni10, que posteriormente combinada com partículas de  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  em diferentes proporções (0%, 2,5%, 5%, 10%, 20% e 40% de adição). O principal objetivo foi investigar como essas combinações afetam a estrutura e as propriedades magnéticas, elétricas e termoelétricas dos materiais resultantes. Esta abordagem oferece perspectivas promissoras para o desenvolvimento de novos materiais microcompósitos com propriedades magnéticas, termoresistivas e termoelétricas, abrindo caminho para potenciais aplicações em diversas áreas tecnológicas.

## **2. OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Desenvolvimento de um microcomposto através da incorporação de uma liga de Heuler a uma matriz cerâmica semicondutora dopada, com o objetivo de investigar suas propriedades magnéticas, termoresistivas e termoelétricas.

### **2.2. Objetivo Específicos**

- Produzir o sistema  $\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$  sendo  $x = 0,05$  e  $0,1$  via reação de combustão;
- Produzir a liga Heusler com composição  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ .
- Desenvolver microcompósitos com proporções de adição liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$  de 0%,

2,5%, 5%, 10%, 20%, e 40% a matriz cerâmica;

- Investigar as propriedades termorresistivas de um termistor NTC.
- Avaliar as propriedades termoelétricas de um termistor NTC.
- Analisar a resposta magnética dos microcompósitos
- Estudar a resposta semicondutora dos sistemas produzidos.

## CAPÍTULO II

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1. Materiais Semicondutores e suas propriedades elétricas

As propriedades elétricas dos materiais desempenham um papel crucial no avanço da tecnologia e contribuem significativamente para diversos setores da sociedade. A compreensão dessas propriedades é essencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, sistemas de comunicação, energia, medicina e muito mais.

Em primeiro lugar, a manipulação das propriedades elétricas permite a criação de materiais semicondutores que formam a base para a eletrônica moderna. Os semicondutores são fundamentais para a fabricação de componentes eletrônicos, como transistores, circuitos integrados e microprocessadores, que são vitais para o funcionamento de computadores, smartphones e uma variedade de dispositivos eletrônicos presentes em nosso cotidiano (Callister, 2018).

Além disso, a compreensão das propriedades elétricas dos materiais é essencial para o desenvolvimento de semicondutores, que são utilizados em dispositivos como diodos, transistores e circuitos integrados, sendo fundamentais para a fabricação de chips e microprocessadores, contribuindo diretamente para o avanço da capacidade de processamento e armazenamento de dados (Rezende, 2014).

A compreensão e manipulação das propriedades elétricas dos materiais é fundamental para diversos campos da ciência e engenharia dos materiais. A resposta de um material à aplicação de um campo elétrico é um fenômeno crucial a ser analisado, e essa análise é frequentemente realizada por meio do estudo da condução elétrica ( $\sigma$ ). A condução elétrica, indicada pela facilidade de um material em conduzir corrente elétrica, é expressa pela equação

$$\sigma = 1/\rho \tag{1}$$

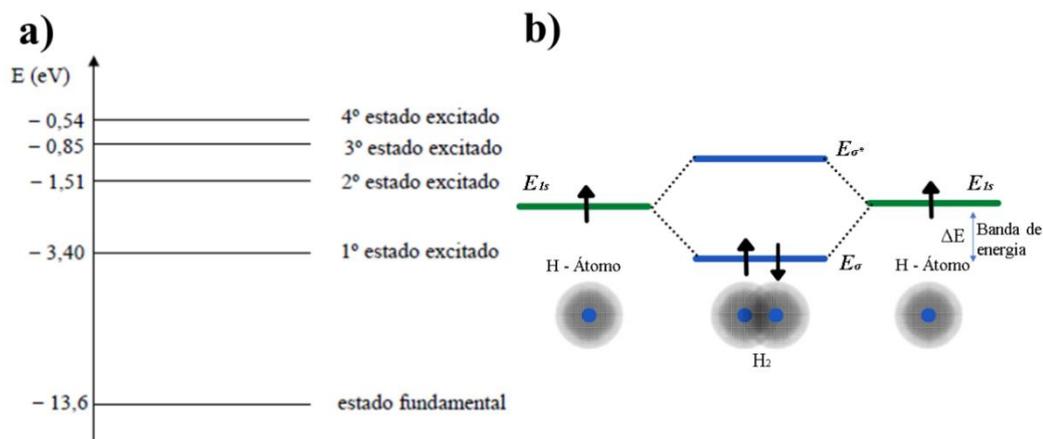
onde  $\rho$  representa a resistividade do material (CALLISTER, 2018). A equação 1 destaca a relação inversa entre a condutividade elétrica e a resistividade do material. Com base nessa capacidade de condução, os materiais sólidos são classificados em condutores,

semicondutores e isolantes. Os materiais semicondutores, em particular, apresentam condutividades intermediárias, situando-se na faixa de  $10^{-6}$  a  $10^4$   $(\Omega\text{m})^{-1}$ . Essa classificação é excelente para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos e para a compreensão de diversas aplicações tecnológicas e científicas.

A geração de corrente elétrica, que resulta do deslocamento de partículas eletricamente carregadas, podem ser orientadas por forças oriundas da aplicação de um campo elétrico externo. Entretanto, a natureza desse deslocamento é determinada pelo tipo de carga das partículas, podendo estas serem aceleradas na direção do campo elétrico ou em sentido contrário. Em materiais sólidos, a condução elétrica é predominantemente conduzida por um fluxo de elétrons, fenômeno denominado condução eletrônica. A eficiência desse processo é grandemente influenciada pelo número de elétrons disponíveis para participar na condução. É relevante observar que nem todos os elétrons presentes em um átomo são acelerados na presença de um campo elétrico, uma vez que a disponibilidade dessas partículas está intrinsecamente relacionada aos níveis eletrônicos e à distribuição desses elétrons dentro desses níveis (REZENDE, 2014).

Cada átomo quando isolado ou mantido a distâncias substanciais de outros átomos, apresenta seus próprios níveis de energia atômica e configuração eletrônica próprios. Essa singularidade é evidenciada na Figura 1 (a), que esquematiza os níveis de energia para o átomo de hidrogênio. Nessa representação, o estado fundamental está localizado a 13,6 eV, posicionado abaixo do nível de energia onde os elétrons são livres. Em seguida, são apresentados os estados mais excitados do átomo. Quando um elétron é completamente liberado do próton, ele atinge os níveis de energia associados ao elétron livre, conforme discutido por Rezende (2014) e Neamen (2000).

**Figura 1.** (a) Representação esquemática dos níveis de energia associados ao átomo de hidrogênio, (b) formação dos níveis de energia específicos da molécula de hidrogênio.

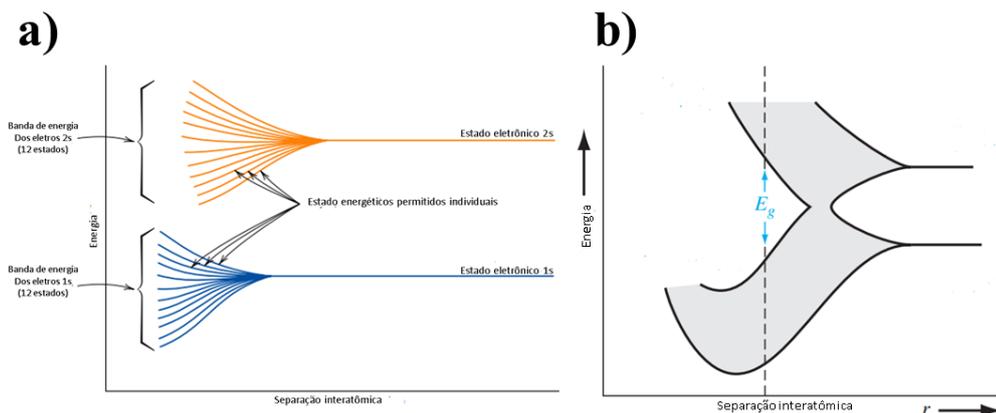


Fonte: NEAMEN, 2000. Adaptado.

Na Figura 1 (b), ao aproximar-se dois átomos hidrogênio, observa-se uma leve perturbação nos níveis de energia de cada átomo devido à presença do vizinho, resultando na divisão desses níveis. O primeiro apresenta um nível mais baixo de energia, com uma propensão dos elétrons ocuparem esse estado, enquanto o segundo exibe um nível mais elevado. Essa interação favorece energeticamente a formação da molécula  $H_2$ . Conforme os átomos se agregam para constituir uma estrutura material específica, essas divisões nos níveis de energia persistem, formando uma extensa série de níveis próximos uns dos outros. Isso pode ser interpretado como a configuração de uma banda contínua de energia, como ilustrado na Figura 2 (a) (NEAMEN, 2000).

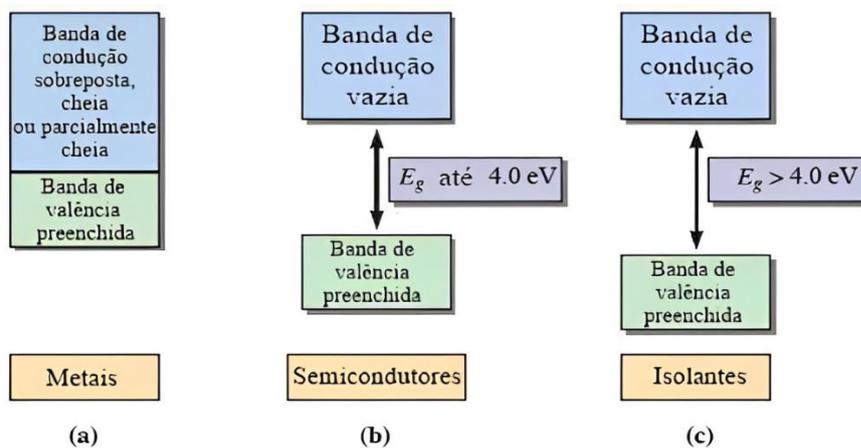
Num típico diagrama de banda de energia de um semiconductor, a Figura 2(b) destaca uma região superior de energia, denominada banda de condução, e uma região inferior, a banda de valência, ocupada por elétrons mais propensos a se tornarem livres. Entre essas bandas, existe uma região proibida de energia, conhecida como intervalo de banda proibida. Em materiais puros, essa região, denominada *gap*, não pode ser ocupada por elétrons. A magnitude desse intervalo de banda proibida influencia diretamente a condutividade elétrica do material. Quanto maior o *gap*, mais difícil torna-se a passagem de elétrons da banda de condução para a banda de valência, resultando em uma menor condutividade elétrica (REZENDE, 2014; ASKELAND et al., 2010). Dessa forma, a distinção entre os materiais condutores, semicondutores e isolantes reside na magnitude do espaçamento entre essas bandas, conforme exemplificado na Figura 3.

**Figura 2.** (a) representação esquemática dos níveis de energia associados ao átomo de hidrogênio, (b) formação específica dos níveis de energia relacionados à molécula de hidrogênio.



Fonte: NEAMEN, 2000. Adaptado.

**Figura 3:** Esquema de estruturas de banda para (a) condutores, (b) semicondutores e (c) isolantes



Fonte: ASKELAND *et al.*, 2010. Adaptado.

### 3.1.1. Energia de Fermi

A energia correspondente ao estado preenchido mais elevado a 0 K é denominada energia de Fermi. O nível de Fermi separa os estados de energia ocupados dos estados de energia não ocupados, sendo um indicativo de elétrons disponíveis para condução. Em um sistema condutor (metais) o nível de Fermi está localizado dentro da banca de condução, assim há elétrons disponíveis para condução. No isolante, está localizada no intervalo entre as bandas de valência e de condução, logo não há elétrons disponíveis para condução. No material semiconductor o nível de Fermi está localiza na banda proibida a uma temperatura de 0 Kelvin. Apenas elétrons com energias maiores que a energia de Fermi (elétrons livres) tem condições de serem influenciados e acelerados pela presença de um campo elétrico (CALLISTER, 2018).

A transição de elétrons para a banda de condução resulta na criação de estados na

banda de valência que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, denominados buracos. Essa falta de elétrons em ligações covalentes ou no esquema de banda permite que outros elétrons da banda de valência busquem preencher essas ligações incompletas. Assim, a posição do elétron ausente na rede cristalina é considerada como se estivesse em movimento. Em presença de um campo elétrico, tanto os elétrons excitados quanto os buracos movem-se em direções opostas, sendo dispersos pelas imperfeições na rede cristalina (CALLISTER, 2018; REZENDE, 2014; NEAMEN, 2000).

A condutividade de um material depende do número de elétrons livres na banda de condução e do número de buracos na banda de valência, ambos contribuindo para a geração de corrente elétrica sob a influência de um campo externo. A quantidade de elétrons livres é proporcional ao aumento da temperatura e inversamente proporcional à energia que separa as duas bandas ( $E_g$ ) (REZENDE, 2014). Para semicondutores, o valor do *gap* de energia pode ser de até 4 eV, conforme mostrado nas Figuras 2(b) e 3(b).

### **3.1.2. Semicondutor intrínseco e extrínseco**

A condutividade de um semicondutor puro (intrínseco) é fortemente influenciada pela temperatura, uma vez que a concentração de elétrons na banda de condução varia exponencialmente com a temperatura (ASKELAND et al., 2010). Por essa razão, esses materiais são menos utilizados em dispositivos, sendo necessário introduzir impurezas (átomos diferentes) para modificar essa dependência e produzir uma variedade de dispositivos que têm impulsionado mudanças tecnológicas fundamentais. Semicondutores com impurezas são chamados de dopados ou extrínsecos (CALLISTER, 2018).

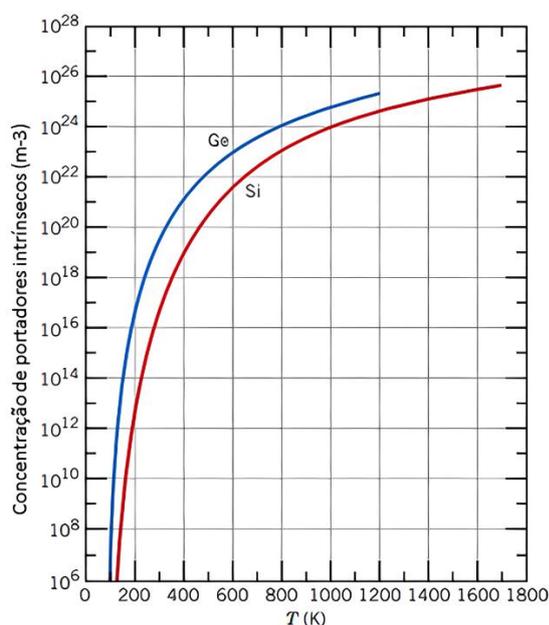
Quando comparados aos materiais metálicos, os semicondutores não possuem uma condutividade elétrica muito elevada. No entanto, suas propriedades elétricas especiais tornam-nos extremamente úteis na fabricação de diversos dispositivos eletrônicos em diversos segmentos tecnológicos (CALLISTER, 2018; GRALIK et al., 2019). Além disso, as características elétricas desses materiais são altamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em concentrações muito pequenas (REZENDE, 2014; NEAMEN, 2000).

Dois semicondutores intrínsecos de grande relevância para a eletrônica são o silício (Si) e o germânio (Ge), ambos apresentando uma estrutura cristalina semelhante à do diamante e pertencendo ao grupo IV da tabela periódica. Ao examinarmos a energia do *gap*

do germânio (0,66 eV) e do silício (1,12 eV), notamos que o germânio possui um *gap* menor, tornando suas propriedades elétricas mais suscetíveis a variações de temperatura, conforme evidenciado na Figura 4 (REZENDE, 2014).

Em geral, os semicondutores são utilizados com um pequeno percentual controlado de impurezas, consistindo em átomos de diferentes tipos, adicionados de maneira deliberada, buscando não causar alterações significativas na rede cristalina. Esse processo visa mitigar os efeitos negativos dos semicondutores intrínsecos, além de incorporar novas propriedades, como elétricas, magnéticas (MORAIS et al., 2018) ou térmicas (LIMA et al., 2021).

**Figura 4:** Variação da concentração de portadores intrínsecos em relação à temperatura para os elementos germânio e silício.



Fonte: CALLISTER *et al.*, 2018. Adaptado.

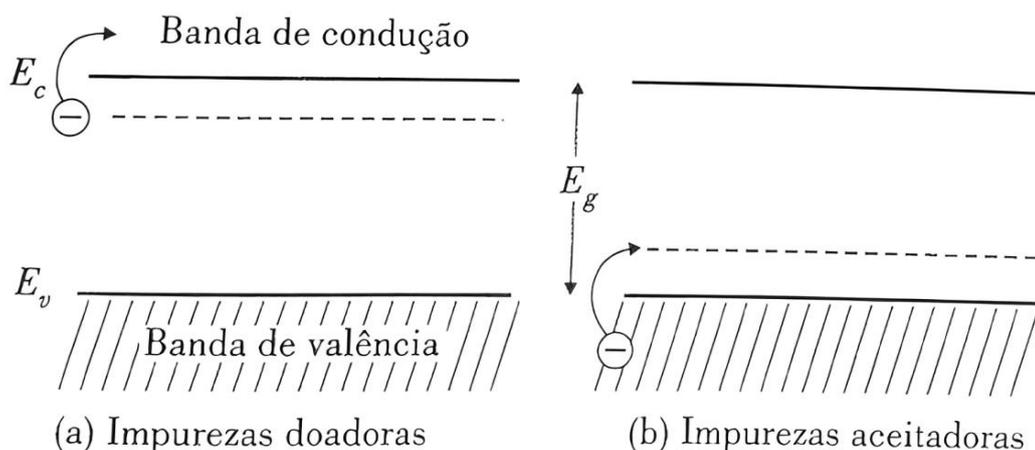
### 3.1.2.1. Elementos doadores e aceitadores

Impurezas como Arsênio (As) e outros elementos do grupo V doam elétrons para a banda de condução, sendo classificadas como doadores. Semicondutores com esse tipo de impureza apresentam uma concentração maior de elétrons do que de buracos, sendo denominados semicondutores do tipo n. Já impurezas do grupo III, como o Gálio (Ga), geram buracos na banda de valência durante o processo de dopagem, sendo consideradas aceitadoras e resultando em semicondutores do tipo p (REZENDE, 2014; ASKELAND et al., 2010).

A introdução de impurezas como Antimônio (Sb), Fósforo (P) e Arsênio (As) para produzir semicondutores do tipo n resulta na adição de níveis discretos de energia próximos à banda de condução, situados dentro da região proibida. Já os semicondutores do tipo p, como Boro (B), Alumínio (Al), Gálio (Ga) e Índio (In), ao serem dopados, incorporam níveis de energia próximos à banda de valência, conforme ilustrado na Figura 5 (CALLISTER, 2018; REZENDE, 2014). Diversos semicondutores, como InSb ( $E_g = 0,18$  eV), InP (1,35 eV) e GaP (2,26 eV) provenientes dos grupos III e V, além de materiais do grupo II-IV, como CdS (2,26 eV), PbS (0,35 eV), PbTe (0,35 eV) e CbTe (1,45 eV), apresentam características notáveis (REZENDE, 2014).

Nos últimos anos, a pesquisa em óxido de zinco (ZnO) como material semiconductor experimentou uma notável expansão, anteriormente utilizado como substrato para GaN (3,44 eV) e ligas associadas. As características vantajosas do ZnO, incluindo alta mobilidade de elétrons, elevada condutividade térmica e um *gap* amplo e direto (3,37 eV), o tornam apropriado para aplicações optoeletrônicas nas regiões azul e UV do espectro. Assim o ZnO é amplamente empregado em dispositivos como diodos emissores de luz, diodos laser, fotodetectores e termistores (NEAMEN, 2000; JANOTTI et al., 2009). Um bom exemplo, é a modificação do *gap* de ZnO por meio da ligação com MgO, resultando no aumento do band gap, ou com CdO, causando a diminuição do gap, em analogia aos efeitos do Al e In no GaN (JANOTTI et al., 2009; FERREIRA et al., 2007). Além disso, destaca-se a alta condutividade térmica do ZnO, proporcionando eficiência na dissipação de calor durante a operação de dispositivos específicos.

**Figura 5:** Ilustração esquemática dos níveis de impurezas dentro do gap de semicondutores dopados. As energias mínimas e máximas das bandas de condução e valência são representadas por  $E_c$  e  $E_v$ , respectivamente.



Fonte: REZENDE et al., 2014. Adaptado.

### **3.2. Magnetismo, Materiais magnéticos**

A palavra magnetismo está associada ao fenômeno pelo qual um material tem o poder de atrair, repelir ou influenciar outro material. A primeira aplicação prática do magnetismo foi a bússola, que operava sob a influência do campo magnético da Terra. No século XIX, os fenômenos magnéticos assumiram uma maior dimensão no campo da pesquisa, quando sua conexão com a eletricidade foi descoberta. Posteriormente, Ampère formulou a lei que relaciona o campo magnético gerado com a intensidade da corrente em um fio (invertendo o sentido da corrente, inverte-se o sentido do campo). Em 1831, Faraday e Henry descobriram que um campo variável poderia induzir uma corrente elétrica num circuito. Subsequentemente, estes fenômenos eram perfeitamente compreendidos, permitindo aplicações tecnológicas (Rezende, 2014).

Nas aplicações convencionais os ímãs são utilizados em duas categorias: Ímãs permanentes, que possuem a propriedade de criar um campo magnético constante; e os materiais moles (doces ou permeáveis), que produzem um campo proporcional à corrente num fio enrolado, muito maior ao que seria criado por apenas uma corrente (Rezende, 2014)

Nas últimas décadas, uma parcela significativa dos dispositivos tecnológicos modernos tem se baseado no magnetismo e em materiais magnéticos. Dentre esses, destacam-se aplicações como a gravação magnética, que viabiliza o armazenamento de informações provenientes de sinais elétricos em meios magnéticos. Além disso, o magnetismo desempenha um papel crucial em diversos dispositivos, incluindo geradores e transformadores de energia elétrica, motores elétricos, rádios, televisões, telefones e computadores (Callister, 2018).

Esses avanços, entre outros, tornaram-se possíveis graças à compreensão das propriedades atômicas da matéria. O acúmulo de conhecimento e os avanços na ciência e engenharia de materiais têm conduzido à descoberta de novos fenômenos e à fabricação de materiais magnéticos inovadores, especialmente para aplicações na eletrônica. Sob uma perspectiva rigorosa, pode-se afirmar que não existe um material totalmente "não magnético". A influência de um campo magnético pode ser observada em todas as substâncias, embora essa influência varie em intensidade. Essa variabilidade na resposta está

diretamente relacionada à estrutura dos átomos presentes no material, com especial atenção aos elétrons (Callister, 2018; Rezende, 2014).

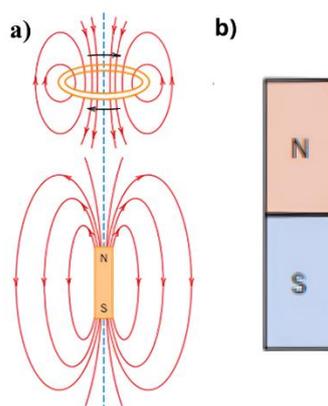
### 3.2.1. Propriedades Magnéticas dos Materiais

O fenômeno magnético embora sutil, é complicado. Logo, precisamos de mecanismos de representações para entender o fenômeno. De princípio, as forças magnéticas são geradas pelos movimentos de partículas carregadas eletricamente, sendo elas aditivas a quaisquer forças eletrostáticas (interação eletrostática entre duas cargas elétricas através da atração e da repulsão) que possam existir. Logo, linhas imaginárias podem ser traçadas para indicar a direção dessa força, que está atuando em uma região do espaço denominada campo magnético ( $H$ ), Figura 6 (a) (Callister, 2018).

Utilizando como ponto de partida o conceito de dipolo elétrico, composto por duas cargas elétricas de mesma magnitude, porém com sinais opostos, separados por uma certa distância, é possível relacionar essa ideia ao dipolo magnético presente em materiais magnéticos. Esse dipolo magnético é caracterizado pela existência de dois polos distintos: um polo norte e um polo sul. Entretanto, diferentemente dos monopólos elétricos (cargas elétricas isoladas), os dipolos magnéticos não foram observados independentemente da natureza. Logo, o dipolo é a menor unidade fundamental do magnetismo (Askeland, 2010).

Os dipolos magnéticos são orientados em relação ao campo magnético, e podem ser considerados como pequenos ímãs compostos de polo norte e sul, sendo representado por setas, Figura 6 (b). Se subdividirmos várias vezes um ímã, cada parte minúscula resultante será um novo ímã, apresentando os respectivos pólos norte e sul em suas extremidades. Se subdividirmos em níveis elementares, chegaremos à formação de ímãs elementares, ímã moleculares ou atômicos, ou seja, os chamados dipolos magnéticos.

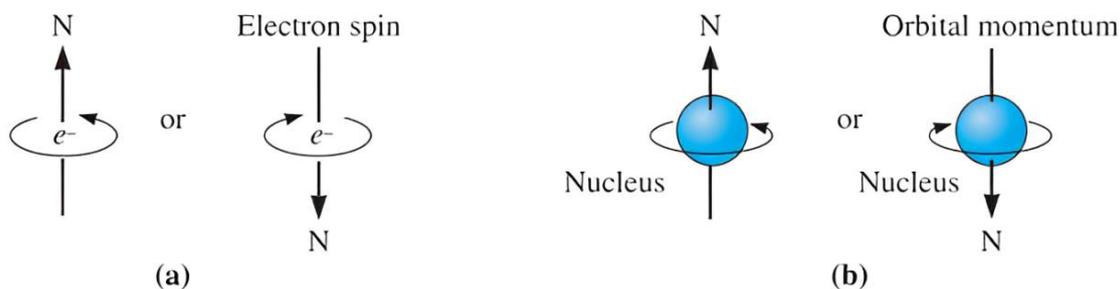
**Figura 6:** Representações da (a) Linha de campo magnético, e (b) polos de um ímã.



Fonte: CALLISTER *et al.*, 2018. Adaptado.

Nesse contexto, o átomo pode comportar-se como um dipolo magnético, dessa forma é possível compreender a natureza magnética dos materiais, uma vez que essa propriedade está diretamente relacionada à organização interna dos átomos. O fenômeno magnético está associado a dois tipos de movimentos dos elétrons no átomo. A primeira fonte de magnetismo ocorre quando tomamos como base os elétrons em movimento, em órbitas circulares ou elípticas, ao redor do núcleo. O segunda quando um elétron gira em torno do seu próprio eixo (spin). Uma composição destas duas fontes de magnetismo, origina o campo magnético apresentado externamente pelos materiais magnéticos (Askeland, 2010; Farias, et al., 2005).

**Figura 7:** (a) Momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons, (b) momento de dipolo angular magnético orbital.



Fonte: CALLISTER *et al.*, 2018. Adaptado.

Na primeira fonte temos o momento de dipolo angular magnético orbital, e a segunda, o momento angular magnético gerado pelo spin dos elétrons, como mostrado na Figura 7. Os átomos contêm muitos elétrons em movimentos de rotação e de translação, e o momento magnético associado a cada um destes movimentos é uma quantidade vetorial.

Logo, o momento magnético do átomo é a soma vetorial de todos os momentos eletrônicos (Rezende, 2014).

Quando um elétron rotaciona, há um momento magnético associado a esse movimento. Ou seja, os elétrons atuam como pequenos ímãs elementares. O momento magnético de um elétron devido a seu spin é conhecido como magneton de Bohr ( $\mu_B$ ), sendo uma constante fundamental definida como:

$$\mu_B = \frac{qh}{4\pi m_e} = 9,274 \times 10^{-24} \text{A} \cdot \text{m}^2 \quad (2)$$

onde  $q$  é a carga do elétron,  $h$  é a constante de Planck e  $m_e$  é a massa do elétron. Este momento é direcionado ao longo do eixo de spin do elétron.

Nesse contexto, uma soma crescente de átomos resultaria em uma soma crescente de momentos magnéticos, em outras palavras, o mundo seria um lugar estritamente magnético. Entretanto, os momentos orbitais e de spins, em cada átomo cancelam-se mutuamente aos pares eletrônicos. Pois, considerando primeiro o momento magnético dos átomos, e o princípio de exclusão de Pauli (dois elétrons dentro de um mesmo orbital devem ter spins opostos), momentos magnéticos derivados do spin do elétron têm sinais opostos (um pode ser considerado “para cima  $\uparrow$ ” e o outro “para baixo  $\downarrow$ ”), se cancelando. O mesmo pode ser entendido para os momentos orbitais dos elétrons. Dessa maneira, em uma camada e subcamada completamente preenchidas, todos os momentos orbitais e de spin dos elétrons se anulam. Alguns elementos, como os elementos de transição ( $3d$ ,  $4d$ ,  $5d$  parcialmente preenchidos), os lantanídeos ( $4f$  parcialmente preenchidos) e os actinídeos ( $5f$  parcialmente preenchidos), têm um momento magnético líquido devido a um elétron desemparelhado (Askeland, 2010).

O campo magnético aplicado externamente (ou intensidade de campo magnético) a um material é designado por  $H$ . Considerando um campo gerado por uma bobina cilíndrica com-  $N$  espiras compactas, com corrente elétrica ( $i$ ), e com comprimento ( $l$ ), temos que

$$H = Ni/l \quad (3)$$

Quando um campo magnético ( $H$ ) é aplicado no vácuo, as linhas de fluxo magnético ou forças magnéticas são introduzidas. Essa densidade de fluxo ou indutância ( $B$ ), está relacionada com o campo aplicado por

$$B_0 = \mu_0 H \quad (4)$$

Onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo (constante). Considerando um material submetido a um campo magnético ( $H$ ), a densidade de fluxo magnético será influenciada pelas características específicas desse material. Em outras palavras, dipolos induzidos ou permanentes interagem com o campo magnético. Dessa maneira, a indutância pode ser determinada por

$$B = \mu H \quad (5)$$

Onde  $\mu$  é a permeabilidade do material no campo. Os dipolos magnéticos podem atuar ampliando o campo magnético (criando um maior número de linhas), ou reduzindo o campo magnético. O aumento de indutância devido ao material no núcleo pode ser expresso por uma magnetização ( $M$ ), de forma que

$$B = \mu_0 H + \mu_0 M \quad (6)$$

Assim o primeiro termo da equação representa o efeito do campo magnético, e a segunda o efeito característico do material presente. Desta forma, podemos dizer que um material apresenta uma susceptibilidade magnética ( $\chi_m$ ), sendo uma razão que pode ser expressa por

$$\chi_m = M/H \quad (7)$$

Logo, isso denota o grau em que um material afeta um campo magnético ( $H$ ). A indutância ( $B$ ) representa a magnitude do campo interno no interior de um material. Para um material  $\mu$  representa uma propriedade do meio específico através do qual o campo  $H$  passa e onde  $B$  é medido. É possível utilizar uma relação de  $\mu_0$  e  $\mu$  para descrever a propriedade de um material, disto,

$$\mu_r = \mu / \mu_0 \quad (8)$$

em que  $\mu_r$  é chamado de permeabilidade relativa, que expressa o grau de facilidade pela qual um campo  $B$  pode ser induzido na presença de um campo externo  $H$ . Materiais paramagnéticos possuem valores de  $\mu_r$  superiores à unidade, diamagnéticos valores um pouco inferiores à unidade. Os ferromagnéticos possuem a capacidade de produzir fortes campos magnéticos quando submetidos a um campo externo, logo, apresentam valores de

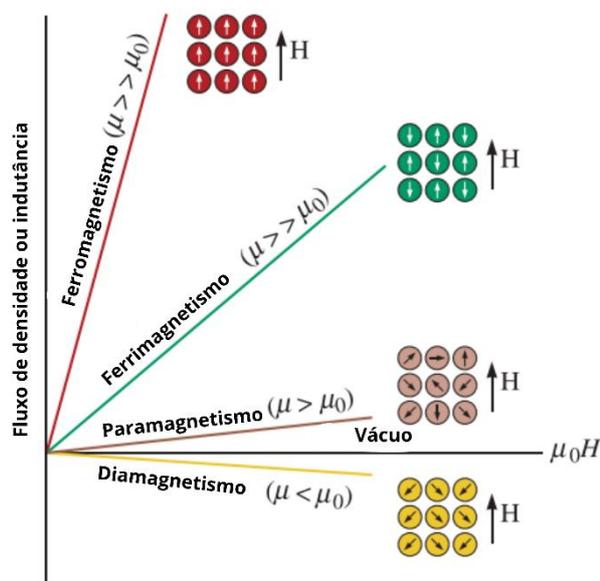
$\mu_r$  significativamente maiores do que a unidade (Farias, et al., 2005).

O comportamento dos materiais num campo magnético externo é regido pela origem de seus dipolos magnéticos ou momento magnéticos, e pela natureza da interação entre eles. Assim, o momento de dipolo magnético total do átomo pode ser computado como

$$\mu_{total} = \mu_{órbita} + \mu_{spin} \quad (9)$$

A soma desses momentos magnéticos pode resultar em duas situações distintas: os momentos podem estar orientados de maneira a se anularem mutuamente, levando o átomo a não apresentar um momento magnético líquido. Materiais que não manifestam momentos magnéticos líquidos são categorizados como diamagnéticos. Por outro lado, o resultado pode ser um cancelamento parcial dos momentos dos elétrons, resultando em alguma forma de interação magnética para o átomo e, conseqüentemente, para o material como um todo. Nesse contexto, a interação manifestada pelo material pode se traduzir em paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo ou ferrimagnetismo (Farias, et al., 2005).

**Figura 8:** Efeito do material do núcleo na densidade de fluxo. Momentos magnéticos mais fortes são observados em materiais paramagnéticos, ferrimagnéticos e ferromagnéticos em comparação aos diamagnéticos para o mesmo campo aplicado



Fonte: ASKELAND *et al.*, 2010. Adaptado

Materiais diamagnéticos, ao serem submetidos a um campo magnético externo, os momentos magnéticos têm a propensão de se alinhar de maneira oposta ao campo, resultando

em uma espécie de magnetização negativa. Esses materiais demonstram uma tendência intrínseca a se afastarem das regiões onde o campo magnético externo é mais intenso. Em materiais diamagnéticos, a suscetibilidade magnética é negativa. Geralmente, sua magnitude é da ordem de  $-10^{-6}$  a  $-10^{-5}$ . Os cristais iônicos, átomos de gases inertes e metais nobres são diamagnéticos (Farias, et al., 2005).

Materiais paramagnéticos, embora apresentem um campo magnético intrínseco, possuem susceptibilidades magnéticas comparáveis às dos materiais diamagnéticos, situando-se na faixa de  $10^{-4}$  a  $10^{-5}$ , com  $\chi$  sendo positivo, indicando que  $M$  é paralelo a  $B$ . Essa característica implica que, mesmo quando sujeitos a um campo magnético externo, os materiais paramagnéticos não conseguem gerar campos próprios de intensidade significativa. Exemplos notáveis de materiais paramagnéticos incluem íons de transição e íons de terras raras, sendo sua paramagnetismo atribuído à presença de cascas atômicas incompletas (Askeland, 2010).

Em materiais ferromagnéticos, as susceptibilidades magnéticas apresentam valores centenas a milhares de vezes superiores aos observados em materiais paramagnéticos. Esses materiais possuem elétrons desemparelhados em suas camadas mais externas, o que lhes confere a capacidade de gerar campos magnéticos quando estimulados por um campo externo. Além disso, mantêm uma certa magnetização mesmo após a retirada do campo externo. Na presença desse campo, os domínios magnéticos de um material ferromagnético tendem a se alinhar, resultando na geração de um campo magnético crescente, até atingir o ponto de saturação. Neste ponto, todos os domínios magnéticos estão completamente alinhados, e essa condição é denominada magnetização de saturação ( $M_s$ ), representando a máxima magnetização alcançável pelo material (Askeland, 2010; Callister, 2018; Farias, et al., 2005). A influência da temperatura exerce um forte impacto no alinhamento dos domínios magnéticos. A presença de energia térmica tende a desestruturar o alinhamento, resultando na adoção de posições aleatórias pelos domínios, o que, por sua vez, provoca uma diminuição na magnetização. Se a temperatura atingir níveis suficientemente elevados, todo o alinhamento pode ser desfeito, levando o material a comportar-se como um paramagnético. O ponto crítico onde essa transição ocorre é denominado temperatura de Curie ( $T_c$ ) (Farias, et al., 2005; Askeland, 2010).

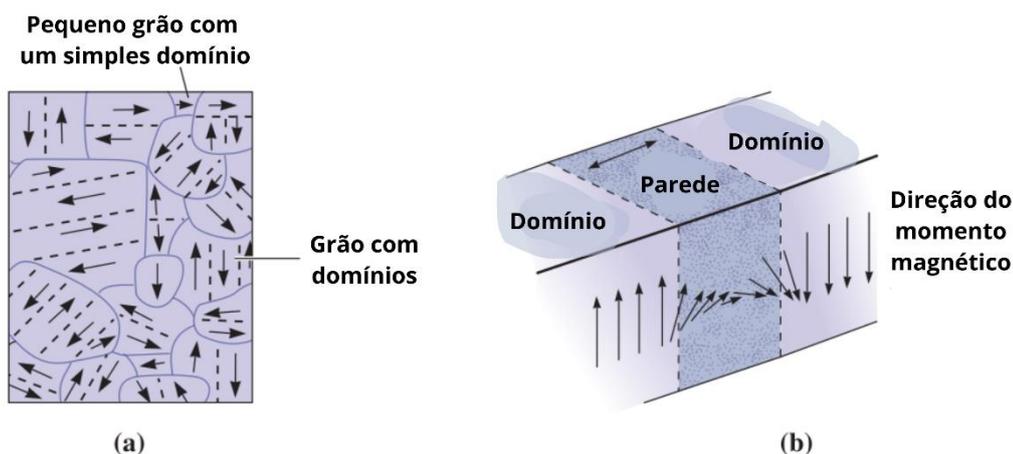
Materiais ferrimagnéticos caracterizam-se pelo alinhamento antiparalelo de dois tipos de íons ferromagnéticos. Apesar de esses íons serem distintos, resultando em um

momento magnético líquido não nulo (ao contrário dos diamagnéticos), não alcançam a mesma intensidade observada nos ferromagnéticos. Por fim, os materiais antiferromagnéticos apresentam íons alinhados de maneira antiparalela, resultando em um cancelamento total dos momentos magnéticos. Esses materiais, na presença de um campo externo, não se magnetizam (Askeland, 2010). A Figura 7 ilustra a disposição dos íons nos materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos.

### 3.2.1.1. Estrutura de domínio e o ciclo de histerese

Os domínios em materiais magnéticos são regiões onde os dipolos magnéticos estão alinhados em uma direção específica. Em um material não exposto a um campo magnético, esses domínios têm uma orientação aleatória, resultando em uma magnetização líquida zero para o material ferromagnético ou ferrimagnético como um todo. A aplicação de um campo magnético coercivo (poling) induz muitos desses domínios a se alinharem com a direção do campo magnético. Esses domínios são separados por paredes de Bloch, estreitas zonas onde a direção do momento magnético muda gradual e continuamente de um domínio para outro. Esses domínios são pequenos, geralmente cerca de 0,005 cm ou menos, enquanto as paredes de Bloch possuem aproximadamente 100 nm de espessura [Figura 20-5(a, b)].

**Figura 9:** (a) Esboço de domínios magnéticos, indicando fronteiras entre eles e limites de grãos. (b) Mudanças contínuas na direção dos momentos magnéticos ao longo das fronteiras dos domínios.



Fonte: ASKELAND *et al.*, 2010. Adaptado

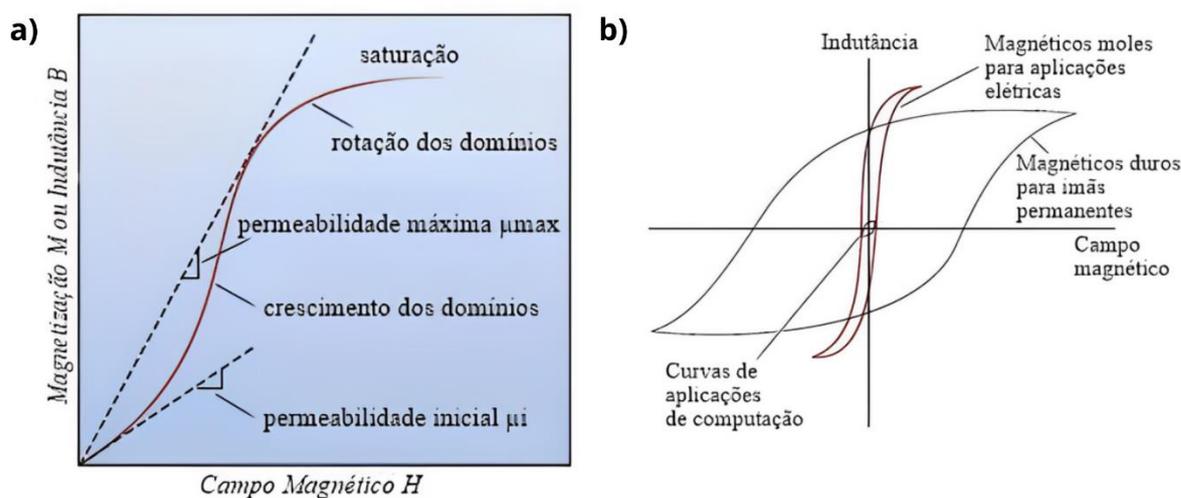
À medida que um campo magnético aumenta, o material tende a magnetizar-se, gerando campos de magnetização cada vez maiores até atingir a saturação magnética ( $M_s$ ),

Figura AA (a). Mesmo reduzindo  $H$  a zero, a magnetização não atinge zero, permanecendo um valor chamado de remanência ou magnetização remanescente ( $M_r$ ). Para zerar a magnetização, é necessário aplicar um campo externo oposto, conhecido como campo coercitivo  $H_c$ . Aumentando ainda mais o campo desmagnetizante, a curva de magnetização assume uma polaridade oposta. Repetindo esse processo, obtemos uma curva fechada de magnetização, conhecida como curva de histerese magnética, Figura AA (b) (Farias, et al., 2005).

A forma da curva de histerese indica a facilidade com que um material pode ser magnetizado ou desmagnetizado. Também revela informações sobre a dissipação de energia no material durante ciclos magnéticos. A área contida dentro da curva representa a energia perdida sob a forma de calor, indicando eficiência e desempenho em dispositivos magnéticos sujeitos a variações frequentes de campo magnético. Em particular, materiais magnéticos duros se destacam por valores elevados de campo coercitivo ( $H_c$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ), indicando uma resistência à reversão da magnetização. Tal resistência se reflete na expansão da área na curva de histerese, sugerindo menor perda de energia e maior eficiência em dispositivos sujeitos a flutuações frequentes de campo magnético. A magnetização remanescente ( $M_r$ ) significativa em materiais duros denota sua capacidade de reter uma quantidade substancial de magnetização após a remoção do campo externo (Askeland, 2010).

No que se refere a materiais magnéticos moles, estes caracterizam-se por valores mais baixos de  $H_c$  e  $M_s$ , indicando uma facilidade relativa na reversão da magnetização e atingindo a saturação de maneira mais facilmente. Os valores reduzidos de  $M_r$  nesses materiais refletem uma menor retenção de magnetização após a retirada do campo. Essa análise detalhada da curva de histerese não apenas contribui para a compreensão do comportamento magnético dos materiais, mas também oferece informações valiosas para otimização e design de dispositivos magnéticos em diversas aplicações (Askeland, 2010).

**Figura 10:** (a) Magnetização de um Ferromagnético até a saturação, (b) Curvas de Histerese de Materiais Magnéticos Duros e Moles



Fonte: ASKELAND *et al.*, 2010. Adaptado.

### 3.3. Propriedade de Termoresistividade

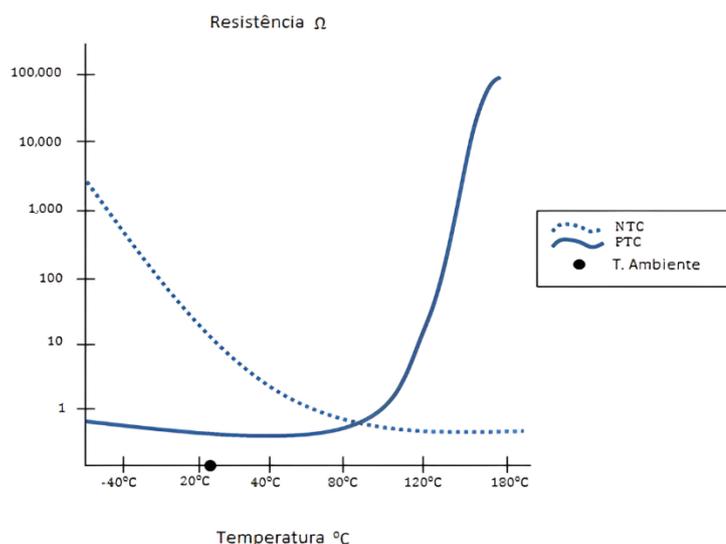
Por mais de 30 anos, sensores MEMS têm sido desenvolvidos para atingir alta sensibilidade, resposta rápida, estabilidade e reprodutibilidade, além de capacidade de miniaturização e produção em massa. Esses sensores operam com base em diversos fenômenos físicos, como efeitos termorresistivos, piezorresistivos, pseudo-Hall, termoelétricos e piezoelétricos (Dinh, et al., 2017). No que se refere a detecção de temperatura para aplicações domésticas, industriais e médicas, quatro tipos principais de sensores são comumente empregados. Essas categorias compreendem: termopares, detectores de temperatura por resistência (RTDs), sensores de circuito integrado (IC) e termistores (Feteira, 2009).

Os termistores são sensores de temperatura fabricados com materiais semicondutores, que fazem parte da classificação de termorresistência. O efeito termorresistivo, que se relaciona à variação da resistência elétrica com a temperatura, destaca-se pela simplicidade de design e implementação. A busca por novos materiais de detecção térmica para sensores avançados é impulsionada pela necessidade de características como baixo custo, alta sensibilidade, resposta linear, estabilidade, sustentabilidade, operação em ambientes adversos (como altas temperaturas) e flexibilidade para diversas aplicações, incluindo tecnologias vestíveis (Dinh, et al., 2017).

A origem do efeito termorresistivo reside na influência da temperatura sobre o número de portadores de carga e sua mobilidade em materiais condutores. Em materiais monocristalinos, o incremento da temperatura resulta no aumento do número de portadores de carga livres, impulsionados pela sua capacidade de excitação pela energia térmica. Isso culmina em uma aprimoração da condutividade elétrica. Contudo, a mobilidade dos portadores de carga diminui à medida que a temperatura cresce, devido ao efeito de espalhamento das vibrações na rede cristalina (Rezende, 2014). No entanto, uma descrição química de valências localizadas é mais apropriada do que um modelo de bandas para explicar a condutividade observada em semicondutores de óxido. Dessa forma, conforme a temperatura aumenta, a resistividade dos semicondutores pode experimentar uma redução (coeficiente de temperatura negativo da resistência - NTCR) ou um aumento (coeficiente de temperatura positivo da resistência - PTCR), dependendo das variações no número de portadores de carga e em sua mobilidade, Figura 11. (Dinh, et al., 2017; Feteira, 2009).

Os termistores PTC (Positive Thermal Coefficient) se destacam por apresentarem uma relação proporcional, ou seja, um aumento exponencial da resistência à medida que a temperatura aumenta. Do ponto de vista físico, quando uma corrente elétrica é aplicada, gerando calor no dispositivo, ou quando ocorre um aquecimento no ambiente onde o sensor está imerso, observa-se um aumento no número de elétrons livres na banda de condução. Esse fenômeno resulta na diminuição da resistividade e, conseqüentemente, da resistência elétrica, devido ao excesso de elétrons nessa região (Rezende, 2014; Sorrentino, 2016).

Os NTCs (Negative Temperature Coefficient), por outro lado, são caracterizados por uma diminuição exponencial da resistência à medida que a temperatura aumenta, especialmente nas proximidades do corpúsculo, devido ao calor resultante da potência dissipada durante a passagem de corrente. Esse comportamento torna esses dispositivos altamente sensíveis a variações sutis de temperatura, sendo essa sensibilidade atribuída principalmente à alteração na concentração de portadores de carga (SCARR et al., 1960; REZENDE, 2014). Geralmente são fabricados a partir de óxidos de metais de transição, como níquel, cobalto, cobre e titânio, ou quando adicionados a uma matriz, como ZnO. Para ajustar algumas propriedades desses termistores, é possível também adicionar dopantes, desde que não provoquem alterações significativas na estrutura da matriz.

**Figura 11:** Comportamento característico de PTC e NTC.

Fonte:

As características elétricas desses componentes podem ser adaptadas geometricamente e quimicamente para atender a requisitos específicos (Feteira, 2009).

### 3.3.1. Termistores NTC

Termistores NTC são tradicionalmente empregados como sensores de temperatura em uma ampla gama de aplicações, abrangendo desde cenários domésticos até ambientes industriais, militares e médicos. Suas propriedades distintivas desempenham um papel crucial na determinação da sua eficácia em diversos meios. Esses sensores são reconhecidos por sua sensibilidade, precisão, resposta rápida e estabilidade, o que os torna amplamente utilizados em áreas como compensação de circuitos, aplicações aeroespaciais, ambientes criogênicos, bem como em atividades de monitoramento de temperatura e controle de desempenho (Feteira, 2009).

Atualmente, as direções de pesquisa e comercialização de dispositivos NTC então envolvidas em três frentes diferentes: (1) desenvolvimento de novos materiais NTC, (2) exploração de novas rotas de síntese e materiais de encapsulamento, e (3) investigação de novas aplicações ou propriedades (Feteira, et al., 2010). Diversos materiais têm sido empregados para desenvolver essa tecnologia, sendo que os materiais cerâmicos ganham destaque devido à sua resistência estrutural, estabilidade térmica e química, leveza, propriedades elétricas e capacidade de dopagem. Entre os materiais utilizados, destacam-se termistores NTC projetados com base em estruturas como espinélio ( $\text{AB}_2\text{O}_4$ ) (Zhao, et al.,

2008), pirocloros ( $A_2B_2O_7$ ) (Nobre, et al., 2003), polímeros (Zárate, et al., 2023) e perovskitas ( $ABO_3$ ) (Yuan, et al., 2012). No contexto industrial, os cerâmicos NTCR mais amplamente produzidos são derivados de sistemas de óxidos como Ni–Mn–Cu, Ni–Mn–Cu–Co, Co–Mn–Cu, Fe–Ti, Ni–Li, Co–Li e Cu–Mn. Além disto, é possível ajustar as características elétricas desses sistemas fundamentais pela adição outros elementos, como Fe, Al, Zn e Mg (Feteira, 2009). Mas existem problemas associados a estabilidade, reprodutibilidade, comportamento de envelhecimento a altas temperaturas, sensibilidade, limitações de temperatura, etc. No entanto, nestes materiais, a resistividade ( $\rho$ ), depende da temperatura de acordo com

$$\rho(T) = \rho_{\infty} \exp \frac{E_a}{k_b T} \quad (10)$$

onde  $\rho_{\infty}$  é a resistividade a uma temperatura infinita (aproximadamente independente da temperatura),  $k_b$  é a constante de Boltzmann, e  $E_a$  é a energia de ativação para a condutividade elétrica. Isso sugere que a probabilidade de condução aumenta exponencialmente com o aumento da temperatura, refletindo o aumento da energia térmica disponível para os portadores de carga superarem a barreira de ativação (Feteira, et al., 2010; Feteira, 2009). Utilizando as equações do tipo Arrhenius, ao aplicar o logaritmo natural na equação (H) e plotando com o inverso da temperatura ( $1/T$ ), é possível obter a razão da resistência característica ( $\beta$ ) como a inclinação da curva, o que auxilia na determinação da energia de ativação ( $E_a$ ), visto que

$$\beta = \frac{\ln \rho_{T1} - \ln \rho_{T2}}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (11)$$

$$E_a = \beta \cdot k_b \quad (12)$$

A maioria dos termistores NTC comerciais baseados em espinélio, operando até 250°C, apresenta valores de  $\beta$  variando entre 2000 e 6000 K. Por exemplo, termistores baseados em  $CaZrO_3$  apresentam valores de  $\beta$  tão altos quanto 24000 K. A maioria dos fabricantes de termistores NTC especifica valores de  $\beta$  entre duas temperaturas padrão, geralmente 25 e 100 °C. Cerâmicas NTC que apresentam baixos valores de  $\beta$  encontram aplicações em compensação de temperatura em circuitos e medições criogênicas. Outras especificações existem, dependendo da faixa operacional de temperatura do dispositivo. Na prática, materiais úteis para aplicações de termistores NTC devem apresentar energias de ativação ( $E_a$ ) para condução, ou seja, entre 0,15 e 0,5 eV (Feteira, 2009).

A diferenciação da equação H fornece o chamado coeficiente de sensibilidade ( $\alpha$ )

$$\alpha = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} = -\frac{\beta}{T^2} \quad (13)$$

A partir desta relação, torna-se claro que a sensibilidade diminui à medida que a temperatura aumenta. Assim, ao buscar termistores destinados a operar em elevadas temperaturas, torna-se imperativo contar com valores mais elevados para o coeficiente  $\beta$ , a fim de superar essa restrição. Uma alta sensibilidade dos termistores (tipicamente entre 2%/°C e 6%/°C, a 25°C), permite a detecção de variações mínimas de temperatura, que às vezes não poderiam ser observadas com um RTD ou termopar (Dinh, et al., 2017; Feteira, et al., 2010).

Outros fatores para caracterizar o comportamento de um termistor NTC com à variação da temperatura e definir melhor a sua aplicação na indústria, são as constantes A, B e C (Steinhart, et al., 1968). Que podem ser obtidas através da equação de Steinhart-Hart, representada abaixo:

$$T^{-1} = A + B \log R + C (\log R)^3 \quad (14)$$

Onde A, B e C são determinadas a partir da seleção de 3 pontos (R,T) experimentais para a solução do sistema. Essa equação possibilita modular o comportamento do termistor para prever seu desempenho em uma temperatura específica. O erro associado a equação de Steinhart-Hart é geralmente menor que 0,02 °C.

O índice de estabilidade (SF) refere-se à dispersão dos dados de resistência em diferentes temperaturas. Se os pontos de dados se dispersam, isso pode indicar uma maior variabilidade nas propriedades de resistência, enquanto uma menor dispersão pode sugerir uma variação mais consistente. Um índice de estabilidade mais elevado pode indicar uma menor variação na resistência, sugerindo uma resposta mais estável ou previsível do material. Isso é avaliado considerando a razão entre a resistência máxima e a resistência mínima (Das, 2023; Jadhav, et al., 2012).

$$SF = \log ( R_{\text{máx}} / R_{\text{mín}} ) \quad (15)$$

Onde  $R_{\text{máx}}$  refere-se à resistência máxima de operação, e  $R_{\text{mín}}$  à resistência mínima de operação.

Em síntese, os termistores NTC são fundamentais como sensores de temperatura em diversas aplicações, proporcionando sensibilidade, precisão e estabilidade em ambientes domésticos, industriais, militares e médicos. As pesquisas e avanços atuais concentram-se no desenvolvimento de novos materiais NTC, rotas de síntese inovadoras e na exploração de novas aplicações. A resistividade desses termistores é modelada pela equação de Arrhenius, permitindo ajustar o comportamento do dispositivo e prever seu desempenho em diferentes temperaturas. A alta sensibilidade, expressa pelo coeficiente  $\beta$ , é crucial para caracterizar o comportamento e aplicação. A equação de Steinhart-Hart é empregada para modular o comportamento do termistor, possibilitando uma previsão precisa em diferentes condições. O índice de estabilidade (SF) avalia a consistência na resposta do material, destacando-se como um parâmetro relevante para aplicações específicas. Assim, a contínua pesquisa e desenvolvimento desses dispositivos buscam aprimorar suas propriedades e expandir seu alcance em diversas áreas industriais e tecnológicas.

### **3.4. Materiais Termoelétricos e propriedade de Termoeletricidade**

O esgotamento de recursos energéticos, como combustíveis fósseis, frente à crescente demanda global por energia, tem impulsionado amplas pesquisas em novas fontes de energia renovável. Recentemente, os materiais termoelétricos (TE) têm emergido como potenciais contribuintes para tecnologias ecologicamente sustentáveis, convertendo calor residual em eletricidade e reduzindo as emissões de gases de efeito estufa. Esses materiais possibilitam a conversão direta de calor residual em eletricidade e podem ser aplicados tanto em dispositivos de refrigeração para resfriamento quanto em dispositivos de geração de energia (Martin, et al., 2010). A eficiência na conversão de dispositivos termoelétricos (TE) enfrenta desafios que limitam sua viabilidade comercial mais ampla, uma vez que sua eficiência não é competitiva em comparação com outras fontes de energia alternativa, como células solares e células a combustível (Shi, et al., 2023). No entanto, é crucial destacar que esses dispositivos desempenham um papel integral em diversas aplicações, como nos geradores TE radioisotópicos da NASA para a geração de energia no espaço profundo, em sistemas de recuperação de calor residual em pequena escala, na medição de temperatura e na refrigeração eletrônica (Martin, et al., 2010). Apesar das limitações de eficiência, é importante ressaltar que os dispositivos TE possuem atributos: tamanho pequeno, demandam manutenção mínima, peso leve, sem ruído, sem vibração, sem peças mecânicas, precisão e

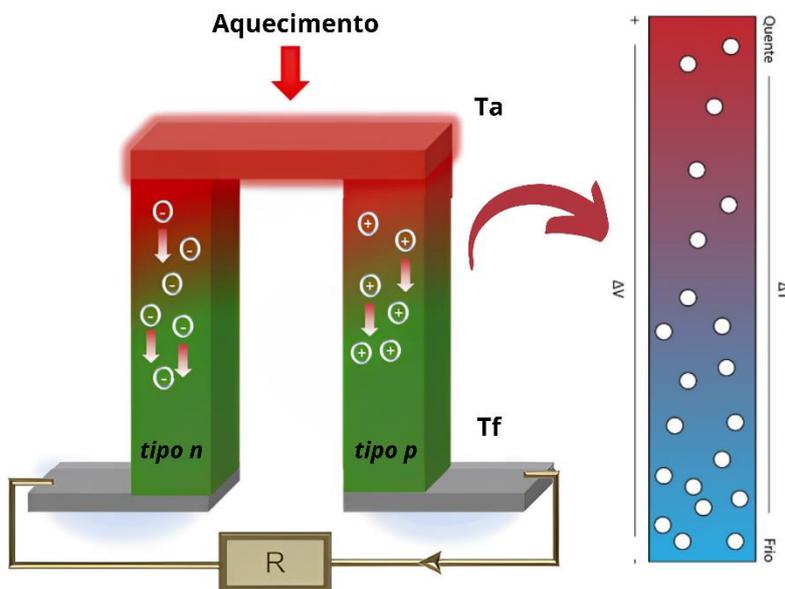
confiabilidade e sem poluição ambiental (Shi, et al., 2023).

Ao introduzir um gradiente de temperatura  $\Delta T$  em um conjunto termoelétrico, constituído por materiais de tipos n e p, os portadores de carga se movem do lado mais quente ( $T_a$ ) para o lado mais frio ( $T_f$ ), resultando na geração de um potencial elétrico  $\Delta V$  (Martin, et al., 2010). Este fenômeno é conhecido como o efeito Seebeck, Figura 12. A relação entre a voltagem produzida e a diferença de temperatura constitui o coeficiente de Seebeck:

$$S = \Delta T / \Delta V \quad (16)$$

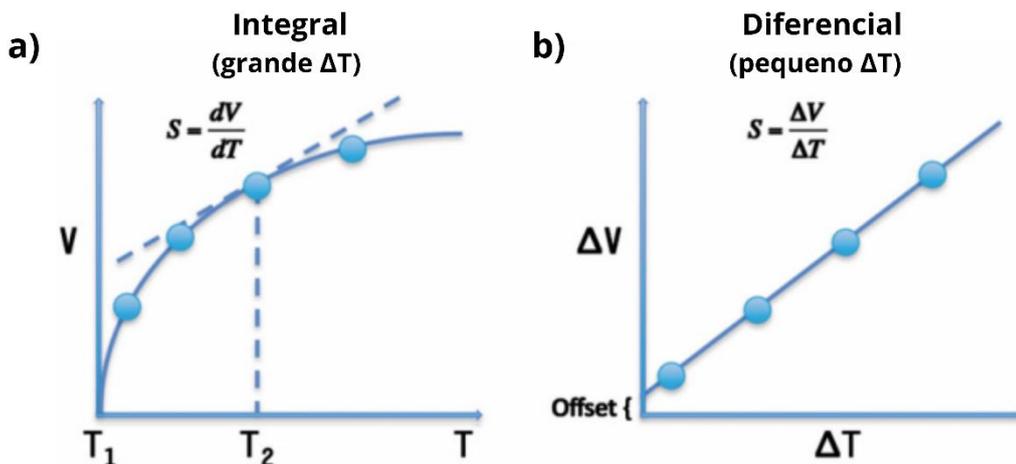
Em materiais onde os portadores de carga dominantes são buracos (tipo p), o coeficiente de Seebeck tem sinal positivo, enquanto aqueles dominados por elétrons (tipo n) têm coeficientes de Seebeck negativos. Existem duas técnicas principais utilizadas para medir o coeficiente de Seebeck relativo: o método integral e o diferencial, como representado pela Figura 13.

**Figura 12:** Ilustração esquemática de um gerador termoelétrico



Fonte: (Ouardi, 2012). Adaptado

**Figura 13:** Ilustrações gráficas dos métodos (a) integral, e (b) diferencial de medição do coeficiente de Seebeck.



Fonte: (Martin, et al., 2010). Adaptado

Um bom candidato a material termoelétrico (TE) é preferencialmente um semicondutor de banda estreita ou semimetal com alta mobilidade de portadores e baixa condutividade térmica. O gradiente de temperatura gerado ( $\nabla T$ ) em um material termoelétrico está relacionado ao fluxo de calor aplicado ( $Q$ ) por meio de um coeficiente de transporte térmico. Esse coeficiente é a condutividade térmica ( $\kappa$ );

$$\kappa = -\nabla T/Q \quad (17)$$

Em um sólido cristalino, a condutividade térmica ( $\kappa$ ) pode ser definida como a soma das condutividades térmicas eletrônica ( $\kappa_e$ ) e de rede ( $\kappa_L$ )

$$\kappa = \kappa_e + \kappa_L \quad (18)$$

A contribuição eletrônica ( $\kappa_e$ ) depende da concentração de portadores e está diretamente relacionada à condutividade elétrica ( $\sigma$ ) através da lei de Wiedemann-Franz:

$$\kappa_e = L \cdot \sigma \cdot T \quad (19)$$

onde  $L$  é o número de Lorenz. Os parâmetros  $S$  e  $\sigma$ , costumam apresentar uma relação inversa, e são fortemente dependentes do nível de dopagem e da composição química, que devem ser otimizados para um bom desempenho termoelétrico. Enquanto isso, a Eq. 18 de materiais complexos pode frequentemente ser modificada por substituições químicas e dopagem. A eficiência dos dispositivos termoelétricos é determinada pelo fator de mérito termoelétrico  $ZT$ :

$$ZT = S^2 \cdot \sigma / \kappa \cdot T \quad (20)$$

Disto temos que,

$$PF = S^2 \cdot \sigma \quad (21)$$

Onde PF é o fator de potência, que define a eficiência de materiais TE em converter energia térmica e elétrica no estado sólido. É possível otimizar o fator de potência (PF) por meio da dopagem, visando atingir a transição de semicondutor para semimetal (Poon, 2001). A otimização desses parâmetros físicos interdependentes, visando atingir eficiências aceitáveis onde o fator de mérito termodinâmico (ZT) é maior ou igual a 1, demanda materiais que demonstrem uma combinação singular de propriedades. Para obter o melhor desempenho de materiais termoelétricos, é necessário aprimorar o fator de mérito ZT, maximizando o PF e minimizando a condutividade térmica ( $\kappa$ ). No entanto, é importante notar que esses três parâmetros (S,  $\sigma$ , e  $\kappa$ ) estão inter-relacionados. Dessa forma, o desafio ao desenvolver materiais termoelétricos com elevado ZT é conseguir simultaneamente um coeficiente de Seebeck elevado, uma alta condutividade elétrica e uma baixa condutividade térmica no mesmo dispositivo (Poon, 2001; Ouardi, 2012).

A compreensão desses diversos efeitos e a escolha de estratégias de otimização podem representar um desafio considerável, uma vez que materiais complexos frequentemente oferecem uma ampla variedade de graus de liberdade. Teoricamente, o material termoelétrico ideal se comportaria como “vidro de fonons/cristal de eletrons” com excelentes propriedades eletrônicas comparáveis às de um material cristalino, além de fracas propriedades térmica em um material amorfo (Ouardi, 2012). Muitos dos materiais TE evidenciam um aumento notável do fator de potência ( $S^2$ ) e uma redução significativa da condutividade térmica, resultado de propriedades fenomenológicas em escalas de comprimento nanométricas. Tais fenômenos incluem efeitos de confinamento quântico, um aumento discernível na densidade de estados, dispersão otimizada de fônons e uma eficiente filtragem de portadores de carga (Martin, et al., 2010). Dentro deste contexto, sistemas promissores se destacam, englobando filmes finos, heteroestruturas, super-redes, nanofios, nanocompósitos granulares e materiais a granel com nanoinclusões autoformadas (Ouardi, 2012; Repaka, et al., 2020). Estas configurações apresentam-se como candidatos potenciais, aproveitando-se das peculiaridades do comportamento dos materiais em nível nanométrico para otimizar o desempenho termoelétrico.

Nas últimas décadas diferentes materiais termoelétricos, incluindo skutteruditas, clatratos, ligas complexas, calcogenetos metálicos, polímeros condutivos e alguns óxidos, foram identificados como sistemas promissores com ZT intrinsecamente alto (Lei, et al., 2018; Choi, et al., 2023). Foram desenvolvidos também diversos métodos de síntese de materiais termoelétricos (TE), incluindo fusão, moagem de bolas, métodos em solução, alta pressão, eletrodeposição e deposição química de vapor (Hong, et al., 2023). Os compostos Heusler foram evidenciados como apresentando um excelente potencial como materiais para a geração de energia em altas temperaturas. Suas vantagens abrangem constituintes ecologicamente corretos, custo reduzido, processos de síntese facilitados e estabilidade química devido a pontos de fusão elevados. Diversas ligas Heusler têm sido objeto de investigação, concentrando-se nas suas propriedades termoelétricas em temperaturas elevadas (Ouardi, 2012).

Atualmente, estão em andamento esforços contínuos para aprimorar o desempenho das amplamente conhecidas ligas termoelétricas. Paralelamente, os pesquisadores têm explorado outros compostos menos familiares e investigado novos sistemas de ligas como possíveis materiais termoelétricos. No contexto da viabilidade comercial, é crucial que os materiais termoelétricos sejam relativamente simples de sintetizar e processar, e que suas propriedades eletrônicas e de rede possam ser ajustadas de maneira conveniente e reproduzível. Adicionalmente, ao serem empregados em ambientes de alta temperatura, é imperativo que esses materiais sejam estáveis tanto química quanto termicamente. Compostos intermetálicos ricos em metal tendem a apresentar muitas dessas propriedades desejáveis, surgindo assim como alternativas mais eficazes para algumas das ligas termoelétricas convencionais. Diversos grupos de pesquisa estão atualmente dedicados à investigação ativa de novos compostos intermetálicos baseados em metais de terras raras (lantânídeos) e metais de transição como promissores materiais termoelétricos.

Diversos materiais, tais como a superrede de  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{SnSe}$  e  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , apresentaram valores significativos de ZT, que alcançaram  $\text{ZT} > 2$  (Shi, et al., 2023; Sharp, 2016). Além disso, há um esforço substancial para o desenvolvimento de materiais para aplicações comerciais, priorizando aqueles com abundância na Terra e baixa toxicidade. Exemplos notáveis incluem materiais à base de Cu, como  $\text{Cu}_2\text{CdSnSe}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{ZnGeSe}_4$ ,  $\text{Cu}_{12}\text{Sb}_4\text{S}_{13}$ ,  $\text{BiCuSeO}$  e  $\text{SnTe}$  livre de chumbo. Este avanço promissor tem atraído atenção multidisciplinar para o campo da termoelectricidade, impulsionando o mercado global de

materiais termoelétricos. (Shi, et al., 2023; Choi, et al., 2023)

### 3.5. Óxido de Zinco e suas propriedades

Nos últimos anos, o óxido de zinco (ZnO) emergiu como um material semiconductor de grande interesse, especialmente como matriz para sistemas semicondutores, marcando uma significativa mudança de perspectiva na pesquisa. Anteriormente utilizado predominantemente como substrato para o nitreto de gálio (GaN) e ligas relacionadas devido à sua compatibilidade com esses materiais, o ZnO agora tem sido objeto de intenso estudo devido às suas propriedades intrínsecas e versatilidade tecnológica (Sharma, et al., 2022; Raha, et al., 2022; Janotti, et al., 2009).

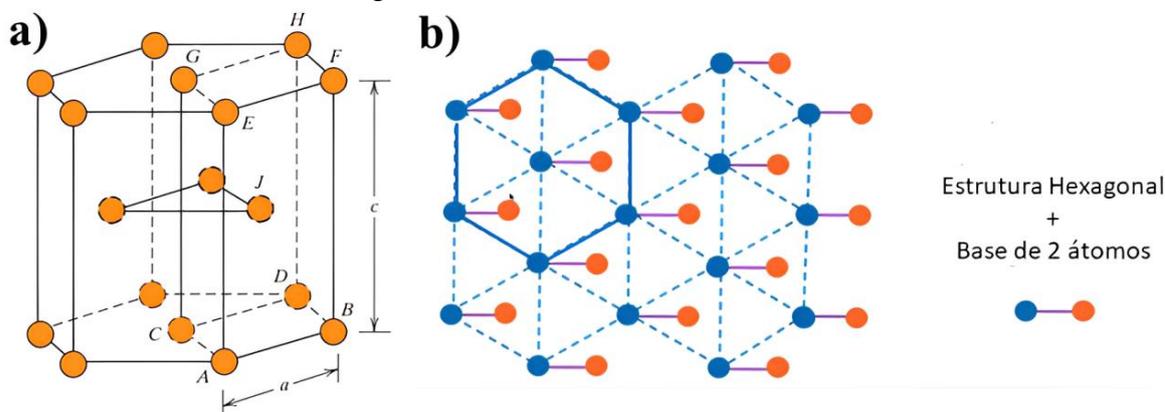
A aplicação do óxido de zinco se estende por diversas indústrias e áreas, abrangendo desde a construção civil e a indústria de borracha até a indústria optoeletrônica. Ele é utilizado na detecção de gases, na fabricação de produtos cosméticos e na indústria têxtil. Além disso, suas propriedades antibacterianas são exploradas em uma variedade de aplicações, incluindo transporte de medicamentos, atividades anticâncer e antidiabética, assim como no combate a processos inflamatórios e na imunoterapia. Na agricultura, o óxido de zinco é empregado em diversos contextos, e também é utilizado na fotodegradação de compostos orgânicos. Essa diversidade de aplicações destaca a versatilidade e importância desse composto em uma ampla gama de campos industriais e científicos (Sharma, et al., 2022).

O ZnO destaca-se por uma série de características notáveis que o tornam atrativo para uma ampla gama de aplicações. Sua faixa de controle de resistividade, situada entre  $10^3$  e  $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ , é particularmente significativa, assim como sua transparência na faixa visível, alta estabilidade eletroquímica e ausência de toxicidade (Sharma, et al., 2022). Além disso, apresenta alta mobilidade de elétrons, condutividade térmica eficiente e um amplo e direto gap de energia (3,37 eV). Essas características o tornam adequado para uma variedade de dispositivos optoeletrônicos, especialmente na região do espectro azul e ultravioleta, incluindo diodos emissores de luz, diodos laser, transistores de filme fino transparentes, fotodetectores e termistores (Neamen, 2012; Janotti, et al., 2009).

A estrutura cristalina do ZnO é fundamental para compreender suas propriedades e aplicações. Composta por uma estrutura hexagonal, a célula unitária apresenta um arranjo

onde seis átomos formam hexágonos regulares nas faces superior e inferior, circundando um átomo central. Além disso, um plano adicional localizado entre esses dois planos contribui com três átomos adicionais para a célula unitária, Figura 14 (a). Essa organização difere da estrutura hexagonal mais simples devido à presença de duas espécies diferentes de átomos que se organizam em uma rede hexagonal, formando uma base de dois átomos (Callister, 2018; Tilley, 2014). Portanto, ao considerar esses átomos como uma unidade, temos uma visão mais clara da estrutura cristalina hexagonal, como ilustrado na Figura 14 (b).

**Figura 14:** (a) Estrutura cristalina Hexagonal com base de um átomo, e (b) estrutura hexagonal com base de dois átomos (ZnO)



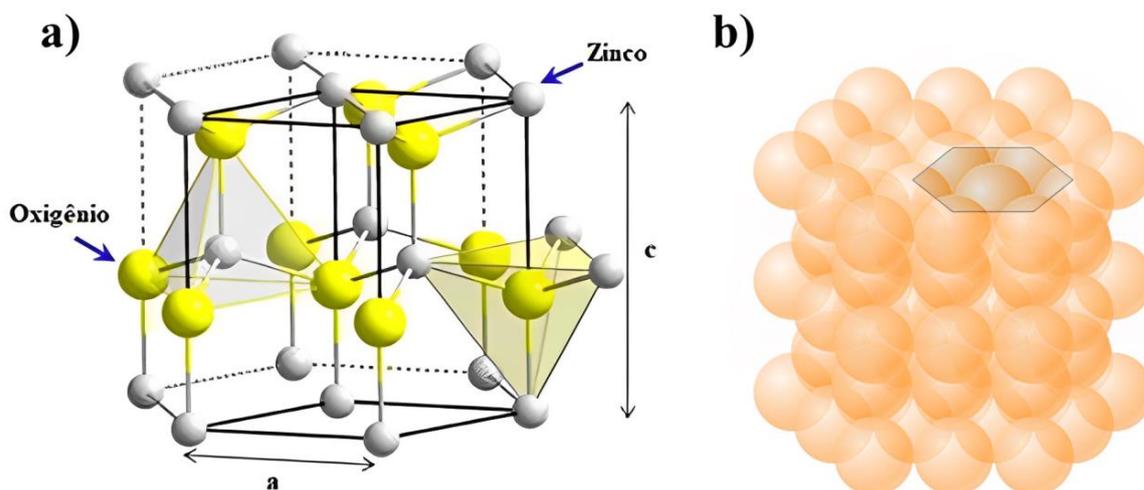
Fonte: CALLISTER., 2018. Adaptado.

O ZnO cristaliza na estrutura wurtzita, similar ao GaN, com cristais únicos de grande volume disponíveis, em contraste com o GaN. Figura 15, apresenta uma perspectiva tridimensional da estrutura wurtzita, onde as esferas cinzentas representam os átomos de zinco, formando uma estrutura de cristal hexagonal. Cada átomo de zinco está ligado a um par de átomos amarelos de oxigênio para formar a base da estrutura wurtzita. Cada átomo de zinco é tetraedricamente coordenado por quatro átomos de oxigênio, resultando em camadas alternadas de átomos de zinco e oxigênio na direção do eixo c. Os parâmetros de rede são  $a = b = 3,249 \text{ \AA}$  e  $c = 5,206 \text{ \AA}$  (Sharma, et al., 2022; Tilley, 2014).

Além dos defeitos extrínsecos causados pela introdução de impurezas (dopantes), a célula unitária do ZnO apresenta defeitos intrínsecos relacionados à ausência de átomos em posições regulares na rede, átomos extras ocupando interstícios na rede, e a possibilidade de um átomo de zinco ocupar um sítio de rede de oxigênio, ou vice-versa. Esses defeitos intrínsecos podem exercer uma forte influência sobre as propriedades elétricas e ópticas do semiconductor, afetando o doping, a vida útil da portadora minoritária e a eficiência de luminescência (Janotti, et al., 2009). Devido à maior estabilidade energética dos átomos de

zinco, é mais provável que ocorram defeitos intrínsecos devido às vacâncias de oxigênio (Sharma, et al., 2022).

**Figura 15:** (a) Estrutura cristalina Wurtzita de óxido de zinco (ZnO). (b) Sequência de empilhamento de planos compactos para a estrutura hexagonal compacta



Fonte: CALLISTER., 2018. Adaptado.

Cristais de ZnO de alta pureza demonstram uma forte condutividade do tipo n, com os elétrons movendo-se na banda de condução como portadores de carga. Essa característica tem sido tradicionalmente associada a defeitos nativos, como vacâncias de oxigênio e intersticiais de zinco. Desde os primórdios da eletrônica de semicondutores, as propriedades do ZnO têm sido objeto de estudo. No entanto, o uso efetivo do ZnO como semicondutor em dispositivos eletrônicos tem sido limitado pela falta de controle sobre sua condutividade elétrica, especialmente o comportamento frequente de condutividade do tipo n não intencional (Janotti, et al., 2009; Sharma, et al., 2022).

Atualmente, acredita-se de que as vacâncias de oxigênio e os intersticiais de zinco são frequentemente apontados como fontes de condutividade do tipo n em semicondutores com matriz ZnO. No entanto, ainda existe uma ampla discussão e questionamentos sobre esse aspecto. A compreensão desses mecanismos é fundamental para o desenvolvimento de estratégias de controle da condutividade e para a exploração eficaz das propriedades do ZnO em uma variedade de aplicações tecnológicas (Sharma, et al., 2022).

A flexibilidade e diversidade nas propriedades do óxido de zinco têm sido objeto de estudo também em relação às suas formas estruturais. Estas mudanças estruturais incluem

uma variedade de formas unidimensionais, tais como nanobastões, nanoagulhas, nanohélices, nanomolas, nanoanéis, nanofitas, nanotubos, nanocintos, nanofios e nanocombes. Além disso, são investigadas as características de nanoplacas/nanofolhas e nanopellets. Este amplo espectro de estruturas nanométricas oferece um campo fértil para a exploração das propriedades e aplicações do óxido de zinco em diversas áreas (Raha, et al., 2022).

As variações nas formas estruturais e propriedades do óxido de zinco frequentemente estão ligadas aos diversos métodos de síntese utilizados. Entre esses métodos, incluem-se o processo mecanoquímico, a precipitação controlada, o método sol-gel, o método de transporte de vapor, os métodos solvotérmicos, reação de combustão e hidrotérmicos, bem como métodos que empregam ambientes de emulsão e microemulsão. Cada um desses métodos de síntese associado a um tipo de dopante, podem influenciar significativamente as características do óxido de zinco resultante, proporcionando uma ampla gama de possibilidades para ajustar suas propriedades e aplicações em diversas áreas (Raha, et al., 2022).

Os estudos recentes sobre as propriedades elétricas do óxido de zinco, especialmente no contexto do desenvolvimento de termistores NTC, revelam avanços promissores na manipulação e otimização dessas propriedades. Ao utilizar metais de transição como dopantes, pesquisadores conseguiram ajustar as características dos termistores para diferentes aplicações, desde operações em elevadas temperaturas até condições criogênicas. Lima et al. (2021) delinearam o desenvolvimento de termistores com propriedades termoresistivas, empregando o ZnO como matriz e o níquel como dopante, destacando sua aplicabilidade especial em termistores NTC comerciais. A utilização de cobre como dopante, conforme evidenciado por Lima et al. (2022), permitiu a adaptação das propriedades termoresistivas para termistores NTC com potenciais aplicações em elevadas temperaturas, resultando em amostras mais densas devido ao efeito do cobre como agente de fusão na matriz de ZnO. Zárate et al. (2023), ao aplicarem o método de Solution Blow Spraying (SBS), investigaram as propriedades elétricas de filmes compostos de PAni/PLA/ZnO, identificando possíveis aplicações para dispositivos NTC, com valores de  $\beta$  apropriados para operações em temperaturas criogênicas.

Adicionalmente, outras propriedades do óxido de zinco podem ser aprimoradas ou adaptadas por meio da dopagem com metais de transição ou na criação de nanocompósitos,

empregando diversas técnicas. Esta é uma área de pesquisa em expansão, destacando-se pela sua relevância e potencial para contribuir significativamente para o avanço da ciência dos materiais e suas aplicações práticas. Guermat et al. (2021) estudaram filmes finos de ZnO por meio da técnica de spray pirólise, explorando os efeitos da dopagem com cobalto e níquel, identificando o filme de ZnO co-dopado com 3% de Ni e 3% de Co como promissor para aplicações optoeletrônicas, como a produção de células solares com eletrodos transparentes. Ali et al. (2024), ao investigarem filmes finos de ZnO dopados com boro (B) e co-dopados com boro-cobalto (Co), observaram o aprimoramento das propriedades optoeletrônicas. Saadi et al. (2020) examinaram nanopartículas de ZnO dopadas com ferro (ZnO:Fe), constatando que a dopagem com Fe resultou em alterações nas propriedades físicas, incluindo uma melhoria na condutividade elétrica dos nanopós de ZnO. Rajeh et al. (2020) investigaram filmes de PMMA (Polimetil metacrilato) e PEMA (Polietileno metacrilato) com nanopartículas de ZnO dopadas com cobalto, revelando o potencial dessas amostras como separadores de eletrólitos para dispositivos de armazenamento de energia. Por fim, Abutalib et al. (2020) examinaram nanocompósitos de PAM/PEO dopados com nanopartículas de ZnO e prata, sugerindo que as propriedades ópticas, térmicas e elétricas dessas amostras poderiam ser consideradas para aplicações eletrônicas, como separadores em baterias e dispositivos de armazenamento.

As investigações conduzidas exemplificam a diversidade de abordagens e técnicas empregadas para explorar o potencial do óxido de zinco em diferentes contextos. Esses estudos oferecem perspectivas valiosas para o avanço contínuo da ciência dos materiais e o desenvolvimento de novas tecnologias baseadas em ZnO.

### **3.6. Ligas Heusler**

As ligas Heusler surgiram em 1903, marcando um marco significativo quando Fritz Heusler descobriu que uma liga com a composição  $\text{Cu}_2\text{MnAl}$  exibe comportamento ferromagnético, apesar de nenhum de seus elementos constituintes ser magnético por si só (Heusler, et al., 1903). Entretanto, a compreensão completa dessas ligas levou três décadas, culminando na determinação da estrutura cristalina como ordenada, adotando uma rede cúbica centrada na face (Bradley, 1933). Embora os estudos tenham enfrentado um período de desinteresse, e um ressurgimento nas décadas de 1970 e 1980. Nos últimos anos, os compostos Heusler foram redescobertos, evidenciando seu vasto potencial em diversas áreas, que vão desde a espintrônica até ligas de memória de forma e semicondutores (SCs)

com lacunas de banda ajustáveis, chegando a isoladores topológicos. Esse renascimento despertou um significativo esforço de pesquisa (Graf, et al., 2013).

De maneira geral, os compostos Heusler pertencem a um grupo de intermetálicos ternários com a composição estequiométrica XYZ (frequentemente chamados de "Meio-Heusler") ou  $X_2YZ$  e cristalizam em uma estrutura ordenada baseada em CFC, Figura 16. Na maioria das vezes, X e Y são metais de transição ou terras raras (RE), e Z é geralmente um elemento do grupo principal (Graf, et al., 2013).

**Figura 16:** Combinações X, Y, Z para uma liga tipo Heusler

**$X_2YZ$  Liga Heusler**

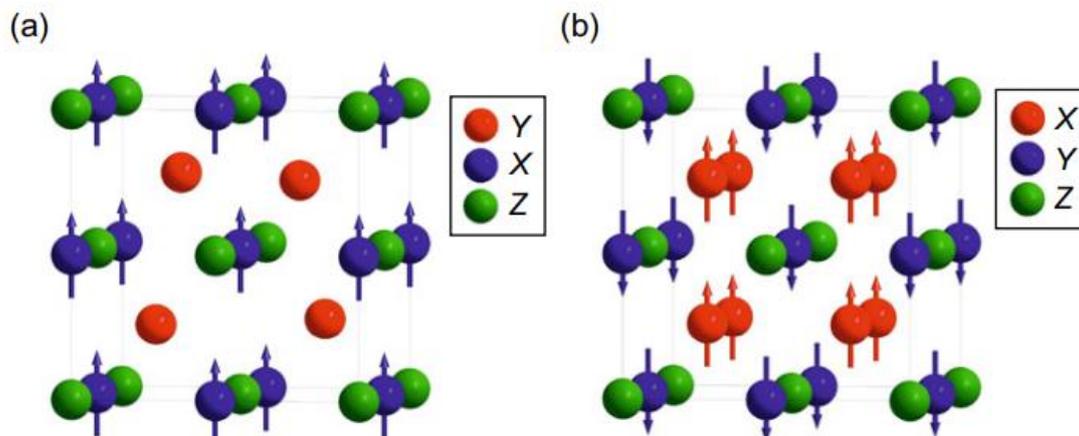
H 2.20																	He	
Li 0.98	Be 1.57											B 2.04	C 2.55	N 3.04	O 3.44	F 3.98	Ne	
Na 0.93	Mg 1.31											Al 1.61	Si 1.90	P 2.19	S 2.58	Cl 3.16	Ar	
K 0.82	Ca 1.00	Sc 1.36	Ti 1.54	V 1.63	Cr 1.66	Mn 1.55	Fe 1.83	Co 1.88	Ni 1.91	Cu 1.90	Zn 1.65	Ga 1.81	Ge 2.01	As 2.18	Se 2.55	Br 2.96	Kr 3.00	
Rb 0.82	Sr 0.95	Y 1.22	Zr 1.33	Nb 1.60	Mo 2.16	Tc 1.90	Ru 2.20	Rh 2.28	Pd 2.20	Ag 1.93	Cd 1.69	In 1.78	Sn 1.96	Sb 2.05	Te 2.10	I 2.66	Xe 2.60	
Cs 0.79	Ba 0.89			Hf 1.30	Ta 1.50	W 1.70	Re 1.90	Os 2.20	Ir 2.20	Pt 2.20	Au 2.40	Hg 1.90	Tl 1.80	Pb 1.80	Bi 1.90	Po 2.00	At 2.20	Rn
Fr 0.70	Ra 0.90																	
		La 1.10	Ce 1.12	Pr 1.13	Nd 1.14	Pm 1.13	Sm 1.17	Eu 1.20	Gd 1.20	Tb 1.10	Dy 1.22	Ho 1.23	Er 1.24	Tm 1.25	Yb 1.10	Lu 1.27		
		Ac 1.10	Th 1.30	Pa 1.50	U 1.70	Np 1.30	Pu 1.28	Am 1.13	Cm 1.28	Bk 1.30	Cf 1.30	Es 1.30	Fm 1.30	Md 1.30	No 1.30	Lr 1.30		

Fonte: (Graf, et al., 2011) Adaptado.

As propriedades de muitos compostos Heusler podem ser previstas simplesmente, mediante a contagem direta do número de elétrons de valência. Essa abordagem possibilita, por exemplo, o desenvolvimento de semicondutores (SCs) com lacunas de banda ajustáveis, supercondutores, ferromagnetos semimetálicos, ferrimagnetos compensados e isoladores topológicos, apenas pela modificação dos elementos constituintes (Graf, et al., 2013).

Ao explorar as propriedades dos compostos magnéticos Heusler, uma distinção significativa entre os Meio-Heusler e os compostos Heusler integra a discussão. Os materiais Meio-Heusler exibem uma única sub-rede magnética, pois apenas os átomos nos sítios octaédricos carregam momentos magnéticos localizados. Já nos compostos Heusler  $X_2YZ$ , duas sub-redes magnéticas estão presentes e interagem mutuamente, conforme ilustrado na Figura 17.

**Figura 17:** Rede com momentos locais para compostos (a) Meio-Heusler, (b) Heusler X<sub>2</sub>YZ



Fonte: (Graf, et al., 2013). Adaptado.

O momento magnético é transportado pelo átomo X que ocupa uma posição na rede octaédrica. Os materiais magnéticos Meio-Heusler são predominantemente observados para  $X = \text{Mn}$  e elementos de terras raras, resultado da natureza localizada dos quatro elétrons 3d do  $\text{Mn}^{3+}$  e dos elétrons 4f, respectivamente. Entre os compostos Heusler que incluem elementos de terras raras, a maioria manifesta-se como sistemas semicondutores ou semimetálicos, caracterizando-se como antiferromagnéticos com baixas temperaturas de Neel (temperatura crítica em que ocorre o arranjo antiferromagnético e o material perde suas propriedades magnéticas). No caso dos compostos Heusler X<sub>2</sub>YZ, a dinâmica é completamente distinta, pois os dois átomos de X ocupam sítios de rede tetraédricos, possibilitando a interação magnética entre eles. Devido à presença de duas sub-redes magnéticas distintas, os compostos Heusler X<sub>2</sub>YZ podem exibir uma variedade de fenômenos magnéticos, como ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo e ferromagnetismo semimetálico (Graf, et al., 2013).

As Ligas Heusler também tem despertado interesse na comunidade científica devido às suas propriedades termoelétricas promissoras. Por serem compostas por metais de transição, a capacidade de exibir uma combinação única de propriedades eletrônicas, magnéticas e estruturais. Estas ligas demonstram coeficientes Seebeck significativos, tornando-as candidatas ideais para aplicações termoelétricas. Inicialmente, diversos compostos half-Heusler, como HfNiSn, TiNiSn e ZrNiSn, foram reconhecidos por apresentar comportamento semicondutor, manifestando coeficientes de Seebeck de grande magnitude, atingindo valores entre -200 e -400  $\mu\text{V}/\text{K}$  à temperatura ambiente. Devido ao seu

notável poder termoelétrico e uma resistividade moderadamente elevada, seu potencial como materiais termoelétricos foi prontamente ressaltado. Além disso, a versatilidade nas combinações de elementos em ligas Heusler permite ajustes precisos das propriedades termoelétricas, proporcionando uma oportunidade promissora para o desenvolvimento de materiais termoelétricos mais eficientes e personalizáveis (Poon, 2001).

### 3.6.1. Sistema Ni–Mn–Sn

As ligas Half Heusler,  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Z}_x$  ( $Z = \text{Sn}, \text{In}$  e  $\text{Sb}$ ), representam uma classe de materiais inteligentes com propriedades notáveis que unem magnetismo e efeito de memória de forma. Essas ligas têm se destacado devido à sua capacidade de exibir expressivos valores de deformação induzida por campo magnético, efeito magnetoelástico inverso e magnetorresistência durante a transição de fase austenita-martensita. Dentre essas ligas, destaca-se a Heusler de Ni–Mn–Sn, atraindo notável atenção devido às suas propriedades vantajosas e potenciais aplicações como materiais inteligentes, com foco especial na amizade ambiental. Essa liga desperta interesse em diversas aplicações tecnológicas, como atuadores magnéticos, sensores magnéticos, dispositivos magneto-calóricos para refrigeração e outros dispositivos fundamentados em propriedades magnéticas. A liga Ni–Mn–Sn é reconhecida por exibir propriedades magnéticas complexas, incluindo transições de fase magnéticas e comportamento metamagnético. A transição de fase pode envolver mudanças na estrutura magnética, passando de antiferromagnética para ferromagnética. No entanto, é importante destacar que também podem ocorrer alterações em outras propriedades (Repaka, et al., 2015; Graf, et al., 2013).

Repaka et al. (2015) destacou a relevância de abordar não apenas as propriedades magnetocalóricas/magnetização das ligas Heusler magnéticas, mas também a importância de conduzir estudos combinados que abordem as propriedades termoelétricas e a resistividade elétrica. As ligas  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{50-x}\text{Sn}_x$  têm sido objeto de investigação por diversos grupos de pesquisa, destacando-se pela sua relevância no contexto do efeito magnetocalórico e da magnetorresistência. No entanto, não haviam sido realizadas medidas simultâneas abordando resistividade e termopotência, bem como a análise do impacto de um campo magnético externo sobre essas propriedades. No mesmo contexto, Repaka et al. (2015) descreveu comportamentos distintos para a liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$ , evidenciando que, para temperaturas acima de 291 K, a resistividade elétrica aumenta com o aumento da temperatura. Esse padrão é característico de materiais metálicos, nos quais o aumento da

temperatura resulta em uma elevação na resistividade elétrica devido à maior energia térmica adquirida pelos elétrons, culminando em uma dispersão e colisão mais intensas com íons e impurezas na estrutura do material (Rezende, 2014). Entretanto, observou-se uma diminuição abrupta da resistividade para  $T = 292 \text{ K}$ , apresentando uma curva semelhante à de um termistor NTC. Essa alteração está associada a transformações estruturais específicas na liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{13}$  (Repaka, et al., 2015). Este estudo abre novas perspectivas para uma investigação mais aprofundada das propriedades termorresistentes e termoeletricas dessa liga ou de sua matriz. Notavelmente, novas perspectivas para explorar o comportamento dessa liga ao ser combinada com outros materiais, como um semicondutor cerâmico, com o intuito de desenvolver um microcomposto.

No mesmo estudo, em uma análise do coeficiente Seebeck realizado por Repaka et al. (2015), foi identificado um valor negativo, indicando que os elétrons constituem os portadores de carga predominantes nessa liga. Contudo, notavelmente, acima de  $291 \text{ K}$ , observa-se um aumento abrupto no coeficiente Seebeck, mantendo-se constante, correspondendo à temperatura de transformação martensítica do material. Este comportamento sugere uma resposta distintiva do coeficiente Seebeck associada a uma transição estrutural específica na liga para temperaturas superiores à mencionada temperatura crítica.

No estudo conduzido por Wederni et al. (2020), foi observado que o comportamento da transição martensítica e as propriedades magnéticas da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{30}\text{Sn}_{13}\text{Cu}_1$  são influenciados pelo teor de cobre (Cu), mesmo em quantidades reduzidas. Esses achados indicam que a temperatura de transformação martensítica, as propriedades magnéticas e as características de memória de forma podem ser significativamente ajustadas por meio da dopagem com Cu. Além disso, o estudo identificou um padrão semelhante de diminuição da resistividade ( $\rho$ ) com o aumento da temperatura, evidenciando uma correlação entre as propriedades elétricas e as variações no conteúdo de cobre na liga investigada. Essa associação entre as características térmicas, magnéticas e elétricas destaca a sensibilidade do material às modificações na composição, oferecendo insights relevantes para o desenvolvimento e otimização de ligas com aplicações específicas. Embora esses estudos apresentem perspectivas promissoras, ainda há uma carência de pesquisas relacionadas às propriedades de termorresistividade e termoeletricidade desses materiais (Wederni, et al., 2020).

Sobretudo no que diz respeito a liga estudada  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ , ainda não foram conduzidos estudos específicos sobre suas propriedades decorrentes da substituição do cobre nos sítios de manganês da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{40}\text{Sn}_{10}$ , resultando na formação da liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ .

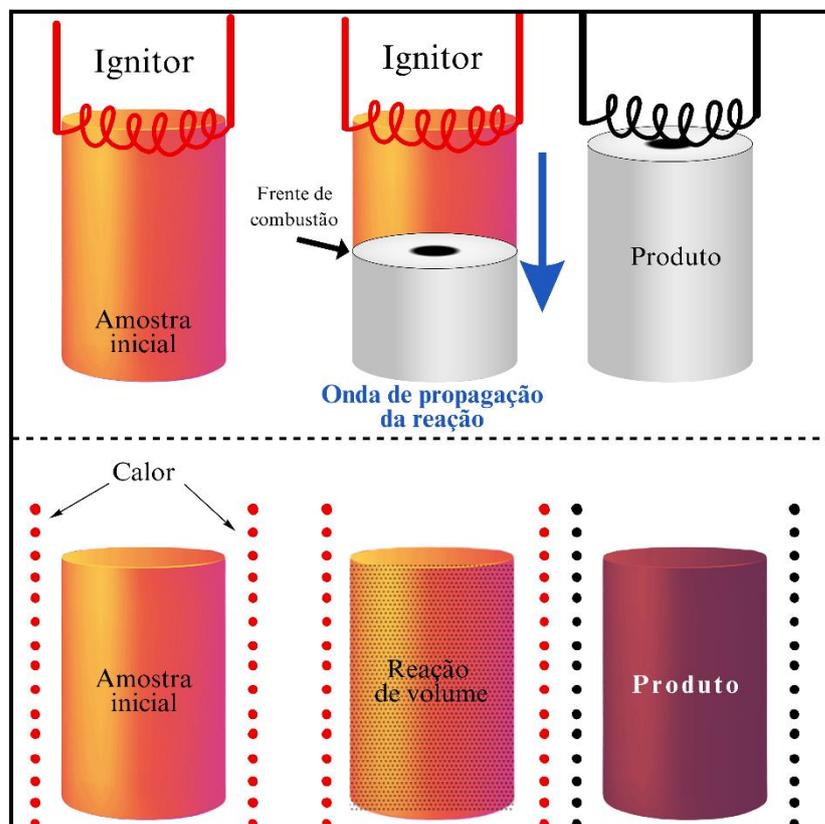
### 3.7. Síntese por Reação de Combustão

A síntese de combustão, como o nome sugere, pode ser empregada para síntese de determinados materiais por meio de reações de combustão. É possível definir uma reação de combustão como um processo de oxidação rápido capaz de gerar calor, ou como uma sequência de reações químicas exotérmicas entre um combustível e um oxidante que é acompanhada pela produção de calor e conversão de espécies químicas (Lackner, et al., 2013). De princípio, pode-se enfatizar que a reação de combustão produz dois resultados: energia (calor) e novos compostos químicos. É possível avançar na direção de pesquisas centrada na energia térmica produzida ou em novas substâncias (materiais).

Os primeiros estudos relacionados ao processo de combustão datam de 1967, quando AG Merzhanov, IP Borovinskaya e VM Shkiro descobriram um novo fenômeno de combustão, originalmente chamaram de "chama sólida" – Registrado no Registro de Invenções e Descobertas Estatais da URSS sob o nº 287, com o nome oficial de “O Fenômeno da Localização de Ondas de Reações de Retardo Automático de Estado Sólido”. Basicamente, a produção dessa chama sólida ocorreu durante um processo de combustão do sistema Ti-B no qual não apenas os reagentes iniciais, mas também os produtos finais eram sólidos. Aqueles mesmos pesquisadores russos notaram o potencial deste processo para a produção de novos materiais, iniciando pesquisas para desenvolver essa síntese em compostos inorgânicos refratários, nomeando o processo de Síntese autopropagada em alta temperatura (SHS) (Merzhanov, et al., 1972). Como resultado, foram elaborados os fundamentos científicos da teoria SHS, um grande número de compostos foi sintetizado (entre eles estão carbonetos, boretos, silicetos, óxidos, hidretos, compostos intermetálicos, compostos materiais e revestimentos, etc.), em 1982 foi iniciado estudos de SHS nos Estados Unidos (Lackner, et al., 2013). A principal característica do SHS é que o calor liberado pela reação de combustão rápida pode ser usado em vez do longo aquecimento no forno. Isso acelera o processo de fabricação com menos energia (e custo) e maior produtividade, posteriormente, com o aumento de processos, o termo “Síntese de combustão” foi empregado. Após quatro décadas, o processo pode ser realizado através de dois modos

básicos, ou seja, propagação e reação de volume, Figura 18.

**Figura 18:** Modos básicos de síntese de combustão. Superior: SHS; Inferior: Explosão térmica.



Fonte: (Lackner, et al., 2010) Adaptado

No modo propagação (SHS), uma fonte de energia externa é usada para iniciar a reação em uma extremidade da amostra (por exemplo, bobina aquecida e feixe de laser). Essa extremidade da camada aquecida inflama a próxima camada (mais fria), de modo que a interface de combustão se estende espontaneamente por toda a mistura de reação, formando o produto sólido desejado. Ou seja, após a ignição, a reação altamente exotérmica pode se tornar autossustentável na forma de uma onda de combustão, produzindo gradualmente o produto final sem a necessidade de calor adicional (Lackner, et al., 2010; Yeh, 2016).

No modo de reação de volume (explosão térmica), a amostra é aquecida uniformemente de forma controlada até que a reação ocorra em toda a amostra simultaneamente. Essencialmente, a reação começa em cada ponto do meio uniforme, não necessitando fonte de calor externa após a ignição, sendo um processo de economia energética (Lackner, et al., 2010).

Dependendo do estado inicial dos reagentes, a síntese de combustão pode ser dividida em várias categorias, como reação sólido-sólido, reação sólido-líquido, reação sólido-gás, síntese de combustão em solução e síntese de combustão de gás (Lackner, et al., 2010). Assim sendo, a possibilidade de permitir hibridização, ou seja, a combinação de síntese de combustão com outras técnicas ampliou o cenário de produção de materiais, bem como a descoberta de novas propriedades e a ramificação de algumas técnicas, disto surgiram a: Síntese por combustão para preparação de revestimentos (Merzhanova, 2003), para união e reparo (Meriç, et al., 2002), Síntese de combustão assistida por laser (Zakiev, et al., 2006), Síntese de Combustão de Solução (Patil, et al.), Síntese de combustão autopropagada Sol-Gel (Mukasyan, et al., 2007), Síntese de Combustão de Gás (W., 1998), Síntese de combustão de emulsão (Odawara, 2017), Síntese de Combustão de Solução Assistida por Sal (Chen, 2010), Síntese de combustão de solução de suporte inerte impregnada (Dinka P, 2005), Síntese de combustão de solução de suporte ativo impregnado (Dinka, 2007), e por fim, Síntese de combustão de solução de volume, para simplificar, reação de combustão, que foi a síntese empregada neste trabalho (Lackner, et al., 2010; Jain, et al., 1981; Patil, 1993).

Assim sendo, a economia de energia é uma das vantagens da síntese de combustão de solução de volume quando comparada a outros processos de síntese. Dentro outras principais vantagens estão: (1) redução do tempo de reação (minutos), o que oferece alta produtividade e conveniência para aumento de escala, (2) não requer múltiplas etapas, (3) custo baixo, pois não necessita de aparelhagem complexa e reagentes sofisticados, (4) na maioria dos casos, partículas na faixa do nanômetro, grande área superficial e alta cristalinidade são consideradas em termos de pureza (monofásica), estabilidade térmica e homogeneidade química (vantagem devido à solubilidade dos sais em água), (5) obter óxidos simples e complexos com propriedades diferentes, como, superparamagnetismo (Gilani et al., 2018), propriedades elétricas (Lopera et al., 2017), propriedades ópticas (Zang et al., 2019), propriedades térmicas (Lima et al., 2022) para várias aplicações (Yeh, 2016), (6) temperaturas muito altas na síntese de combustão ajudam a remover as impurezas voláteis por evaporação, minimiza o estado de aglomeração das partículas e melhoram a pureza do produto. Embora, a temperatura máxima de síntese é limitada pela termodinâmica do sistema em consideração que varia de 500 K a 4000 K, e a liberação dos gases possa ser visto como risco a saúde ambiental e humana (pode ser resolvido com rigoroso controle de lavagem dos gases).

Devido às vantagens acima, a reação de combustão pode ser utilizada para produzir

uma ampla variedade de materiais avançados e inorgânicos, como cerâmica, metais e compósitos metal-cerâmicos em várias formas de pós, revestimentos e granéis, sendo técnica simples e economicamente viável para a preparação de nanomateriais (Liu, et al., 2015).

### 3.7.1. A Técnica da Reação de Combustão

A combustão em solução volumétrica ou reação de combustão está baseada em conceitos termodinâmicos usados na química de propulsores e explosivos. Essa técnica envolve a condução de uma reação de uma mistura redox, contendo os íons metálicos de interesse como reagentes oxidantes (sais metálicos) e um complexante orgânico (reductor ou combustível), uniformemente distribuídas em escala molecular, sendo totalmente aquecida por uma fonte externa de aquecimento (por exemplo, Resistência em espiral, forno de micro-onda, etc) (Liu, et al., 2015).

Nas reações de combustão, é essencial identificar proporção estequiométrica entre o oxidante e o combustível, que pode ser aplicada facilmente a sistemas de oxidação de combustível de dois componentes. No entanto, as pesquisas e desenvolvimentos de novos materiais envolvem mais de dois reagentes, assim propelentes sólidos e composições explosivas geralmente envolvem misturas de oxidante e de combustível. O que pode desencadear um intrincado balanceamento de equações químicas. Jain et al. propôs uma abordagem para simplificar o balanceamento das equações químicas. Assim, assume-se que uma mistura oxidante-reductor em combustão completa resulta no balanceamento da oxidação total e das valências redutoras, ou seja,

$$\sum_{O} n_{O}v_{O} = \sum_{R} n_{R}v_{R} \quad (22)$$

onde  $n$  e  $v$  são o número e a valência (NOX) dos elementos. Os subscritos O e  $r$  referem-se aos elementos oxidantes (O, Cl etc.) e redutores (C, H etc.) (Jain, et al., 1981). Em síntese, a proporção molar entre os sais e o combustível é determinada de acordo com as valências dos elementos reagentes, para obter uma razão molar de oxidante/combustível igual a 1 (Sutka, et al., 2012). Ou seja, quando quantidades molares de reagentes redox (oxidante) estão disponíveis, moles de reagentes de combustível podem ser obtidos usando esse método estequiométrico.

Essa metodologia pode ser aplicada, pois durante a combustão todas as ligações químicas presentes nas moléculas reagentes são quebradas, formando espécies

monoatômicas, que se recombina para formar produtos estáveis (H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>) ao final da reação. Esse processo de recombinação depende essencialmente da capacidade de combinação (valência) dos elementos, sendo possível representar uma composição em função das valências do combustível e dos elementos oxidantes (Jain, et al., 1981). Os gases gerados nestes tipos de reações são N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub>, que saem da reação a uma temperatura consideravelmente elevada.

Os números de oxidação (Nox) considerados nos cálculos são os dos produtos. Assim, o oxigênio foi considerado um elemento oxidante com valência de -2, enquanto o nitrogênio é considerado um elemento neutro com valência zero (0) porque não reage com outros elementos e sai na forma de gás nitrogênio (N<sub>2</sub>), o hidrogênio é considerado com valência de +1 (Yeh, 2016; Liu, et al., 2015; Jain, et al., 1981).

### 3.7.2. Agente Oxidante

Um combustível é uma substância que reage quimicamente em contato com um agente oxidante (geralmente oxigênio) e libera energia térmica. Logo, o combustível desempenha um papel importante no controle de temperatura da reação, impulsionando a eficiência na síntese do produto desejado. Para determinar se uma reação é rica ou pobre em combustível, Jain et al. definiu um coeficiente estequiométrico elementar ( $\phi_e$ ), que é definido como,

$$\phi_e = o/r = \sum_o n_o v_o / (-1) \sum_r n_r v_r \quad (23)$$

onde **o** e **r** representam o número total de elementos oxidantes e redutores, respectivamente, na mistura. Numericamente, as valências de **p** e **r** são determinadas como valências somadas (*v*) do oxidante e dos elementos redutores da mistura. Ou melhor,  $\phi_e$  é simplesmente uma razão das valências somadas dos elementos oxidantes e combustíveis. Uma mistura é pobre em combustível ou rica em oxigênio se  $\phi_e > 1$ , pois indica que o numerador possui maior valor. Rica em combustível se  $\phi_e < 1$ , pois indica que o denominador possui maior valor, e balanceada estequiometricamente em  $\phi_e = 1$ , ou seja, ocorre um equilíbrio entre os valores do denominador e numerador [jain]. Disto, e considerando a equação 22 e sabendo do caráter negativo do denominador, temos que:

$$(-1) \sum_r n_r v_r \cdot \phi_e = \sum_o n_o v_o \quad (24)$$

Sendo,  $\phi_e = o/r = 1$ , temos que,

$$(-1) \sum_r n_r v_r = \sum_o n_o v_o \quad (25)$$

Somando nos dois lados da equação o termo  $\sum_r n_r v_r$ , tem-se que,

$$\sum_o n_o v_o + \sum_r n_r v_r = 0 \quad (26)$$

Uma vez que, para uma reação estequiométrica os valores da somatória dos elementos oxidantes e redutores deverão ser iguais, que resultará em uma soma de valor igual a zero. Através deste cálculo é possível encontrar a quantidade em mols ( $n_r$ ) de combustível necessária para que a reação ocorra de forma estequiométrica.

Para garantir uma reação completa, a síntese segue a definição descrita para o balanço de oxigênio igual a zero ( $BO = 0$ ) (Cooper & Kurowski, 1996), onde todo o teor de oxigênio proveniente dos nitratos metálicos chega a oxidar completamente o combustível presente na mistura. Através deste processo de oxidação do combustível (combinação com oxigênio do ar) ocorre a produção de calor, chama, luz e gases. Para iniciar esse processo é necessário atingir uma determinada temperatura, denominada temperatura de ignição ( $T_{IGN}$ ) (Liu, et al., 2015), que fornece calor suficiente para formação dos produtos.

Dentre os combustíveis mais utilizados, pode-se destacar a ureia [ $CO(NH_2)_2$ ], glicina ( $NH_2CH_2COOH$ ), ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ), hidrazina maleica ( $C_4H_4N_2O_2$ ), triazina tetraformol (TFTA) ( $C_4H_{16}N_6O_2$ ), anilina ( $C_6H_7N$ ), entre outros (Liu, et al., 2015). Ou seja, são compostos orgânicos que diferem conforme os grupos funcionais presentes em sua estrutura e apresentam um conjunto de propriedades físicas e químicas que regem a reatividade das reações.

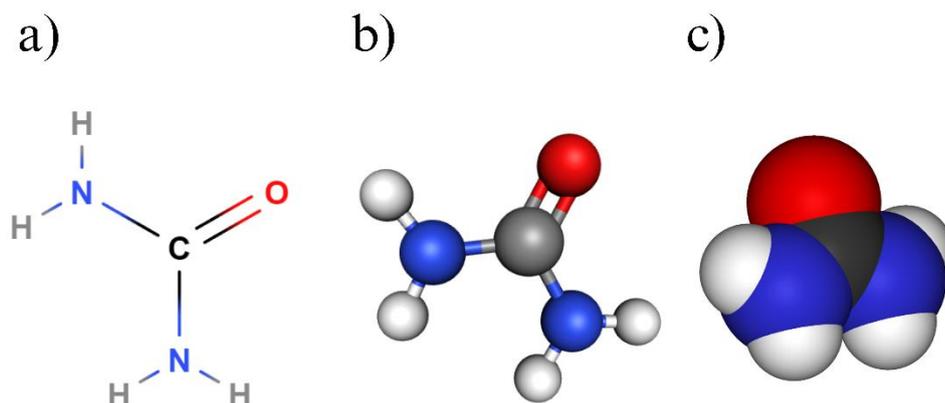
**Tabela 1.** Lista de combustíveis usados para a síntese de reação de combustão

Combustível	Formula química	Massa Molar (g/mol)	Valência total	Temperatura de decomposição	Calor de Combustão
Ureia	CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	60,60	+6	135°C	- 2,98 kcal/g)
Glicina	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COOH	75,07	+9	292°C	- 3,24 kcal/g
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	192,12	+18	175°C	- 2,76 kcal/g
Hidrazida maleica	C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	112,1	+34	306 - 308	-4,5 kcal/g
Triazina tetraformol	C <sub>4</sub> H <sub>16</sub> N <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	100,12	+28	300 – 350°C	-12,06 kcal/g
Anilina	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> N	93,12	+34	551°C	-5,924 kcal/g
Caborhidrazida	CH <sub>6</sub> N <sub>4</sub> O	90,09	+8	150-180 °C	-7,64 kcal/g

Do ponto de vista das propriedades do combustível, alguns parâmetros devem ser avaliados durante a escolha, como a entalpia de formação do produto, evaporação dos compostos orgânicos e perdas de calor para o ambiente. Além do mais, a disponibilidade do redutor, preço, ponto de fusão, toxicidade, valência, massa molar e calor fornecido a reação devem ser considerados, pois são fatores que influenciam no processo de formação do produto final. Por exemplo, a hidrazina é cancerígena, portanto, como complexo é usado raramente. É preferível que o combustível não reaja de forma violenta para evitar perdas de produto, mas contramedidas podem ser tomadas.

Dentre os combustíveis listados, a carbamida (ureia), representada na Figura 19, pode atuar como agente complexante de íon metálico e como combustível na síntese de óxidos metálicos nanocristalinos (Liu, et al., 2015). Dentre as vantagens da ureia, tem-se a boa disponibilidade comercial e baixo custo, baixa energia para quebra das ligações, massa molar, e baixa capacidade redutora, e gera baixas temperaturas de combustão que pode auxiliar na formação de fases desejadas. (Silva, et al., 2020) e (Carvalho, et al., 2018) relataram que ocorreu variação nas propriedades do produto final, como comportamento ferromagnético, no outro ocorreu aumento no grau de cristalinidade e da área superficial específica, de acordo com quantidade de ureia introduzida na reação. Ou seja, em alguns casos, a não estequiometria entre as valências do metal e do combustível é preferível.

**Figura 19:** (a) formula estrutural da ureia, (b) representações em 3D, e c) modelo de preenchimento espacial.

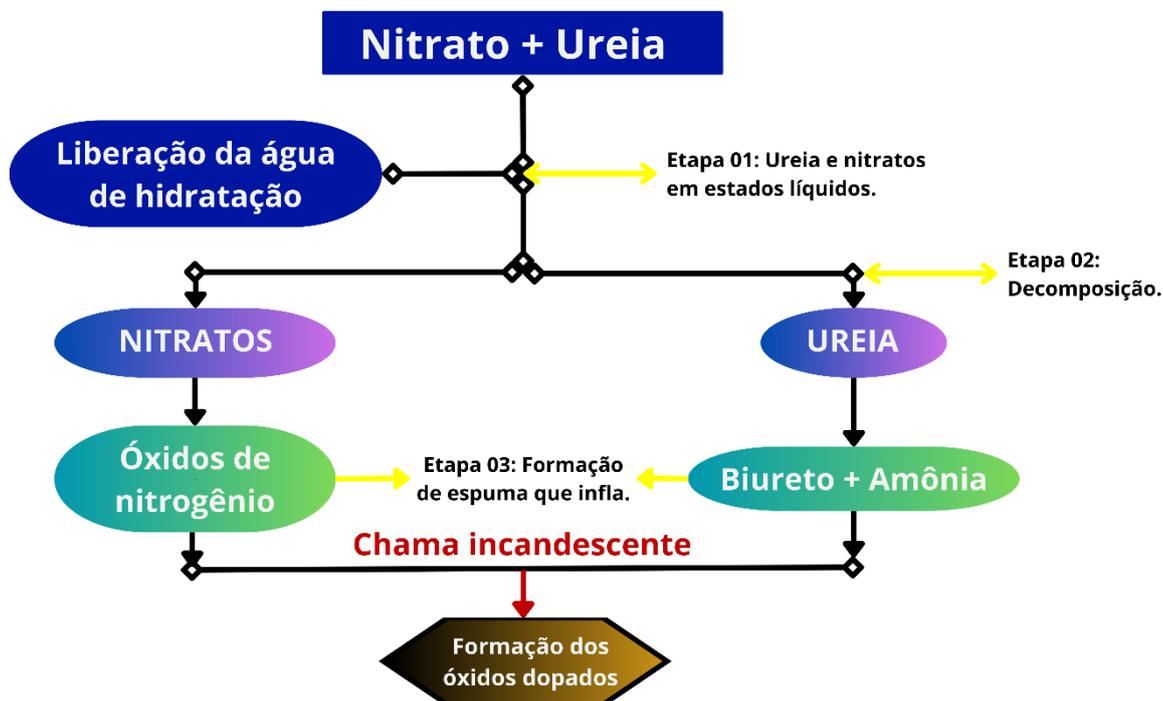


Fonte: Autor, 2024.

Sutka et al. (2012) relata, em uma síntese de combustão sol-gel para ferritas, que à medida que o combustível no gel aumenta, a reação requer um suprimento externo de oxigênio, que reduz a velocidade e a temperatura de reação. Entretanto, maior volume de gases é produzido e o calor da reação pode ser realizado para formar um sistema por convecção. Isso produz um pó com alta área superficial específica, pois reduz a probabilidade das partículas entrarem em contato, crescerem e sinterizarem umas as outras. Neste caso, isso pode aumentar a fração de partículas superparamagnéticas. No entanto, a baixa taxa de reação e temperatura resultam na formação de partículas com baixa cristalinidade e pureza de fase. Isto também ocorre quando o sistema é deficiente de combustível, resultando em diminuição do tamanho das partículas e no aumento da área superficial específica.

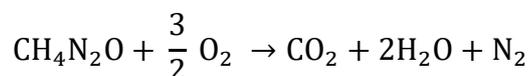
Manoharam e Patil relatam que durante uma síntese de reação de combustão utilizando ureia como combustível, algumas etapas de transformações estruturais ocorrem sendo possível visualizar alguns aspectos distintos. Geralmente os sais metálicos utilizados (nitratos) estão hidratados, sendo liberados durante o processo de fusão da ureia (140 °C) e dos nitratos. Em seguida, a ureia se decompõe (240 °C) em biureto (NH<sub>2</sub>CONHCONH<sub>2</sub>) e amônia (NH<sub>3</sub>), o biureto se decompõe (360°C) em ácido cianúrico (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>) (Manoharan, et al., 1992), em simultâneo, o nitratos se decompõem em óxidos de nitrogênio (HNCO). Essa última etapa tem aspecto de uma espuma ou gel, que são precursores poliméricos de ácido cianúrico e géis hidroxonitrosos, e antecede o momento que ocorre a ignição da reação, que irá dar origem aos óxidos dopados com os íons, Figura 20.

**Figura 20:** Fluxograma de decomposição dos oxidantes e redutores de uma síntese por combustão.



Fonte: Autor, 2024.

Teoricamente, a combustão da ureia fornece 4 mols de gases, ou seja,



Em comparação com outros combustíveis, a ureia não gera tantos gases, que são responsáveis por dissipar calor da reação, evitando que os óxidos sinterizem, e deixando o produto final mais poroso. Em hipótese, têm-se a possibilidade de formação de CO e NO<sub>3</sub> (Specchia, et al., 2010), embora seja um produto menos estável que os anteriores. A origem deste produto pode estar associado a um processo de oxidação parcial nos nitratos, pouco antes da reação principal ser iniciada.

Portanto, é de fundamental importância selecionar um combustível apropriado para a formação do produto desejado bem como suas propriedades pelo método de reação de combustão, uma vez que, todos os complexos diferem na capacidade complexa, na potência redutora e nas quantidades dos gases que geram, o que obviamente afeta as propriedades do produto da reação. Pois, os gases dissipam o calor da reação e poderá influenciar na pré-sinterização do produto, bem como a temperatura da chama influencia no tipo de cristalização e no crescimento de partículas.

### 3.7.3. Agente Redutor – Nitratos Metálicos

Os nitratos metálicos durante o processo de reação, se decompõem em óxidos de nitrogênio e óxidos metálicos com resíduo. A fusão destes oxidantes com o combustível gera uma mistura de nitrato de metal-ureia, que se decompõe com formação de espuma. A formação desta dar-se devido aos produtos da decomposição gasosa da mistura redox. Estes produtos são uma mistura de óxidos de nitrogênio,  $\text{NH}_3$  e  $\text{HNCO}$ , que são conhecidos por serem hipergólicos. Essa espuma é composta de ácido cianúrico e nitrato polimérico, onde durante a ignição esses intermediários poliméricos queimam como produtos gasosos hipergolicos, ou seja, dois compostos químicos que entram em ignição espontaneamente e sem a presença de oxigênio. Patil et al. relatou que estes intermediários poliméricos causam a sinterização dos óxidos ao impedir a dissipação do calor (Manoharan, et al., 1992). Os nitratos são melhores precursores metálicos para serem utilizados na reação de combustão, pois, apresentam baixos pontos de fusão e alta solubilidade, favorecendo a alta homogeneidade do meio reacional.

### 3.7.4. Influência tempo de reação e da atmosfera

A reação de combustão ocorre de forma dinâmica, quando realizada sem controle de atmosfera, o nitrogênio (gás inerte) não oxida e atua como moderador no processo, absorvendo parte do calor liberado nessas reações. Isso permite uma regulação da temperatura da chama de combustão, de maneira que a temperatura de chama é diferente para cada material sendo determinada, intuitivamente, pela formação da fase intrínseca para cada material (Leal, et al., 2012; Yeh, 2016). O tempo de síntese também desenvolve um papel importante nas propriedades finais do produto, uma vez que, logos tempos de aquecimento podem provocar crescimento dos grãos, afetando a área superficial e o grau de aglomeração. Bem como, a ocorrência de sinterização é reduzida devido ao tempo muito curto de reação.

Logo, estes dois parâmetros podem estar relacionados a propriedades como estrutura cristalina, tamanho e distribuição de partícula, grau de aglomeração e área superficial.

### 3.7.5. Mecanismo de aquecimento

A fonte de calor para a reação pode ser modificada, é possível ocorrer através de

forno mufla, resistência elétrica ou microondas. A disponibilidade de oxigênio no meio pode influenciar o aquecimento, de forma que, a taxa de reação é considerada mais lenta e temperatura mais alta quando é realizada em forno tipo mufla. Enquanto, a formação de tamanho de partículas menores, aglomerados e maior área superficial pode ocorrer quando realizada a síntese sob placa aquecedora (Costa, et al., 2002). No microondas a radiação fornecida é absorvida e convertida em energia térmica, que diferentemente dos aquecedores anteriores que o aquecimento ocorre na superfície da solução, neste o calor é gerado dentro da solução. É importante ressaltar que, a potência e tempo de exposição a radiação podem influenciar na microestrutura do produto (Costa, et al., 2009).

## CAPÍTULO III

### 4. MATERIAIS

Os reagentes utilizados para produzir os pós precursores são detalhados na Tabela 1. Para sintetizar os sistemas conhecidos como Ni5 e Ni10, emprega-se níquel como metal de transição, atuando como dopante, juntamente com ZnO como matriz. A escolha do níquel como dopante se baseia em sua natureza de doador de elétrons, que cria um nível de energia doador próximo ao nível de condução (condução por bandas). Além disto, a presença dos estados de oxidação  $Ni^{2+}$  e  $Ni^{3+}$  possibilita a condução por saltos, que é aprimorado com aumento da temperatura. Sua estabilidade elétrica é um fator importante, que o torna um potencial estabilizador térmico. Os sistemas Ni05 e Ni10 passaram por processo de sinterização a 950 °C.

**Tabela 2.** Informações dos Reagentes

Reagente	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Pureza
<b>Nitrato de Zinco hexahidratado</b>	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	297,49	98
<b>Nitrato de Níquel hexahidratado</b>	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	290,81	98
<b>Ureia</b>	$CO(NH_2)_2$	60,06	98

Fonte: Dados do autor, 2024

A Liga  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{10}Cu_3$  utilizada para formação do microcompósito foi obtida pelo método de fundição em forno de indução sem controle de atmosfera, fornecida pelo laboratório de materiais metálicos da Universidade Federal da Paraíba.

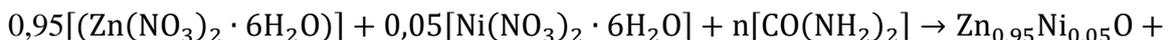
### 5. MÉTODOS

#### 5.1. Síntese dos materiais

Para sintetizar o sistema  $Zn_{1-x}Ni_xO$ , foram empregados como fontes de cátions o nitrato de zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) e o nitrato de níquel hexahidratado ( $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ). A ureia ( $CO(NH_2)_2$ ) foi utilizada como agente redutor. As proporções

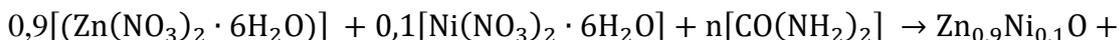
molares definidas para os dois sistemas foram de  $x = 0,05$  e  $x = 0,10$  mol de nitrato de níquel. De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos (Jain, et al., 1981), utilizando a valência total e as quantidades de elementos redutores e oxidantes para o cálculo, a reação de formação de ambos os sistemas é apresentada abaixo

**Ni5 – 0,05 mol**



Gases

**Ni10 – 0,10 mol**



Gases

Com base nos números de oxidação atribuídos aos elementos, temos: Ni = +2; N = 0; H = +1; O = -2; Zn = +2; C = +4.

Portanto, pode-se considerar os elementos H, C, Ni e Zn como elementos redutores, enquanto O é um elemento oxidante e N é neutro. A reação de formação do sistema é:

$$0,95 [(+2)+(3 \cdot (-2)) \cdot 2] + 0,05 [(+2)+(3 \cdot (-2)) \cdot 2] + n [(+4)+(4 \cdot (+1)) \cdot 2] = 0$$

$$- 10 + 6n = 0$$

$$n = 1,6667 \text{ mols de ureia.}$$

Nesta reação, os elementos redutores (H, C, Ni, Zn) estão convertendo os oxidantes (Ni e Zn em seus nitratos) em produtos reduzidos ( $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ), enquanto o oxigênio do nitrato de zinco e do nitrato de níquel atua como oxidante. O nitrogênio do nitrato de zinco e do nitrato de níquel permanece inalterado (neutro) na reação.

Portanto, uma quantidade de 1,6667 mols é necessária para que a reação ocorra de forma balanceada. Os gases de combustão liberados descritos na reação incluem dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e vapor de água ( $\text{H}_2\text{O}$ ). A quantidade do agente redutor também é adequada para a formação do sistema com  $x = 0,10$  mol de nitrato de níquel. A Tabela 2 apresenta os sistemas e a proporções de cada reagente que será utilizado para obter a proporção desejada de cada íon.

**Tabela 3.** Sistemas e a proporções de cada reagente que será utilizado para matriz

Amostras - Composições	Nomenclatura	Quantidade de Nitrato (mol)	
		Zn	Ni
Zn <sub>0,95</sub> Ni <sub>0,05</sub> O	Ni05	0,95	0,05
Zn <sub>0,9</sub> Ni <sub>0,1</sub> O	Ni10	0,9	0,1

Fonte: Dados do autor, 2024

Para os materiais cerâmicos, o processo de combustão é realizado em um cadinho de sílica, aquecido por uma resistência elétrica, durante cerca de 7 minutos, até que ocorra a autoignição. Após a reação, o pó resultante é transferido para uma mufla com temperatura de 500 °C, onde é mantido por aproximadamente 10 minutos para eliminar voláteis e facilitar a formação das fases desejadas. Posteriormente, o pó é desaglomerado em um cadinho de vidro.

Para a formação da liga, utilizava-se uma quantidade de 200 g em forno de indução para realizar a fundição, em cadinho de grafite, sem controle de atmosfera. Para a solidificação foi utilizado um molde metálico com capacidade para cinco lingotes de dimensões com 12 mm de diâmetro e 110 mm de comprimento. Após solidificada as amostras são quebradas até a formação de um pó.

Os pós formados Ni<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub> (Ni05), Ni<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub> (Ni10) e Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub> foram peneirados por uma malha de 200 mesh, com uma abertura de 75µm. Posteriormente, os pós foram misturados em diferentes proporções de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub> (0%, 2.5%, 5%, 10%, 20%, e 40%). Para que as proporções fossem mantidas, o volume da pastilha foi mantido como constante, considerando o volume do molde de 0,07854 cm<sup>3</sup>. Fez-se necessário determinar a densidade de Ni05, Ni10 e da liga. Tabela 4, expõe as densidades determinadas com base na proporção de elementos presentes. Nas tabelas 5 e 6 têm-se a proporção em gramas para a formação das pastilhas com o mesmo volume para cada amostra.

Para a fabricação das pastilhas, utilizou-se um molde metálico com diâmetro de 10 mm. Realizou-se uma prensagem uniaxial a 191,1 MPa, mantida por um minuto, seguida por uma etapa de alívio pelo mesmo período, e uma segunda prensagem com duração de um minuto. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas a 950°C, com uma taxa de

aquecimento de 12°C/min, mantidas em um patamar de sinterização por uma hora, seguido de resfriamento natural. Por fim, as amostras foram submetidas a análises detalhadas de caracterização. Tabela 7 é possível visualizar a nomenclatura adotada para cada amostra.

**Tabela 4.** Densidade determinadas para cada pó.

<b>Amostra</b>	<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub></b>	8,2158
<b>Ni<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub></b>	5,7369
<b>Ni<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub></b>	5,9038

Fonte: Dados do autor, 2024

**Tabela 5.** Quantidade em gramas para formação das amostras de classe Ni05

<b>Peso (g)</b>	<b>Ni0500</b>	<b>Mi0525</b>	<b>Ni0505</b>	<b>Ni0510</b>	<b>Ni0520</b>	<b>Ni0540</b>
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub></b>	0	0,016132	0,032263	0,064527	0,129053	0,258107
<b>Ni<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub></b>	0,450575	0,439311	0,428046	0,405518	0,36046	0,270345
<b>Total (g)</b>	0,450575	0,455442	0,46031	0,470044	0,489514	0,528452

Fonte: Dados do autor, 2024

**Tabela 6.** Quantidade em gramas para formação das amostras de classe Ni10

<b>Peso (g)</b>	<b>Ni0500</b>	<b>Mi0525</b>	<b>Ni0505</b>	<b>Ni0510</b>	<b>Ni0520</b>	<b>Ni0540</b>
<b>Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub></b>	0	0,016132	0,032263	0,064527	0,129053	0,258107
<b>Ni<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub></b>	0,463683	0,452091	0,440499	0,417315	0,370947	0,27821
<b>Total (g)</b>	0,450575	0,455442	0,46031	0,470044	0,489514	0,528452

Fonte: Dados do autor, 2024

**Tabela 7.** Nomenclatura para proporção de mistura na formação dos compósitos

<b>Percentual de adição de Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub></b>	<b>Ni<sub>0,05</sub>Zn<sub>0,95</sub> (Ni05)</b>	<b>Ni<sub>0,1</sub>Zn<sub>0,9</sub> (Ni10)</b>
<b>0%</b>	Ni0500	Ni1000
<b>2,5%</b>	Ni0525	Ni1025
<b>5%</b>	Ni0505	Ni1005
<b>20%</b>	Ni0510	Ni1010
<b>30%</b>	Ni0520	Ni1020
<b>40%</b>	Ni0540	Ni1040

Fonte: Dados do autor, 2024

## 6. CARACTERIZAÇÕES

### 6.1. Difração de Raios X (DRX)

A aplicação da técnica de difração de Raios X em materiais proporciona uma análise de sua estrutura cristalina. A interação da radiação proveniente do Raios X com o cristal (amostra) resulta em espalhamento em vários modos, especialmente quando o comprimento de onda da radiação se assemelha ao espaçamento entre os átomos do cristal, gerando um conjunto distintamente definido de feixes difratados, conhecido como padrão de difração (Tilley, 2014). Este padrão de difração permite uma avaliação comparativa com um cartão padrão de referência. Tal avaliação é conduzida através da análise dos deslocamentos dos picos de difração em diferentes valores de  $2\theta$ , bem como das alterações nos parâmetros de rede da estrutura cristalina. A presença de uma mistura de duas fases resulta em um padrão que pode ser facilmente interpretado, sendo que a comparação das intensidades dos picos de difração de cada fase fornece informações sobre as proporções relativas de cada material na mistura (Leng, 2008). Além disso, a largura do intervalo angular dos picos de difração também é considerada, visto que cristais mais perfeitos produzem picos em intervalos angulares mais estreitos, enquanto cristais com maior grau de desordem geram picos em intervalos mais amplos (Tilley, 2014).

A análise de difração de raios X (DRX) das amostras foi conduzida utilizando um equipamento Rigaku modelo Miniflex II, com radiação  $K\alpha$  de cobre ( $\lambda = 0,154$  nm). As condições experimentais empregadas consistiram em uma corrente de 30 mA, uma tensão de 40 kV, um intervalo de ângulo de  $30^\circ$  a  $70^\circ$ , uma velocidade de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e um passo de  $0,02^\circ$ .

### 6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), de maneira geral, é um instrumento amplamente utilizado na análise da topografia de superfície e na investigação microestrutural de materiais sólidos (Tilley, 2014). Seu princípio de funcionamento baseia-se na incidência de um feixe de elétrons sobre a superfície da amostra, os quais, após interação, geram sinais detectáveis, os quais são convertidos e reproduzidos como imagem. Uma das características distintivas do MEV é sua elevada profundidade de foco, proporcionando imagens com uma

aparência tridimensional, o que é crucial para uma análise detalhada da estrutura superficial. Além disso, a capacidade de realizar análises microestruturais combinadas com microanálise química é um fator significativo que contribui para a ampla utilização desta técnica. Essa versatilidade torna o MEV uma ferramenta indispensável em diversas áreas da ciência e da engenharia, permitindo investigações precisas em escalas micro e nanométricas.

A caracterização das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi conduzida utilizando um equipamento Hitachi 3000. Antes da análise, as amostras foram submetidas a um processo de recobrimento com uma camada fina de ouro, com o propósito de melhorar a condutividade elétrica da superfície. Os parâmetros operacionais utilizados durante a análise foram uma distância de trabalho (WD) variando entre 6.3 mm e 10.8 mm, e uma tensão elétrica de 20 kV.

### **6.3. Análise da Distribuição e Tamanho das Partículas**

A análise da distribuição e do tamanho das partículas desempenha um papel crucial na caracterização de materiais em uma variedade de campos científicos e industriais. Essa técnica fornece insights fundamentais sobre as propriedades físicas das partículas presentes em um sistema, permitindo uma compreensão mais profunda de sua natureza e comportamento.

Esse método utiliza a difração a laser, que é fundamentada nos princípios da óptica e da teoria de difração. Quando um feixe de laser é direcionado através de uma amostra dispersa contendo partículas, ocorre o fenômeno de difração, no qual a luz é desviada de sua trajetória original devido à interação com as partículas. Essas interações geram padrões de difração específicos que são capturados pelo detector do Cilas 1090. O analisador utiliza esses padrões de difração para calcular o tamanho médio das partículas na amostra, utilizando modelos matemáticos que relacionam os padrões observados com o tamanho das partículas. Além disso, a técnica permite investigar a distribuição dessas partículas em diferentes faixas de tamanho, fornecendo informações detalhadas sobre a heterogeneidade do sistema em estudo (Shekunov, et al., 2007).

No estudo em questão, a análise dos sistemas foi conduzida na forma de pó antes da sinterização. Para realizar essa caracterização, foi empregado o método de difração a laser utilizando o analisador Cilas 1090. Este instrumento é reconhecido por sua capacidade de

determinar o tamanho de partículas em uma ampla faixa, variando de 0,10  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , divididos em 100 classes.

A escolha pelo método seco foi motivada pela necessidade de preservar as propriedades das partículas no estado em que foram coletadas, evitando qualquer alteração que poderia ocorrer na presença de um solvente líquido. Além disso, o procedimento foi realizado sob uma pressão controlada de 2500 mb, garantindo condições ideais para a análise das partículas.

Ao empregar o Cilas 1090 e o método seco, foi possível obter uma caracterização precisa e abrangente das partículas presentes nos sistemas em estudo.

#### 6.4. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

A técnica de Espectroscopia UV–Vis foi empregada para a identificação das espécies moleculares, tanto inorgânicas quanto orgânicas, presentes nas amostras. Além disso, essa técnica foi utilizada para determinar a banda proibida dos materiais por meio do método de Tauc, conforme descrito por Tauc, (Tauc, et al., 1966). A equação 27 apresenta o modelo utilizado, onde  $h\nu$  representa a energia de radiação em uma frequência específica, expressa em elétrons-volts (eV),  $abs$  é o espectro de absorbância,  $E_g$  é a banda proibida a ser determinada, e  $A$  é um parâmetro de proporcionalidade.

$$(h\nu \cdot abs)^n = A (h\nu - E_g) \quad (27)$$

O valor do índice  $n$  é determinado pelo tipo de transição eletrônica dos elétrons no material. Para transições diretas, como no caso do ZnO,  $n$  assume o valor de 2. Em transições indiretas,  $n$  é igual a 1/2 (Meinert, et al., 2014). Plotando o lado esquerdo da Eq. 27 no eixo da ordenada e a energia  $h\nu$  no eixo da abcissa é obtido um gráfico que apresentará comportamento linear, próximo da absorção que corresponde ao gap do material. O valor da banda de gap, para cada composição, é obtido através da extrapolação da região linear, para cada gráfico, até que o eixo da abcissa seja interceptado. Nisto, a Eq. (27) se iguala a zero, resultando em  $E_g$  sendo igual ao valor da energia  $h\nu$ .

$$(h\nu \cdot abs)^n = 0 = A (h\nu - E_g) \quad (28)$$

Neste trabalho, o espectrofotômetro Shimadzu Uv-2550 foi utilizado, na faixa de comprimentos de onda de 200 – 900 nm.

### **6.5. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)**

A análise magnética desempenha um papel fundamental na caracterização de materiais, fornecendo informações essenciais sobre seu comportamento magnético. A Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) é uma técnica amplamente utilizada para estudar o comportamento magnético dos sistemas, permitindo a obtenção de curvas de histerese e outros parâmetros magnéticos relevantes.

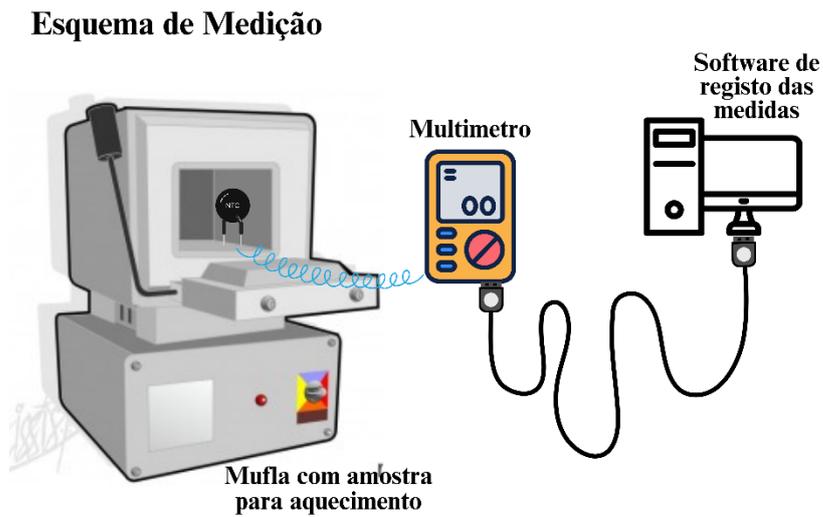
A técnica VSM permite a obtenção de curvas de histerese, que descrevem a relação entre a magnetização da amostra e o campo magnético aplicado. A partir dessas curvas, é possível extrair importantes parâmetros magnéticos, como a Magnetização Remanescente ( $M_r$ ), que representa a magnetização residual da amostra após a remoção do campo magnético; a Magnetização de Saturação ( $M_s$ ), que é a magnetização máxima alcançada pela amostra sob um campo magnético aplicado; e o Campo Coercitivo ( $H_c$ ), que é a intensidade do campo magnético necessário para anular a magnetização da amostra.

No estudo em questão, a análise magnética foi conduzida utilizando o magnetômetro VSM LakeShore Model 7404. Durante a análise, um campo magnético foi aplicado à amostra a uma intensidade de 15 kG, com uma taxa de variação de  $125 \text{ G min}^{-1}$ , e a temperatura foi mantida constante em 300 K.

### **6.6. Ensaio de Termorresistência e de Termoeletricidade**

A caracterização elétrica foi conduzida por meio de medidas de termoresistência e termoeletricidade em uma mufla com temperatura controlada. Durante este procedimento, a amostra foi conectada a um multímetro Agilent U1252B, o qual estava vinculado ao software Agilent GUI Data Logger para registro dos dados, Figura XX. A taxa de aquecimento adotada foi de  $8 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , com uma temperatura inicial de  $28 \text{ }^\circ\text{C}$  e final de  $80^\circ\text{C}$ . Os experimentos elétricos foram conduzidos em três amostras distintas, sendo que a média dos resultados obtidos foi empregada para determinar a resistência teórica, coeficiente seebeck e calcular o desvio padrão associado.

**Figura 21.** Esquema de medição para teste de termoresistência e termoeletricidade.



Fonte: Dados do autor, 2024

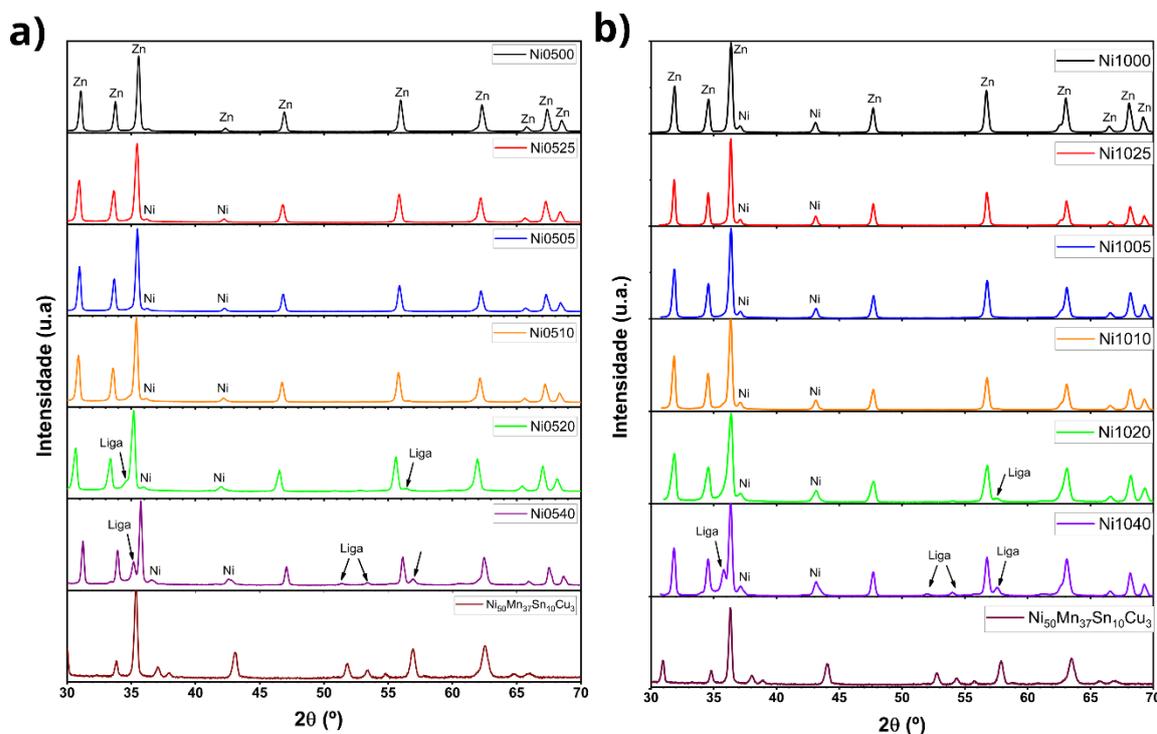
## CAPÍTULO IV

### 7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

#### 7.1. Difração de Raios X (DRX)

A Figura 22 (a) e (b) exibem os padrões de difração de raios X para a família de amostras Ni0500 e Ni1000, bem como para a liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ , medidos à temperatura ambiente. Os padrões das amostras mostram uma semelhança notável, com pequenas variações nas intensidades e ângulos dos picos. Todas as amostras foram submetidas a um processo de sinterização a  $950^\circ\text{C}$ . Nas amostras sem liga na composição (Ni0500 e Ni1000), foram identificados os picos de difração característicos do ZnO com estrutura do tipo Wurtzite (ICSD 67848), pertencente ao grupo espacial P63mc, e da fase NiO (ICSD 24018). Na liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ , foram observados os picos de difração que são característicos dos elementos presentes na composição, incluindo  $\text{SnO}_2$  (ICSD 084576), Cu (ICSD 064699), MnO (código de referência 00-013-0162),  $\text{Ni}_3\text{S}_2$  (código de referência 00-007-0256) e NiO (ICSD 061324). Não foi possível identificar uma carta para a liga  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$ .

**Figura 22:** Difração de raios X das amostras Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020, Ni1040 e  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$



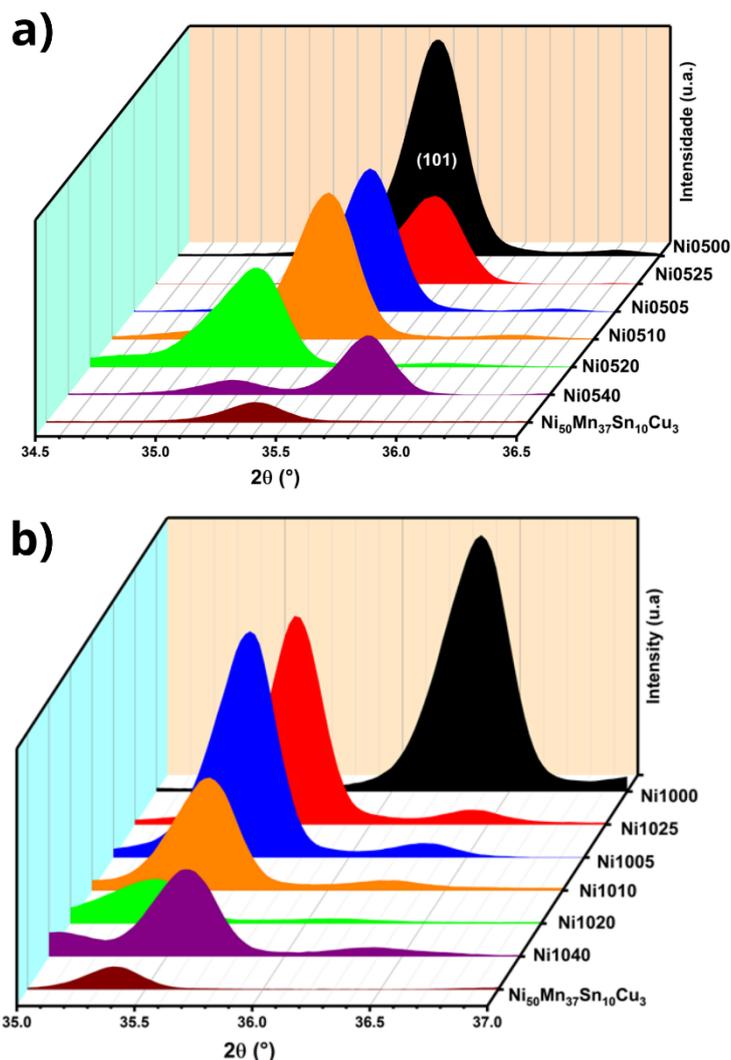
Fonte: Autor, 2024.

A detecção da segunda fase NiO foi evidenciada em ambas as composições das classes Ni05 e Ni10, notadamente em ângulos aproximados de  $\sim 36^\circ$  e  $\sim 42^\circ$ , correspondente aos planos (111) e (200). À medida que o teor da liga é incrementado, observa-se um aumento na intensidade dos picos nessas regiões, Figura 22. Essa observação pode estar associada a presença de NiO na liga. Isso ocorre porque o níquel pode sair da composição da liga, e sofrer oxidação durante o processo de sinterização, especialmente quando realizado em uma atmosfera oxidante. Esse fenômeno resulta no aumento da intensidade dos picos associados ao NiO, indicando a formação ou presença dessa fase oxidada nas amostras.

O destaque da predominância da maior proporção de liga nas amostras de classe Ni05 e Ni10 é evidenciado pelo aumento na intensidade dos picos nas regiões de  $\sim 51^\circ$ ,  $\sim 53,3^\circ$  e  $\sim 57^\circ$ , correspondendo aos planos cristalinos (211) associados a  $\text{SnO}_2$ , (422) e (511) associados a  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , respectivamente. Nota-se também uma redução na intensidade dos picos característicos do ZnO em  $\sim 31^\circ$  (100),  $\sim 34^\circ$  (002) e  $35^\circ$  (101), juntamente com uma superposição desses picos com os da liga conforme aumenta o teor de adição da liga.

Na figura 23, observa-se um deslocamento para a esquerda para amostra com até 20% de liga, e subsequentemente para a direita nos picos das amostras com 40% de liga, indicando possíveis variações nas dimensões cristalinas ou deformações nas fases individuais. O aumento na largura dos picos torna-se mais evidente com o aumento do teor da liga, sugerindo a presença de regiões de transição entre as fases cerâmica e metálica. Esses fenômenos são especialmente proeminentes nas amostras com 40% de adição (Ni0540 e Ni1040), Figura 23 (a) e (b).

**Figura 23:** Difração de raios X do pico de maior intensidade para classe de amostras (a) Ni05 e (b) Ni10



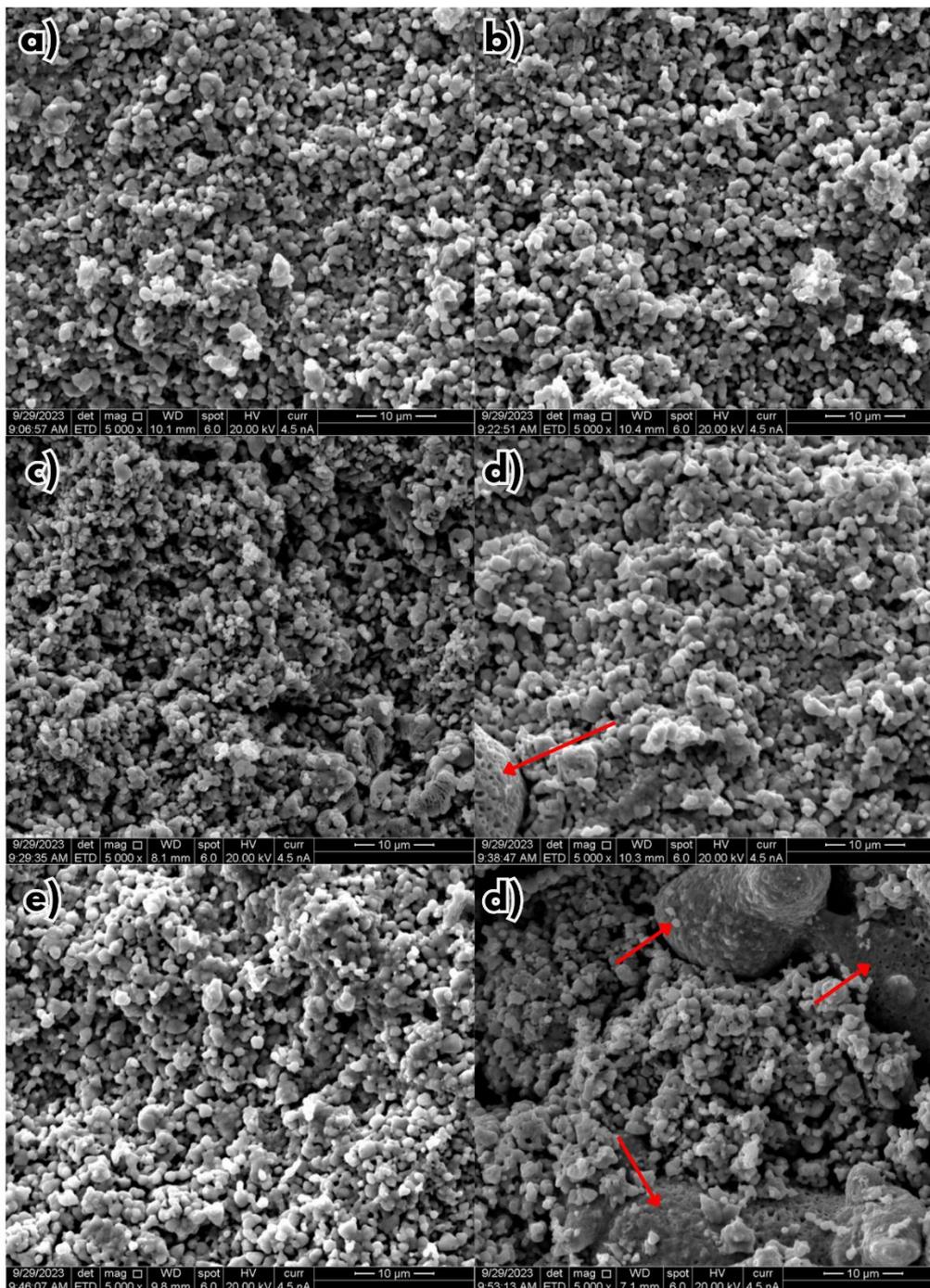
Fonte: Dados do autor, 2024.

## 7.2. Morfologia

Figuras 24 e 25 apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do corte transversal das pastilhas sinterizadas a 950°C. Observa-se que as partículas de tamanho nanométrico e exibem predominantemente uma forma esférica, distribuindo-se homogeneamente na composição. Conforme o teor da liga aumenta, nota-se um leve aumento na porosidade, juntamente com o surgimento de partículas da liga dispersas no material cerâmico (Fig. 25 a, b, c, d, e, f), que confirma a presença das duas fases (indicado por seta vermelha). Não ocorrem mudanças significativas na morfologia das partículas cerâmicas em ambas as classes.

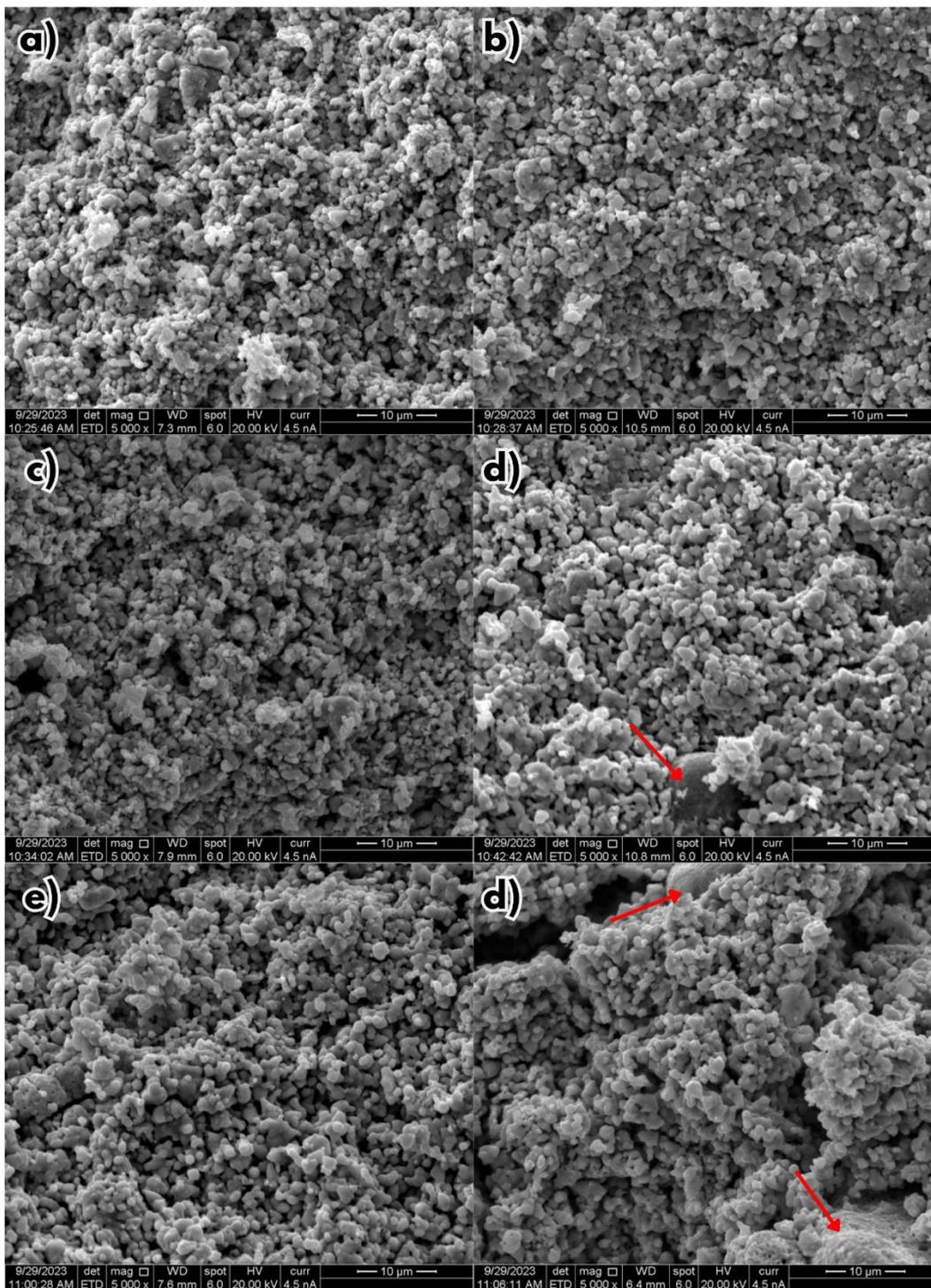
Figuras 24 (d) e 25 (d), o aumento de imperfeições na estrutura, como microfissuras, é mais evidente conforme aumenta o teor da liga. Figura 26 apresenta a interface entre o material cerâmico e metálico, revelando cavidades nas partículas da liga provenientes da ruptura da adesão com as partículas menores da matriz cerâmica. É possível observar partículas cerâmicas ainda aderidas a superfície da liga (seta verde).

**Figura 24:** Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 1223K, (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520, (f) Ni0540 ampliada 5000x.



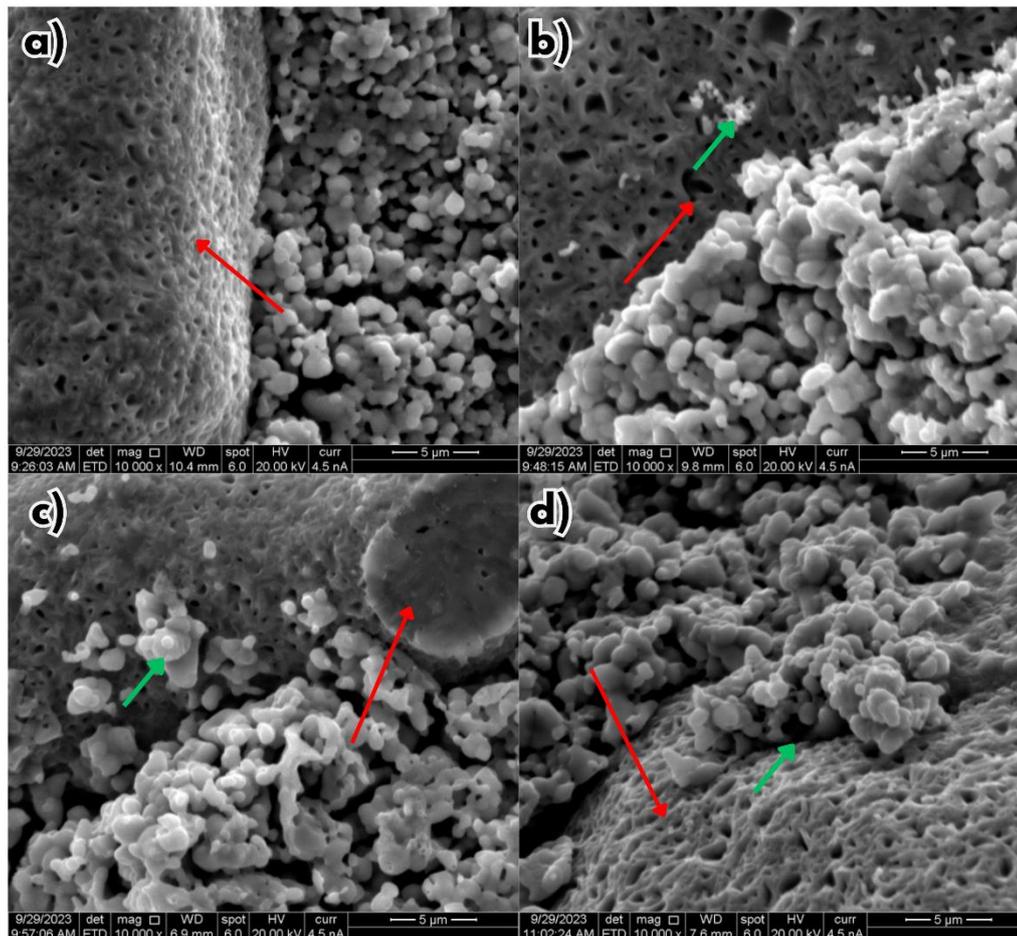
Fonte: Dados do autor, 2024.

**Figura 25:** Imagens MEV do corte transversal das pastilhas, sinterizadas a 950°C, (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, (f) Ni1040 ampliada 5000x.



Fonte: Dados do autor, 2024.

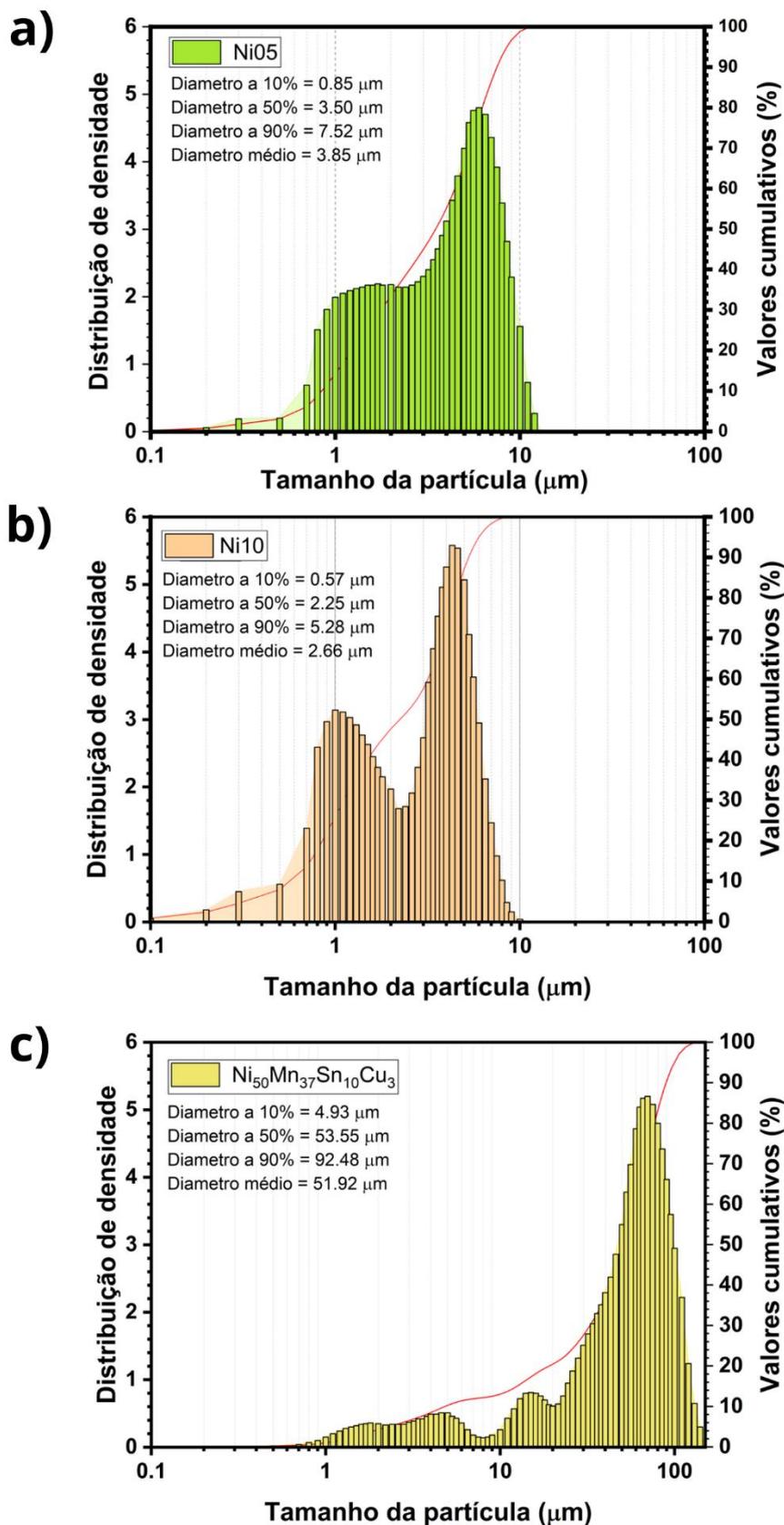
**Figura 26:** Imagens MEV da interface entre material cerâmico e a liga, (a) Ni0525, (b) Ni1020, (c) Ni0540, e (d) Ni1020 sinterizadas a 950°C.



Fonte: Dados do autor, 2024.

Figura 27 apresenta os perfis de distribuição granulométrica dos pós individuais. O perfil para a liga  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{10}Cu_3$  está na faixa de 1 a 100 µm, enquanto o perfil para  $Ni_{0,05}Zn_{0,95}O$  e  $Ni_{0,1}Zn_{0,9}O$  estão na faixa de 0,1 a 10 µm. A Figura 27 (c) exibe uma curva de distribuição unimodal para a liga, enquanto a Figura 27 (a) e (b) mostram uma distribuição bimodal para a matriz. Esse resultado sugere que o material cerâmico possui uma distribuição de tamanho de partícula mais ampla em comparação com a liga. O diâmetro médio das partículas na liga é de 51,92 µm, enquanto para Ni05 é 3,85 µm e Ni10 é de 2,66 µm. Essa diminuição está associada a presença do níquel na estrutura da matriz cerâmica, que possui raio iônico menor que o Zinco. Os valores correspondentes do diâmetro nas percentagens de 10%, 50% e 90% também evidenciaram dimensões menores para o material cerâmico em comparação com a liga.

**Figura 27:** Perfis de distribuição de partículas do pó das amostras (a) Ni05, (b) Ni10 e (c)  $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3$



Fonte: Dados do autor, 2024.

No geral os materiais tem perfis e características de distribuição diferentes, e estes fatores contribuem para uma mistura homogênea entre os materiais, e na compactação durante a etapa de prensagem.

### 7.3. Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis)

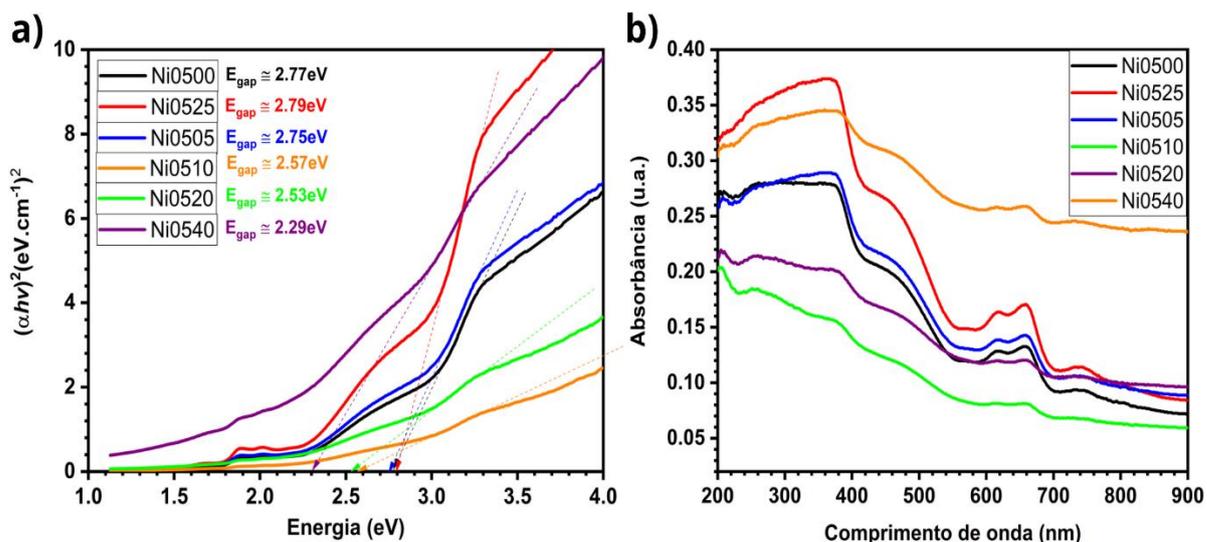
Figuras 28(a) e 29(a) apresentam os resultados da espectroscopia UV/Vis para as amostras sinterizadas, sendo possível observar o impacto da adição de liga na região do *gap*. A aplicação do método proposto por Tauc (Tauc, et al., 1966) revelou uma redução expressiva nos valores do *gap* energético das amostras Ni05 e Ni10. Para a classe Ni05, os valores foram de 2,77 eV, 2,79 eV, 2,75 eV, 2,57 eV, 2,53 eV e 2,29 eV, referentes às composições Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0520 e Ni0540, respectivamente. Para a classe Ni10, os valores foram de 2,77 eV, 2,76 eV, 2,71 eV, 2,59 eV, 2,4 eV e 2,23 eV, referentes às composições Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1020 e Ni1040, respectivamente. Esta diminuição progressiva do *gap* energético sugere a influência da presença da liga na estrutura do material. A incorporação da liga provocou alterações na morfologia da banda proibida, resultando na introdução de novos níveis energéticos, que podem estar associados a interações eletrônicas na região de interface (Rezende, 2014). A associação direta entre o aumento da condutividade e a presença de elétrons livres provenientes da liga metálica, reforça ainda mais a influência da adição da liga nas propriedades elétricas do compósito.

Figuras 28(b) e 29(b), apresentam os efeitos da adição da liga nos espectros de absorvância. Evidenciaram-se bandas de absorção correlacionadas a transições d-d em 430 nm, 620 nm e 650 nm. Esses estados de *gap* intermediário foram identificados como características distintivas do íon  $Ni^{2+}$  (Elilarassi, et al., 2011). À medida que a concentração da liga aumenta, observa-se uma redução na intensidade do vale em 400 nm, o que pode ser atribuída à característica de absorvância predominante do  $Mn^{2+}$  a 401 nm da liga (Mittal, et al., 2016). No entanto, é pertinente destacar que esse comportamento também está possivelmente associado à diminuição da quantidade de ZnO com estrutura hexagonal Wurzite, que apresenta uma banda de absorção na faixa de 350-400 nm (Pudukudy, et al., 2015).

Em materiais cristalinos, o arranjo regular e repetitivo dos átomos contribui para estruturas eletrônicas específicas. Mudanças na cristalinidade podem alterar a estrutura eletrônica e, conseqüentemente, afetar o espectro de absorção (Förster). Para as amostras

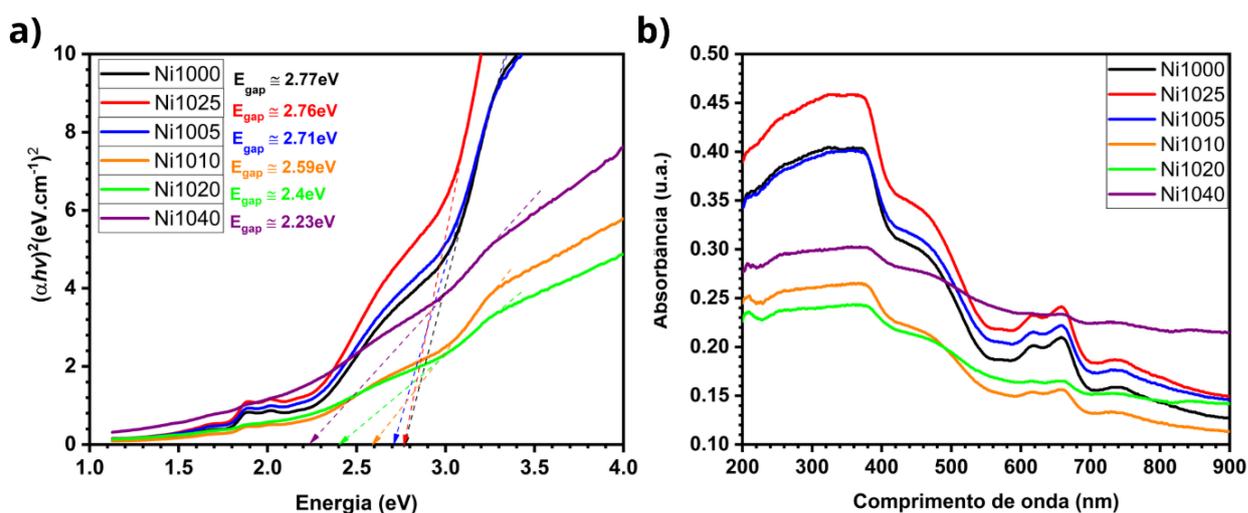
Ni1040 e Ni1040, observou-se que as curvas de absorvância exibem uma tendência à estabilidade, indicando um aumento na absorção em todas as regiões. Este comportamento pode ser atribuído à possível redução na cristalinidade do material, como corroborado pelos resultados obtidos na difração de raios X, os quais evidenciam uma diminuição na intensidade dos picos.

**Figura 28:** (a) Banda de gap das amostras de classe Ni05, (b) Absorvância das amostra de classe Ni05.



Fonte: Dados do autor, 2024.

**Figura 29:** (a) Banda de gap das amostras de classe Ni10; (b) Absorvância das amostra de classe Ni10.



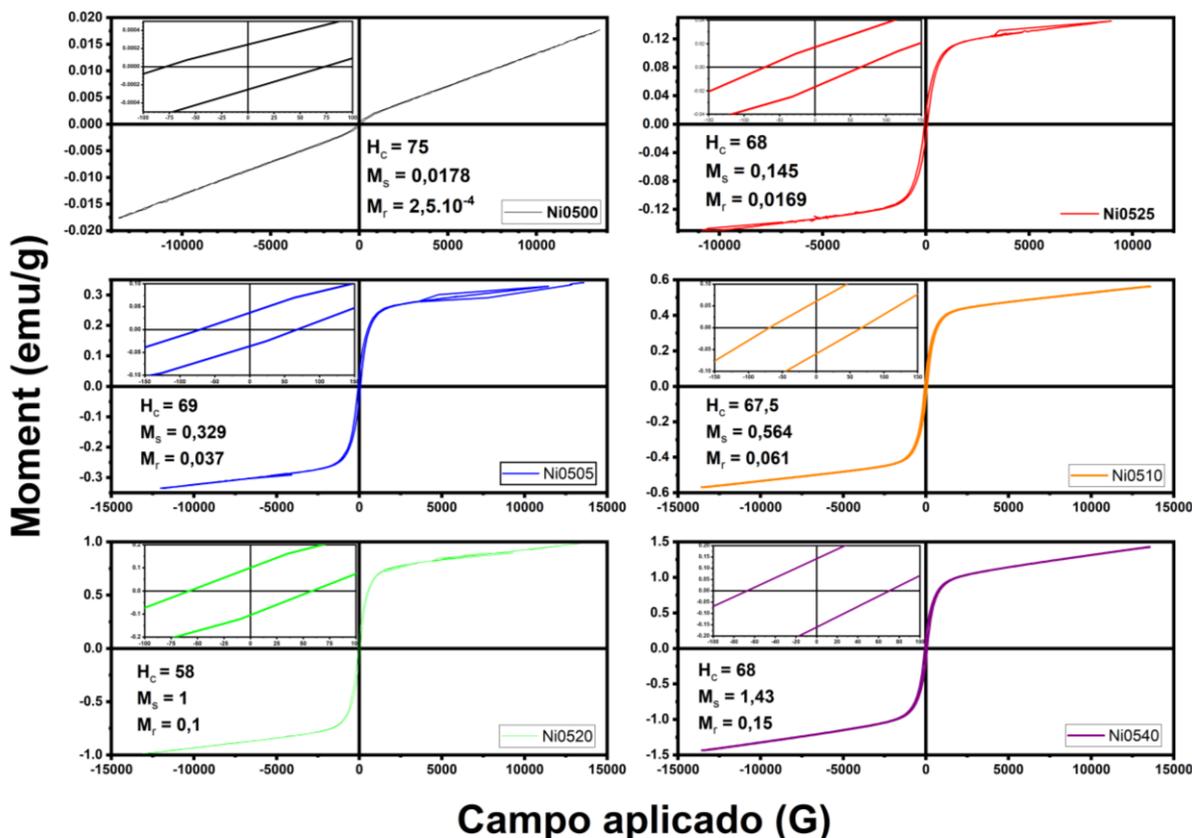
Fonte: Dados do autor, 2024.

#### 7.4. Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM)

A Figura 30 e 31 exibem as curvas de magnetização, medidas à temperatura ambiente (273K), para as amostras da classe Ni05 e Ni10. Estas amostras demonstram uma histerese magnética característica de ordem ferromagnética, evidenciada por uma curva estreita de histerese e uma pequena área interna. Em outras palavras, é necessária menos energia para magnetizar e desmagnetizar essas amostras. Essas curvas são consistentes com o comportamento magnético característico da liga aplicada, e o momento magnético é localizado nos sítios de Mn (Wederni, et al., 2020; González-Legarreta, et al., 2016).

Tabelas 8 e 9 exibem os principais parâmetros magnéticos medidos. Na classe de amostras Ni05, nota-se uma redução do valor da coercitividade magnética ( $H_c$ ) até a amostra Ni0520. No entanto, na amostra Ni0540, observa-se um aumento do valor de  $H_c$ . Essa variação pode estar associada à presença de desordem na estrutura. Irregularidades na estrutura cristalina, impurezas, interfaces entre grãos ou outros defeitos microscópicos podem induzir um processo de fixação ou ancoragem de domínios magnéticos, frequentemente observado em materiais ferromagnéticos (Farias, et al., 2005). Como resultado, os domínios magnéticos ficam "pinned" em suas posições, dificultando sua movimentação em resposta a um campo magnético aplicado (Durst, et al., 1987). Dado que o campo coercitivo está intrinsicamente relacionado ao rearranjo dos domínios magnéticos, a presença da ancoragem implica em um aumento na intensidade de  $H_c$ . Essencialmente, o processo de pinagem contribui para a estabilidade da magnetização do material, influenciando diretamente o campo coercitivo necessário para a desmagnetização. A ancoragem dos domínios magnéticos pode ocorrer devido a uma região de transição específica ou à presença de interfaces entre a liga e o material cerâmico (Kronmüller, et al., 2002; Zhao, et al., 2008).

**Figura 30:** Curvas de magnetização das amostras Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0510, Ni0520 e Ni0540.



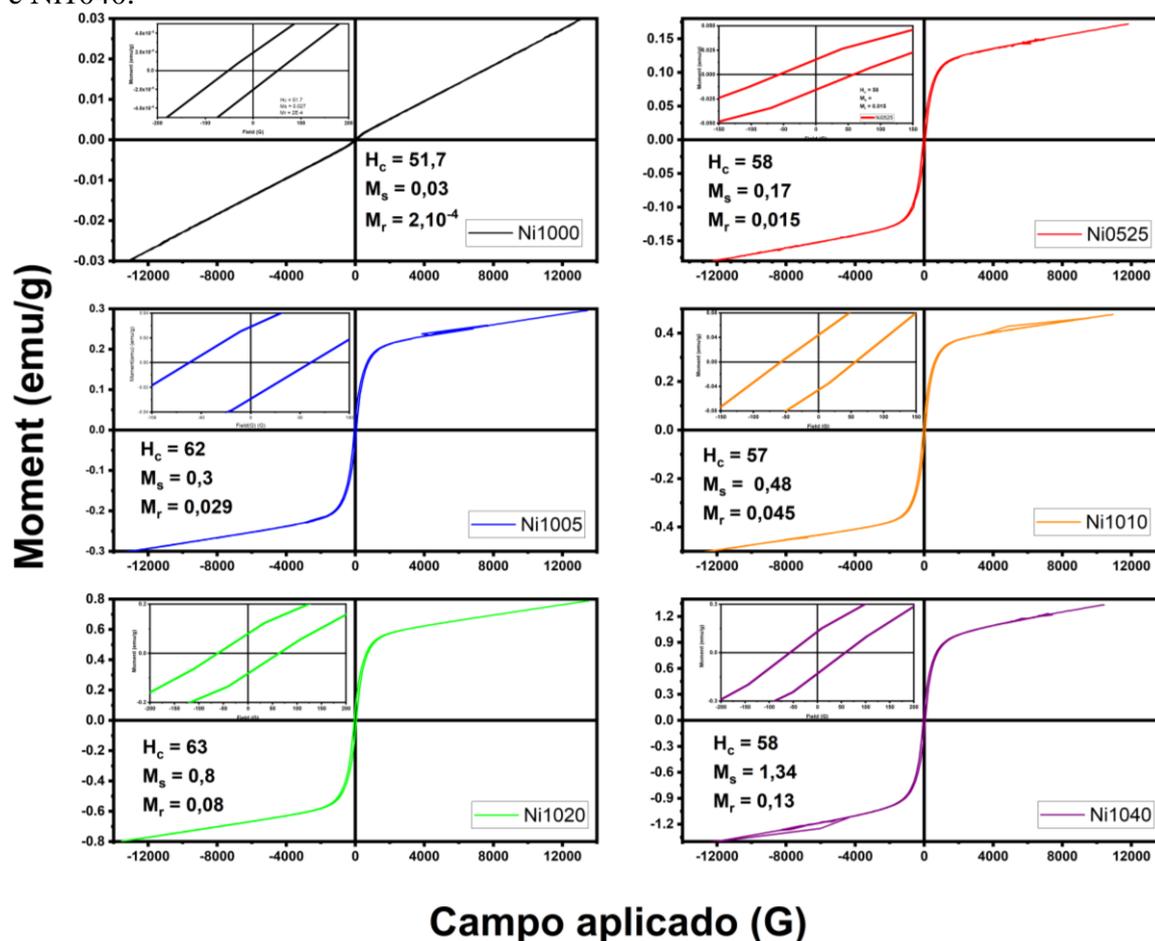
Fonte: Dados do autor, 2024.

Na classe de amostras Ni10, a elevação da dopagem de níquel na matriz cerâmica ZnO (Ni1000) conduz a uma redução do parâmetro  $H_c$  e  $M_r$ . Essa observação pode ser atribuída à formação de uma segunda fase de NiO, que possui propriedades antiferromagnéticas que foram previamente discutidas por Rinaldi (2014). A presença dessa fase adiciona uma componente antiferromagnética que concorre com o ferromagnetismo induzido pela liga, resultando em um efeito negativo nas magnetizações das amostras (Rinaldi-Montes, et al., 2014). Esse mesmo efeito é observado quando se atinge o máximo de magnetização para um aumento de concentração de níquel em amostras dopadas, devido a grande aproximação de íons de níquel (Pathak, et al., 2012).

Na classe de amostras Ni10, um comportamento variável do parâmetro  $H_c$  é observado conforme aumenta-se o teor de adição da liga, o que pode também estar associado ao mecanismo de ancoragem de domínios magnéticos. Nota-se um aumento do valor da coercitividade magnética ( $H_c$ ) até a amostra Ni1005, depois os valores variam. Sendo 57G, 63G, 58G para Ni1010, Ni1020 e Ni1040, respectivamente.

Em todas as amostras da classe Ni05 e Ni10, observa-se um aumento progressivo nos valores de remanência magnética ( $M_r$ ) e magnetização de saturação ( $M_s$ ) à medida que o percentual de adição de liga aumenta, o que está relacionado as propriedades magneticas da liga, Tabelas 8 e 9.

**Figura 31:** Curvas de magnetização das amostras Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020 e Ni1040.



Fonte: Dados do autor, 2024.

A estreita curva de histerese implica que as amostras mantêm uma resposta magnética eficiente, exigindo menos energia para realizar transições entre os estados magnéticos. Essa característica é altamente desejável em aplicações eletrônicas, onde a eficiência energética desempenha um papel crucial. Esses resultados destacam o potencial dessas amostras para serem utilizadas em dispositivos magnéticos e eletrônicos avançados, onde a minimização da dissipação de energia é uma consideração fundamental (Askeland, 2010; Farias, et al., 2005).

**Tabela 8.** Parâmetros magnéticos – Classe Ni05

	Ni0500	Ni0525	Ni0505	Ni0510	Ni0520	Ni0540
<b>H<sub>c</sub></b>	75	68	69	67,5	58	68
<b>M<sub>s</sub></b>	0,0178	0,145	0,329	0,564	1	1,43
<b>M<sub>r</sub></b>	2,5.10 <sup>-4</sup>	0,0169	0,037	0,061	0,1	0,15

Fonte: Dados do autor, 2024.

**Tabela 9.** Parâmetros magnéticos – Classe Ni10

	Ni1000	Ni1025	Ni1005	Ni1010	Ni1020	Ni1040
<b>H<sub>c</sub></b>	51,7	58	62	57	63	58
<b>M<sub>s</sub></b>	0,03	0,17	0,30	0,48	0,80	1,34
<b>M<sub>r</sub></b>	2.10 <sup>-4</sup>	0,015	0,03	0,045	0,08	0,13

Fonte: Dados do autor, 2024

### 7.5. Ensaio de Termorresistência

Nas amostras da classes Ni05 e Ni10, caracterizadas por um diâmetro médio de 3.92 mm e espessura média de 1.5 mm, as propriedades elétricas foram analisadas em relação à temperatura absoluta (K). Figuras 32 e 33 apresentam a relação entre a resistividade elétrica ( $\rho$ ) e a temperatura, revelando uma diminuição exponencial da resistividade com o aumento da temperatura. Essas medidas foram adicionalmente representadas nas Figuras 34 e 35, onde foi plotado o logaritmo natural da resistividade ( $\ln(\rho)$ ) em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ). Utilizando as equações do tipo Arrhenius, a constante dos termistores ( $\beta$ ) foi determinada como a inclinação da curva, o que auxilia na determinação da energia de ativação ( $E_a$ ) (Yuan, et al., 2012; Das, 2023). Os valores de  $\rho_{300}$ , e os parâmetros  $\beta$ ,  $\alpha$ , A, B, C, NF e a energia de ativação ( $E_a$ ) são demonstradas na Tabela 10.

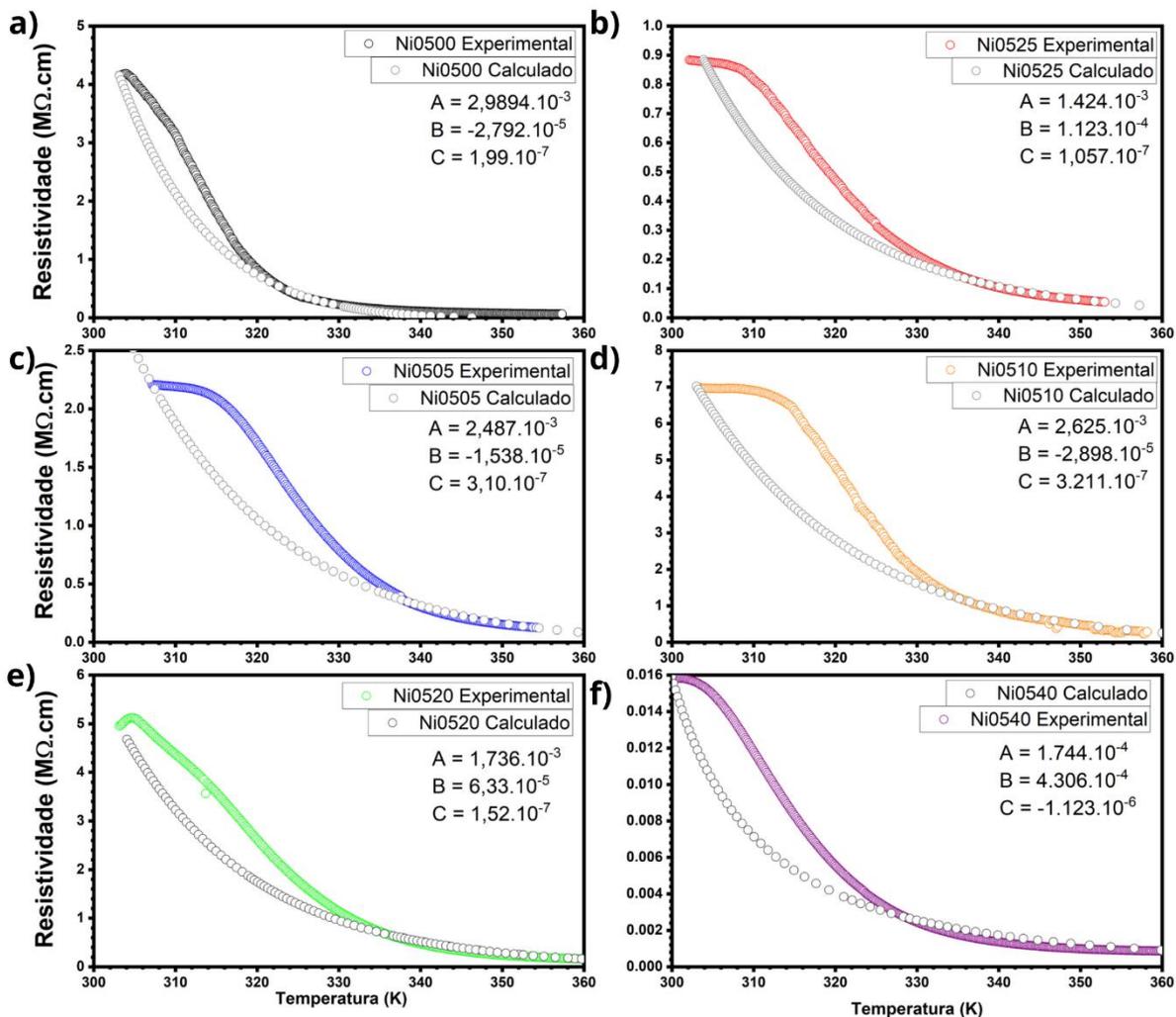
Figura 32 e Tabela 10, ao analisar o comportamento das curvas experimentais e os valores para  $\rho_{300}$ , observa-se uma diminuição da resistividade elétrica até a amostra Ni0505, onde tem-se um aumento para N0510, sendo 8,9 M $\Omega$ .cm. Para amostra Ni0520 a resistividade decresce para 6,9 M $\Omega$ .cm, e para a amostra com o máximo de adição da liga na classe Ni05 (Ni0540) têm-se um considerável decréscimo, sendo 15,9 K $\Omega$ .cm. Uma diminuição da resistividade com adição da liga é esperado devido a natureza condutiva da liga, o posterior aumento da resistividade resulta da combinação de diversos fatores, tais

como o tamanho de grão, a estrutura cristalina, imperfeições e homogeneidade da microestrutura (Yuan, et al., 2011). O aumento na resistividade elétrica à temperatura de 300K pode ser atribuído a esses fatores, que atuam como centros de dispersão para o fluxo de elétrons, elevando, desse modo, a resistividade. Como consequência, uma elevação no valores de energia de ativação ( $E_a$ ) são esperados refletindo no aumento da resistividade.

Na classe de amostra Ni10 observa-se, primeiramente, que o aumento do teor de níquel na matriz provoca uma diminuição na resistividade de 6,5 M $\Omega$ .cm (Ni0500) para 0,12 M $\Omega$ .cm (Ni0510), comportamento semelhante foi relatado por Lima, et al., 2021. Conforme aumenta-se o teor de adição da liga Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>3</sub> na classe de amostra Ni10, a resistividade aumenta até a amostra Ni1010. A determinação do valor da energia de ativação ( $E_a$ ) demonstra uma elevação de seu valor até Ni1010, o que indica que uma maior barreira de energia à condução de elétrons é formada, contribuindo assim, em uma resistividade mais elevada (Jadhav, et al., 2012). A diminuição dos valores de  $\rho_{300}$  em Ni1020 e Ni1040, juntamente com uma mudança no processo de condução, caracterizado pela diminuição de  $E_a$ , são indicativos da maior influência da liga no processo de condutividade, pois em materiais metálicos os elétrons podem se mover mais livremente.

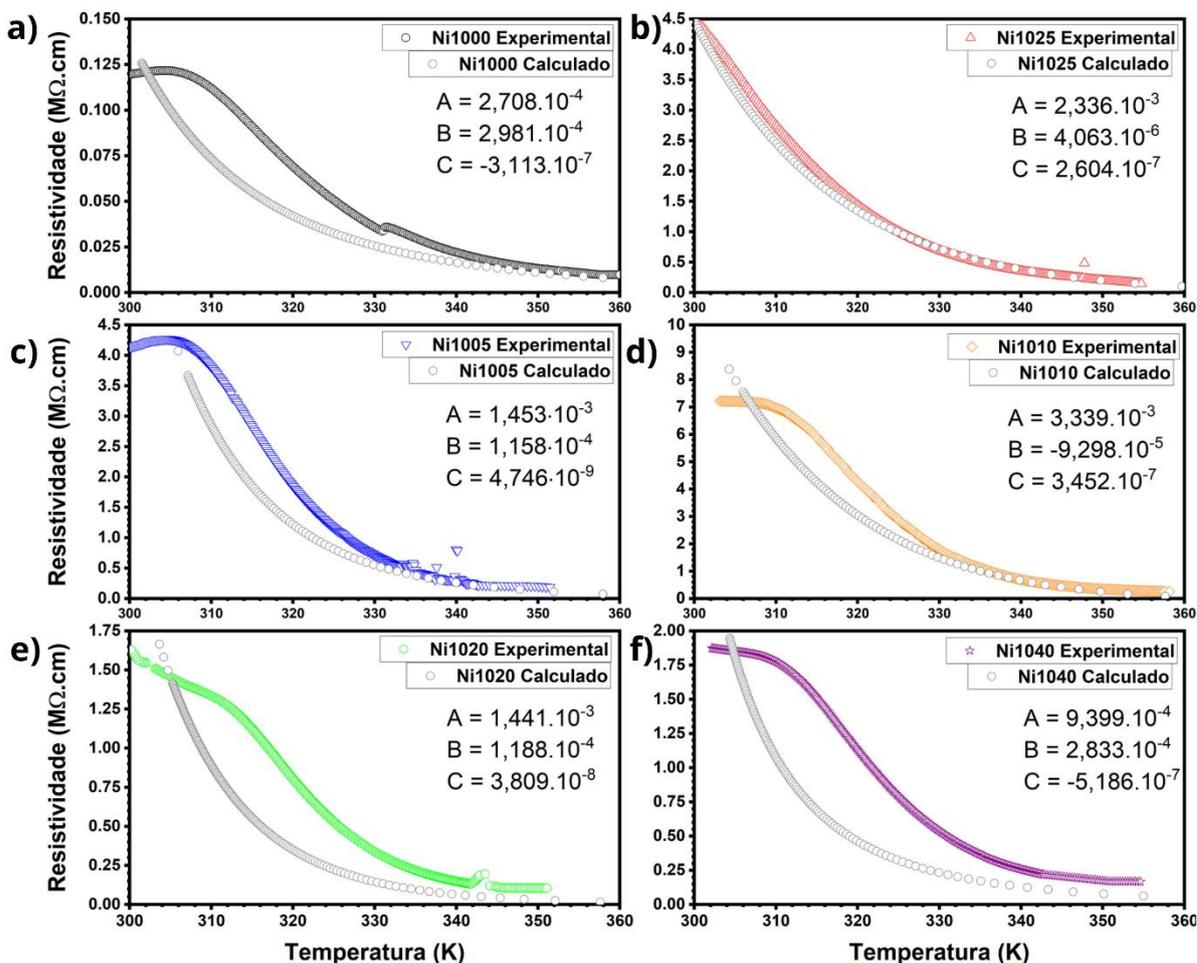
Figuras 32 e 33 apresentam o comportamento das curvas calculadas para classe de amostras Ni05 e Ni10, que exibem comportamento semelhante as curvas experimentais, e o valores das constantes A, B e C determinadas estão de acordo com a equação de Steinhart-Hart (Steinhart, et al., 1968; Das, 2023). Isso revela que as amostras são promissoras para aplicação em termistores, sendo possível determinar e prever o comportamento do dispositivo para qualquer temperatura.

**Figura 32:** Resistividade Elétrica vs Temperatura calculada e experimental das Amostras (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520 e (f) Ni0540.



Fonte: Dados do autor, 2024

**Figura 33:** Resistividade Elétrica vs Temperatura calculada e experimental das Amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020 e (f) Ni1040.



Fonte: Dados do autor, 2024

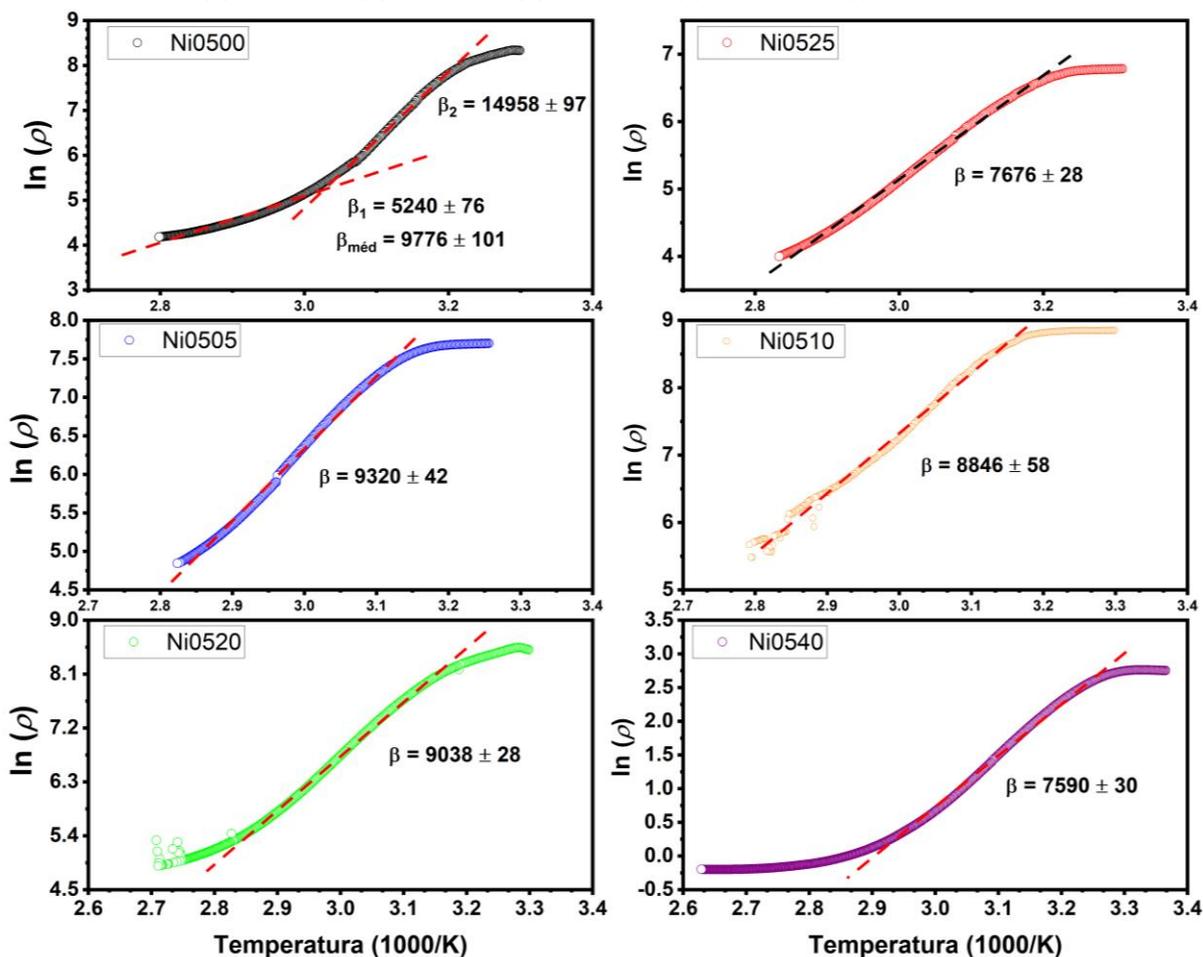
Figura 34 e 35 demonstram o comportamento linear dos gráficos (boa relação linear) revelando excelentes características de comportamento NTC, pois operam de forma constante e estável, indicando boas características para indústria de termistores, pois segue a relação de Arrhenius (Yuan, et al., 2011).

Uma inclinação diferente é observada para amostra Ni500. É possível determinar dois valores de  $\beta$  ( $\beta_1$  e  $\beta_2$ ) nas duas regiões formadas, para caracterizar melhor o comportamento da amostra nestas regiões de temperatura, como expresso na Figura 34 e Tabela 10. Uma mudança na inclinação indica uma mudança na energia de ativação e, por sua vez, uma mudança no regime de condução ou no mecanismo de transporte, que pode estar associado a mudanças nos estados de carga dos portadores de carga (elétrons ou lacunas). De forma geral, observa-se valores de  $E_a$  relativamente altos para a classe Ni05, que variam de 0,65 à 0,84 eV.

No que se refere a classe Ni10, é observado uma inclinação diferente da curva para a amostra Ni1010 quando comparada com outras curvas da classe Ni10. Essa mudança está associado a uma alteração no mecanismo de transporte, visto que neste ponto a energia de ativação decresce (0,689 eV) (Jadhav, et al., 2012). Possivelmente esta mudança está associada aos portadores de corrente gerados pela liga, que desempenham o papel de doadores de elétrons. Quando há mais portadores de carga presentes, a probabilidade de que um portador de carga encontre energia suficiente para superar a barreira de ativação é maior. Portanto, a energia de ativação efetiva é reduzida quando a densidade de portadores de carga aumenta (Rezende, 2014).

Vale ressaltar que, o aumento da condutividade elétrica também pode estar associado por saltos de portadores de carga (elétrons) entre os íons  $Mn^{3+}$  e  $Mn^{4+}$  localizados na estrutura da liga, dos quais são induzidos por vibrações da rede (Jadhav, et al., 2012). Além disso, a presença do cobre, um metal de transição, pode contribuir para a posição dos íons na estrutura da liga (Park, et al., 2006). A redução de  $E_a$  a partir de Ni1010 é resultado de uma facilidade do processo de condutividade, que pode estar associada ao salto de um cátion  $Mn^+$  para  $M^{(n+1)}$ . É claro que nenhum estudo extensivo sobre as propriedades elétricas da liga  $Ni_{50}Mn_{37}Sn_{10}Cu_3$  foi realizado até o momento, sendo realizado neste estudo uma comparação com outros metais de transição que exibem comportamento semelhante (Jadhav, et al., 2012; Park, et al., 2006; Hosseini, 2000).

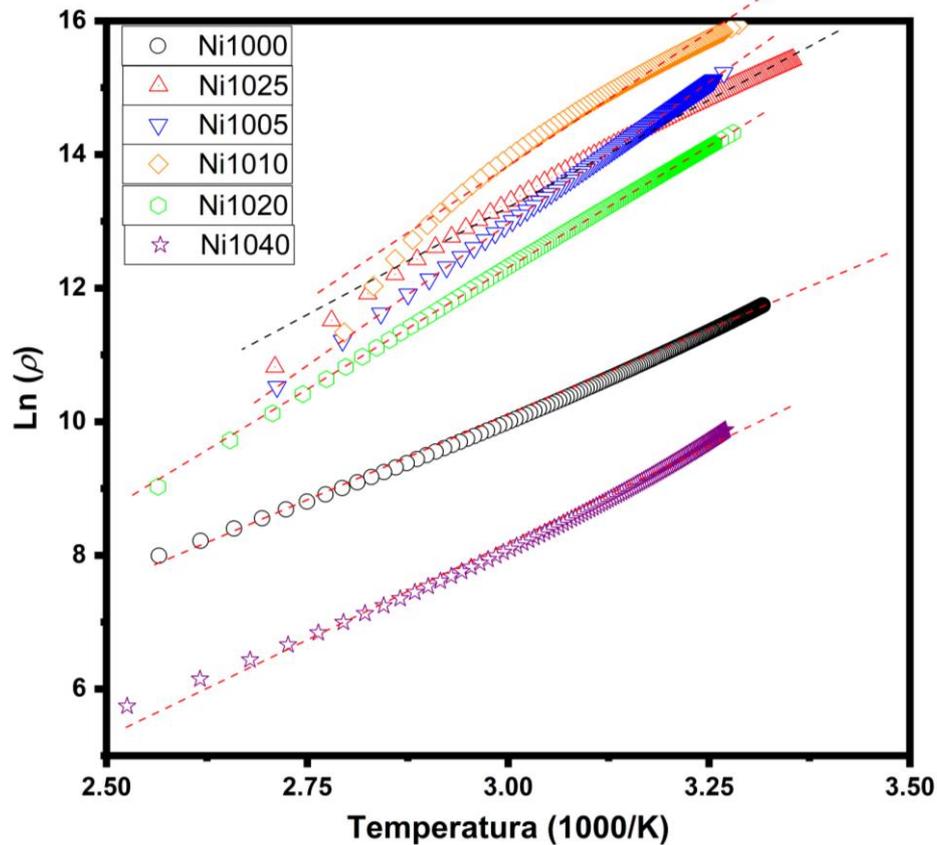
**Figura 34:**  $\ln(\rho)$  em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) das amostras (a) Ni0500, (b) Ni0525, (c) Ni0505, (d) Ni0510, (e) Ni0520 e (f) Ni0540.



Fonte: Dados do autor, 2024

A descrição e especificação de qualquer material ou componente termistor requerem a consideração dos parâmetros cruciais  $\beta$  e  $\alpha$ . Esses valores são fundamentais, pois indicam a correlação entre a resistividade do material e a temperatura, bem como a sensibilidade do termistor para detectar variações de temperatura no ambiente.

**Figura 35:**  $\ln(\rho)$  em função do inverso da temperatura ( $1000/T$ ) das amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020 e (f) Ni1040.



Fonte: Dados do autor, 2024

Tabela 10 demonstra os valores do parâmetro  $\beta$  determinados para as amostras, sendo para classe Ni05: 9776, 7676, 9320, 8846, 9038 e 7590 para Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0510, Ni0520 e Ni0540, respectivamente. Para a classe Ni10: 5026, 6288, 8436, 7996, 7292, 5776 para Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020 e Ni1040, respectivamente. Para os valores de  $\alpha$ , que determina a sensibilidade do termistor para detectar variações de temperatura no ambiente, observa-se uma leve diminuição do parâmetro ( $\alpha$ ) conforme aumenta-se o teor da liga, sendo 0,03, 0,02, 0,02, 0,017, 0,017 e 0,016 para Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0510, Ni0520 e Ni0540, respectivamente. Para a classe Ni10 tem-se um aumento da sensibilidade conforme adiciona liga na matriz até a amostra Ni1010, sendo 0,017, 0,019, 0,023, 0,024, 0,023 e 0,021 para Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020 e Ni1040, respectivamente. As mudanças de  $\beta$  e  $\alpha$  indicam que os termistores tem grande potencial para aplicações práticas.

O fator de estabilidade (SF) para as amostras foi obtido pela Eq.15, este fator refere-se à dispersão dos dados de resistência em diferentes temperaturas. Se os pontos de dados se

alargam, isso pode indicar uma maior variação nas propriedades de resistência, enquanto um estreitamento pode indicar uma variação mais consistente. Um fator de estabilidade maior pode indicar uma menor variação na resistência, sugerindo uma resposta mais estável ou previsível do material (Das, 2023; Jadhav, et al., 2012).

Tabela 10 exhibe os resultados do parâmetro SF para as amostras. Na classe Ni05 observa-se uma queda do parâmetro, seguido de um aumento gradual até Ni0520. Para classe Ni10 o aumento do percentual de adição de níquel na matriz ZnO, conduz a uma queda de SF, seguido de um gradual aumento até Ni1010. Maiores valores de SF para os microcompósitos são obtidos para as amostras Ni0510 e Ni0520 para classe Ni05, bem como Ni1010 e para classe Ni10.

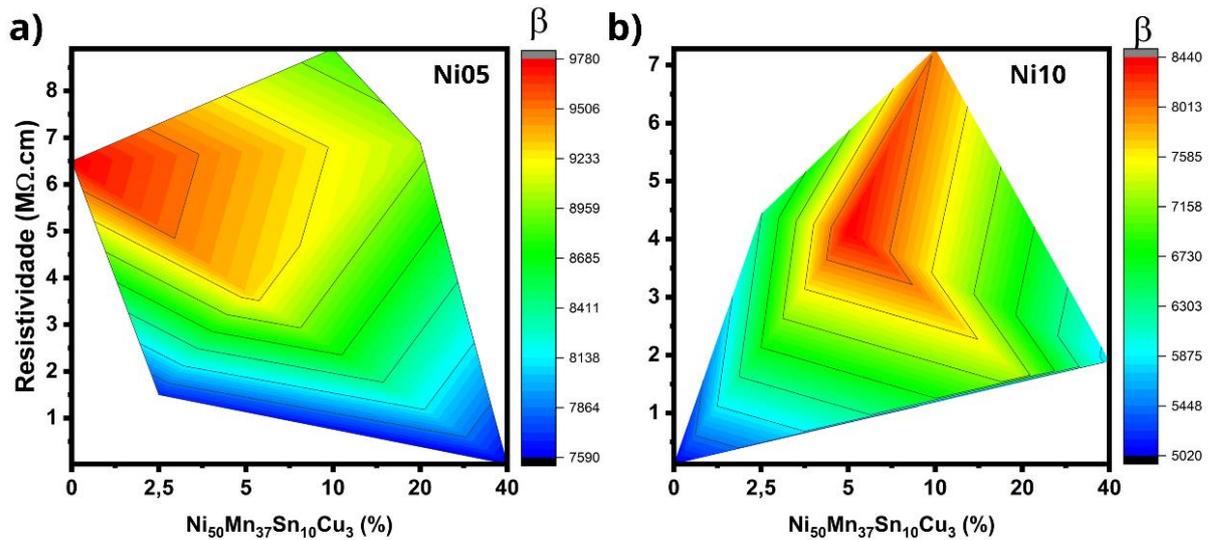
**Tabela 10.** Parâmetros – Classe de amostras Ni05 e Ni10

Amostra	$\rho_{300}$ (M $\Omega$ .cm)	$\beta$ (K)	$\alpha$ (K <sup>-1</sup> )	E <sub>a</sub> (eV)	A	B	C	NF
Ni0500	6,5	9776 ± 101	0,03	0,842	2,989·10 <sup>-3</sup>	-2,792·10 <sup>-5</sup>	1,99·10 <sup>-7</sup>	1,68
Ni0525	1,5	7676 ± 28	0,02	0,661	1,424·10 <sup>-3</sup>	1,123·10 <sup>-4</sup>	1,057·10 <sup>-7</sup>	1,2
Ni0505	3,7	9320 ± 42	0,02	0,803	2,487·10 <sup>-3</sup>	-1,538·10 <sup>-5</sup>	3,10·10 <sup>-7</sup>	1,237
Ni0510	8,9	8846 ± 58	0,017	0,762	2,625·10 <sup>-3</sup>	-2,898·10 <sup>-5</sup>	3,211·10 <sup>-7</sup>	1,379
Ni0520	6,9	9038 ± 28	0,017	0,779	1,736·10 <sup>-3</sup>	6,33·10 <sup>-5</sup>	1,52·10 <sup>-7</sup>	1,477
Ni0540	0,0159	7590 ± 30	0,016	0,654	1,744·10 <sup>-4</sup>	4,306·10 <sup>-4</sup>	-1,123·10 <sup>-6</sup>	1,233
Ni1000	0,12	5026 ± 26	0,017	0,433	2,71·10 <sup>-4</sup>	2,98·10 <sup>-4</sup>	-3,11·10 <sup>-7</sup>	1,07
Ni1025	4,43	6288 ± 59	0,019	0,542	2,33·10 <sup>-3</sup>	4,06·10 <sup>-6</sup>	2,60·10 <sup>-7</sup>	1,35
Ni1005	4,14	8436 ± 1.8	0,023	0,727	1,45·10 <sup>-3</sup>	1,16·10 <sup>-4</sup>	4,75·10 <sup>-9</sup>	1,35
Ni1010	7,28	7996 ± 131	0,024	0,689	3,34·10 <sup>-3</sup>	-9,3·10 <sup>-5</sup>	3,45·10 <sup>-7</sup>	1,40
Ni1020	1,63	7292 ± 8	0,023	0,628	1,44·10 <sup>-3</sup>	1,18·10 <sup>-4</sup>	3,81·10 <sup>-8</sup>	1,17
Ni1040	1,89	5776 ± 52	0,021	0,498	9,4·10 <sup>-4</sup>	2,83·10 <sup>-4</sup>	-5,18·10 <sup>-7</sup>	1,03

Fonte: Dados do autor, 2024

Uma relação entre a resistividade elétrica a 300 K ( $\rho_{300}$ ), o percentual de adição da liga e parâmetro  $\beta$  é expressa na Figura 36. De forma geral, observa-se que para classe Ni05 o aumento de  $\beta$  está relacionado a um aumento da resistividade e diminuição do percentual de liga presente na matriz cerâmica, Fig. 36(a). Para classe Ni10, observa-se o aumento de  $\beta$  em regiões intermediárias de resistividade elétrica e de percentual de adição da liga na matriz, Fig. 36(b).

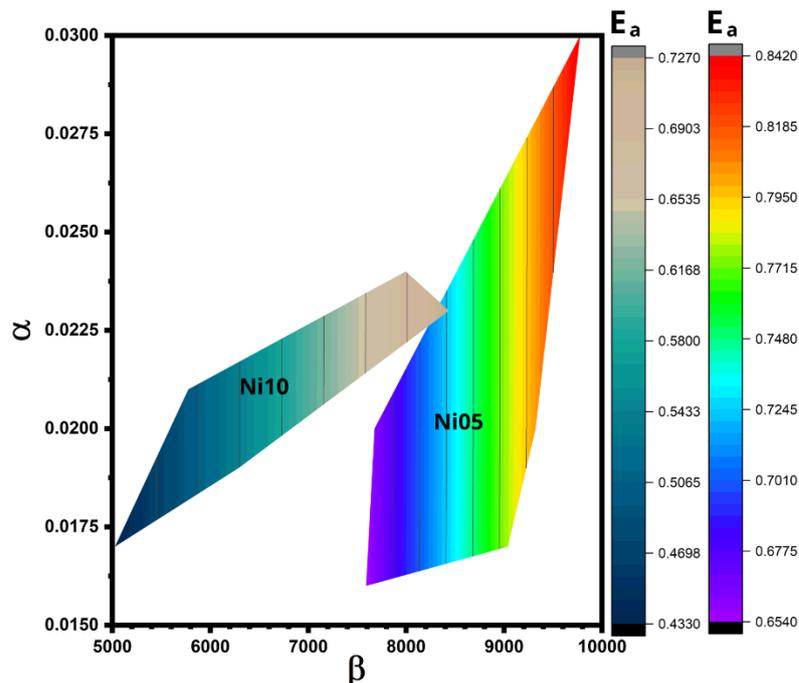
**Figura 36:** Relação entre  $\rho_{300}$ , parâmetro  $\beta$  e percentual de adição de liga em (a) Ni05, e (b) Ni10.



Fonte: Dados do autor, 2024

Figura 37 exibe a relação dos principais parâmetros que caracterizam um termistor NTC ( $\alpha$  e  $\beta$ ) com a energia de ativação ( $E_a$ ) para a classe Ni05 e Ni10. É possível observar que as amostras da classe Ni10 (que possuem maior teor de níquel na matriz ZnO), possuem menores valores de energia de ativação ( $E_a$ ). Além disto, menores valores de  $\beta$  e um conjunto de maiores valores de  $\alpha$  são obtidos para a classe Ni10.

**Figura 37:** Relação entre os parâmetros  $\alpha$ ,  $\beta$  e a energia de ativação para a classe (a) Ni05, e (b) Ni10.



Fonte: Dados do autor, 2024

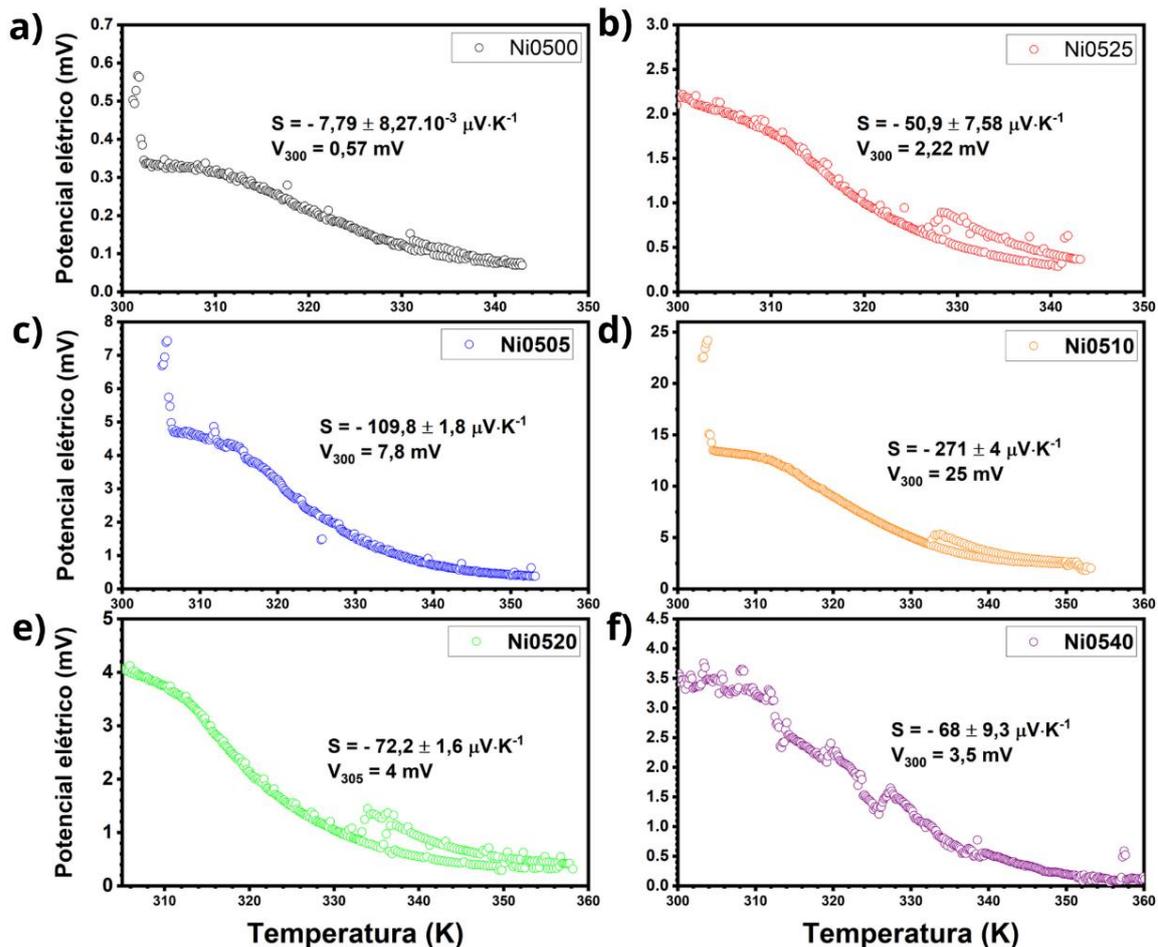
## 7.6. Ensaio de Termoeletricidade

Figuras 38 e 39 exibem a variação do potencial elétrico (V) em relação a mudança de temperatura (K) para as amostras de classe Ni05 e Ni10, juntamente com os valores do coeficiente seebeck (S) determinados. A variação observada na tensão elétrica em resposta às mudanças de temperatura indica um comportamento termoelétrico nas amostras.

Para a classe Ni05, os valores do potencial elétrico a 300 K ( $V_{300}$ ) são 0,57 mV, 2,22 mV, 7,8 mV, 25 mV, 4 mV e 3,5mV para Ni0500, Ni0525, Ni0505, Ni0510, Ni0520 e Ni0540, respectivamente. Para a classe Ni10 os valores determinados ( $V_{306}$ ) são 2,70 mV, 11,86 mV, 21,47 mV, 18,61 mV, 4,7 mV e 1,69 mV, para Ni1000, Ni1025, Ni1005, Ni1010, Ni1020 e Ni1040, respectivamente. Notavelmente, ocorre um aumento do potencial elétrico quando com o aumento de teor da liga, sendo os maiores valores encontrados para Ni0510 e Ni1005, que diminuem à medida que aumenta o teor de adição da liga.

O comportamento das curvas é semelhante, com exceção das amostras Ni0540 e Ni1040, que evidenciaram uma notável variação à medida que a temperatura aumentava, Figuras 37(f) e 38(f). Essa variação está associada a alterações na estrutura de bandas nas proximidades do nível de Fermi que influencia seu processo de condução elétrica (Repaka, et al., 2015). Além disso, a presença do Efeito Schottky pode resultar na formação de uma barreira potencial devido às disparidades nas energias dos níveis de Fermi entre o metal e o semicondutor, diminuindo a livre difusão de portadores de carga através da interface. Tal fenômeno tem o potencial de retardar a resposta do dispositivo em questão.

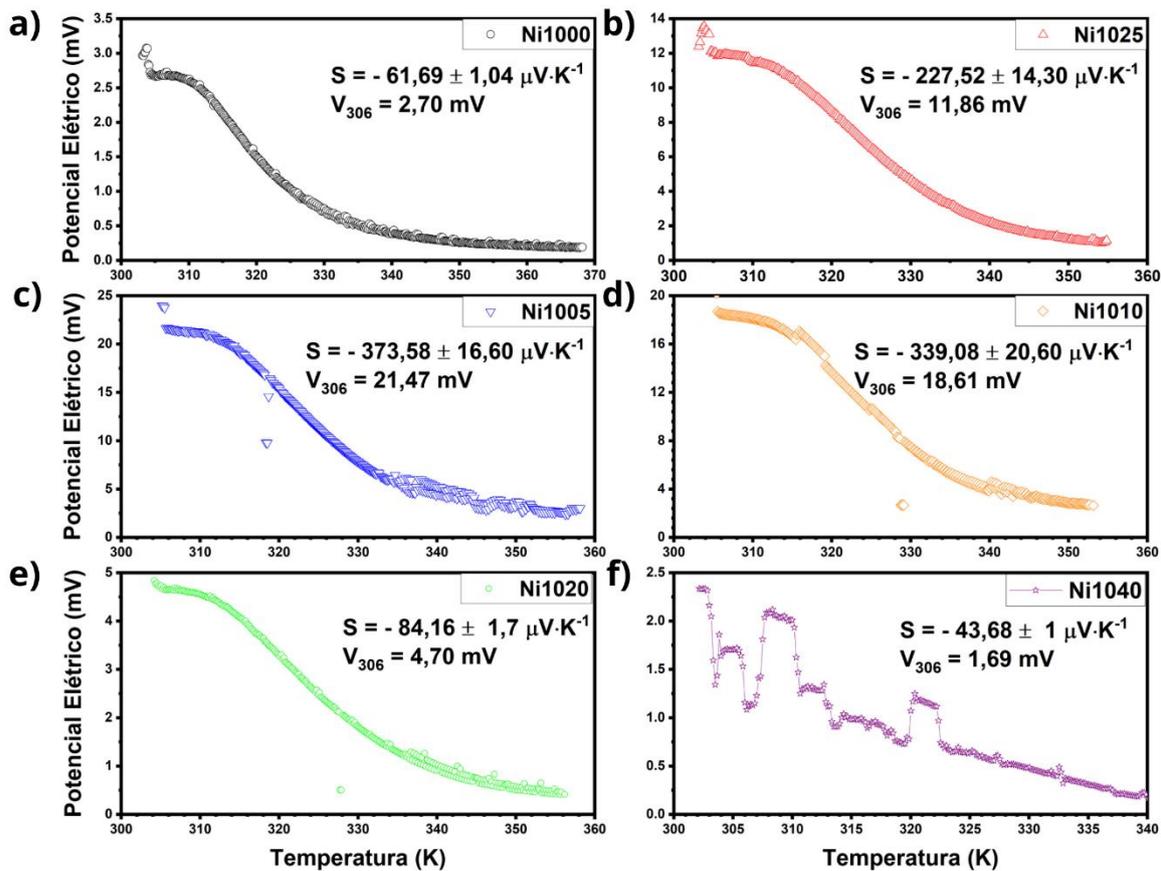
**Figura 38:** Potencial elétrico em função da temperatura para as amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, e (f) Ni1040.



Fonte: Dados do autor, 2024

Todas as amostras apresentam médias negativas para o coeficiente de Seebeck (S), uma natureza tipo n, sugerindo que os elétrons são os portadores majoritários de carga em todas as amostras (Rehman, et al., 2022). O valor mais negativo de S é observado na amostra Ni0510 com valor de  $-271 \mu\text{VK}^{-1}$ . Para classe Ni10, têm-se  $-373.58 \mu\text{VK}^{-1}$  para Ni1005. Posteriormente, após essas composições, os valores de S começam a diminuir, alcançando  $68 \mu\text{VK}^{-1}$  e  $-43.68 \mu\text{VK}^{-1}$ , para Ni0540 e Ni1040, respectivamente.

**Figura 39:** Potencial elétrico em função da temperatura para as amostras (a) Ni1000, (b) Ni1025, (c) Ni1005, (d) Ni1010, (e) Ni1020, e (f) Ni1040.



Fonte: Dados do autor, 2024

## CAPÍTULO V

### 8. CONCLUSÃO

A análise dos padrões de difração de raios X revelou que as classes Ni05 e Ni10 compartilham características estruturais semelhantes, com diferenças nas intensidades e ângulos dos picos. O aumento da intensidade dos picos associado a NiO indicou oxidação durante a sinterização para as amostras. Assim como o aumento na intensidade dos picos relacionados à liga nas amostras indicou sua maior predominância com o aumento do teor de adição. O que é reforçado pelos deslocamentos nos picos, indicando variações nas dimensões cristalinas ou deformações nas fases individuais, especialmente nas amostras com maior teor de adição da liga, o que reforça a formação do microcompósito.

As imagens de MEV demonstrou que as partículas nas pastilhas sinterizadas são predominantemente esféricas e distribuídas homogeneamente. O aumento do teor da liga resultou em maior porosidade e presença de microfissuras. A distribuição granulométrica indicou que a liga tem partículas maiores e uma distribuição unimodal, enquanto a matriz cerâmica tem partículas menores e uma distribuição bimodal, o que auxilia no processo de compactação.

A adição de liga nas amostras Ni05 e Ni10 resultou em uma redução gradual nos valores do gap energético, indicando mudanças na estrutura de bandas das amostras.

A análise de VSM confirmou que as amostras apresentaram ordem ferromagnética, com variação nos valores do campo coercitivo ( $H_c$ ) devido a defeitos estruturais. A formação de uma segunda fase antiferromagnética na classe Ni10 reduziu sua intensidade, resultando em propriedades magnéticas superiores na classe Ni05. Ambas as classes demonstraram aumento progressivo na remanência e magnetização de saturação, destacando a importância do controle estrutural para otimizar tais propriedades.

O ensaio de termoresistividade confirmou que os microcompósitos possuem características de termistores NTC com aplicações comerciais para aqueles com  $\beta$  entre 4000-7000K, os demais podem ser trabalhados para aplicações em alta temperatura. As mudanças nos parâmetros  $\beta$  e  $\alpha$  indicaram que é possível manipular este parâmetros com alterações na composição para atingir tais objetivos. As amostras demonstraram comportamento consistente com a relação de Arrhenius, com potencial para aplicação em

termistores NTC. Os valores de energia de ativação menores para a classe Ni10, indica uma condutividade elétrica mais eficiente nesses materiais. Disto, o aumento de níquel na matriz conduziu a menores valores de  $\beta$  e uma faixa mais estável de  $\alpha$ .

O teste termoelétrico revelou a presença de propriedades termoelétricas nos microcompósitos formados. Os coeficientes de Seebeck foram negativos, indicando uma natureza tipo n, onde os elétrons são os portadores majoritários de carga. Essas propriedades atingiram seu máximo com valores de até 10% de adição de liga.

De modo geral, este estudo concluiu que é possível preparar microcompósitos  $(\text{Ni}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O})_{1-y} - (\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{37}\text{Sn}_{10}\text{Cu}_3)_y$  com as propriedades estudadas, bem como suas modificações de acordo com o teor de adição da liga metálica a matriz cerâmica.

## CAPÍTULO VI

### REFERÊNCIAS

**Abutalib M.M. e Rajeh A.** Influence of ZnO/Ag nanoparticles doping on the structural, thermal, optical and electrical properties of PAM/PEO composite [Periódico] // *Physica B: Condensed Matter*. - 2020. - Vol. 578.

**Ali Md. M., Kabir M. H. e Rahman Md. S.** Exploration of optical and frequency dependent electrical properties of boron-cobalt co-doped ZnO thin films [Periódico] // *Optical Materials*. - 2024. - Vol. 148.

**Arya S e al et** Influence of Processing Parameters to Control Morphology and Optical Properties of Sol-Gel Synthesized ZnO Nanoparticles [Periódico] // *ECS J. Solid State Sci. Technol.*. - 2021. - Vol. 10.

**Askeland R. D, Pradeep P. F, Wendelin J. W.** *The Science and Engineering* [Livro]. - [s.l.] : Cengage Learning, 2010. - 6.

**Bradley A. J** The Crystal Structure of the Heusler Alloys [Periódico] // *Proc. Royal Soc.* - 1933. - pp. 340-359.

**Callister W** *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução* [Livro]. - [s.l.] : Gen-LTC, 2018.

**Carvalho L. S. [et al.]** Effect of Urea Excess on the Properties of the MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Obtained by Microwave-Assisted Combustion [Periódico] // *Materials Research*. - 2018.

**Chen R. e Kang H. et al.** Thermoelectric properties of half-Heusler alloys [Periódico] // *International Materials Reviews*. - 2024.

**Chen S. J. [et al.]** Structural and Optical Properties of Uniform ZnO Nanosheets [Periódico] // *Advanced Materials*. - 2005. - Vol. 17.

**Chen W.F., Li, F.S., and Tong, Y.P.** Salt-assisted solution combustion synthesis, in *Combustion Synthesis: Novel Routes to Novel Materials* [Seção do Livro]. - [s.l.] : Bentham Science Publishers,, 2010.

**Choi Kyungwho e Yu Choongho** Flexible Organic Thermoelectric Nanocomposites: Transport Properties and Applications [Periódico] // *Encyclopedia of Nanomaterials*. - 2023. - pp. 666-684.

**Costa A.C.F.M. [et al.]** Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy [Periódico] // *J.Alloys Compd.* - Synthesis of the Ni–Zn–Sm ferrites using microwaves energy : [s.n.], 2009. - pp. 37-39.

**Costa A.C.F.M., Tortella E. e Morelli M.R. et al.** Effect of heating conditions during combustion synthesis on the characteristics of Ni<sub>0.5</sub>Zn<sub>0.5</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanopowders. [Periódico] // Journal of Materials Science. - 2002. - Vol. 37. - pp. 3569–3572.

**Czyżowska A. e Barbasz A.** A review: zinc oxide nanoparticles – friends or enemies? [Periódico] // Int. J. Environ. Health Res.. - 2020. - pp. 885-901.

**Das B.K., Das, T. & Das, D** Structural and electrical properties of mechanically alloyed ZnO nanoceramic for NTC thermistor application [Periódico] // Mater Sci: Mater Electron. - 2023. - Vol. 34.

**Das Bikram Keshari [et al.]** Investigation of structural, morphological and NTCR behaviour of Cu-doped ZnO nanoceramics synthesized by high energy ball milling [Periódico] // Materials Chemistry and Physics. - 2019. - Vol. 221.

**de Souza Silva F., de Brito, M.R., Correa, M.A. et al** Feasibility of Developing a Heusler NiMnSn Alloy via Induction Casting Without Controlled Atmosphere [Periódico] // MRS Communications. - 2021. - Vol. 11. - pp. 336–341.

**Devaraj R., Karthikeyan K. e Jeyasubramanian K** synthesis and properties of ZnO nanorods by modified Pechini process [Periódico] // Appl Nanosci . - 2012. - Vol. 3. - pp. 37-40.

**Dinh T. [et al.]** Thermoresistive Effect for Advanced Thermal Sensors: Fundamentals, Design Considerations, and Applications [Periódico] // Journal of Microelectromechanical Systems. - 2017. - Vol. 26. - pp. 966-986.

**Dinka P Mukasyan AS.** In situ preparation of oxide-based supported catalysts by solution combustion synthesis. [Periódico] // The Journal of Physical chemistry. B.. - 2005.

**Dinka P., & Mukasyan, A.S.** Perovskite catalysts for the auto-reforming of sulfur containing fuels. [Periódico] // Journal of Power Sources. - 2007. - 2 : Vol. 167. - pp. 472-481..

**Durst K.-D. e Kronmüller H.** The coercive field of sintered and melt-spun NdFeB magnets [Periódico] // JMMM. - 1987. - Vol. 68. - pp. 63-75.

**Elilarassi R e Chandrasekaran G.** Synthesis, structural and optical characterization of Ni-doped ZnO nanoparticles [Periódico] // J Mater Sci: Mater Electron. - 2011. - Vol. 22. - pp. 751–756.

**Farias N, R. e Lima L. F. C. P.** Introdução ao Magnetismo dos Materiais [Livro]. - [s.l.] : Livraria da Física, 2005.

**Feteira Antonio e Reichmann Klaus** NTC Ceramics: Past, Present and Future.

[Periódico] // *dvances in Science and Technology*. - 2010. - pp. 124–133.

**Feteira Antonio** Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic [Periódico] // *J. Am. Ceram. Soc.*. - Antonio Feteira : [s.n.], 2009. - Vol. 92. - pp. 967–983.

**Feteira Antonio** Negative Temperature Coefficient Resistance (NTCR) Ceramic Thermistors: An Industrial Perspective [Periódico] // *Journal of the American Ceramic Society*. - 2009. - pp. 967-983.

**Förster H.** UV/VIS Spectroscopy [Seção do Livro] // *Molecular Sieves – Science and Technology*. - [s.l.] : Springer. - Vol. 4.

**Gerbreders V. [et al.]** Hydrothermal synthesis of ZnO nanostructures with controllable morphology change [Periódico] // *CrystEngComm*. - 2020. - Vol. 22. - pp. 1346-1358.

**González-Legarreta L. [et al.]** Novel Functional Magnetic Materials, [Seção do Livro]. - [s.l.] : Springer, 2016.

**Graf T., Felser C. e PARKIN S. S. P.** Simple rules for the understanding of Heusler compounds [Periódico] // *Progress in Solid State Chemistry*. - maio de 2011. - Vol. 39. - pp. 1-50.

**Graf Tanja [et al.]** Magnetic Heusler Compounds [Seção do Livro] // *Handbook of Magnetic Materials* / ed. Buschow K.H.J.. - [s.l.] : Elsevier, 2013. - Vol. 21.

**Guermat N. [et al.]** Investigation of structural, morphological, optical and electrical properties of Co/Ni co-doped ZnO thin films [Periódico] // *Journal of Molecular Structure*. - 2021. - Vol. 1225.

**Heusler F., Starck W. e Haupt E.** [Periódico] // *Verh. Dtsch. Phys.* - 1903. - Vol. 5. - p. 220.

**Hong Min [et al.]** Synthesis method of thermoelectrics [Seção do Livro] // *Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics* / ed. Cao Peng, Chen Zhi-Gang e Xia Zhiguo. - [s.l.] : Elsevier, 2023.

**Hosseini M.** The effect of cation composition on the electrical properties and aging of Mn-Co-Ni thermistors [Periódico] // *Ceramics International*. - 2000. - Vol. 26. - pp. 245-249.

**Jadhav R.N., Mathad S.N. e Puri Vijaya** Studies on the properties of Ni<sub>0.6</sub>Cu<sub>0.4</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> NTC ceramic due to Fe doping [Periódico] // *Ceramics International*. - 2012. - 6 : Vol. 38.

**Jain S.R., Adiga K.C. e Verneker V.R. Pai** A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures [Periódico] // *Combustion and Flame*. - 1981. - Vol. 40. - pp. 71-79.

**Janotti A. e Walle C.G. Van de** Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor

[Periódico] // Rep. Prog. Phys.. - 2009. - Vol. 72.

**Kotresh M.G., Patil M.K. e Inamdar S.R.** Reaction temperature based synthesis of ZnO nanoparticles using co-precipitation method: Detailed structural and optical characterization

[Periódico] // Optik. - 2021. - Vol. 243.

**Kronmüller H e Goll D** Micromagnetic theory of the pinning of domain walls at phase boundaries [Periódico] // Physica B: Condensed Matter. - 2002. - Vol. 139. - pp. 122-126.

**Lackner M, Palotás Á. B. e Winter F.** Combustion: From Basics to Applications [Livro]. - [s.l.] : Wiley-VCH, 2013. - Vol. 1.

**Lackner M., Winter F. e & Agarwal A. K.** Handbook of Combustion - Volume 1: Fundamentals and Safety. [Livro]. - [s.l.] : Wiley-VCH., 2010. - p. 516.

**Lan Yuqi [et al.]** Construction and Characterization of NTC Thermistors at Low Temperature [Periódico] // International Journal of Thermophysics . - 2010. - Vol. 31. - pp. 1456–1465.

**Leal E., Andrade H. M. C. e Costa A. C. F. de M.** Influence of the Urea Content in the Combustion Synthesis for Preparation of NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Support Catalytic to Steam Reforming of Methane [Periódico] // Materials Science Forum. - 2012. - Vols. 727–728. - pp. 1249–1255.

**Lei Yang, Zhi-Gang Chen e Jin Zou** High-Performance Thermoelectric Materials for Solar Energy Application [Seção do Livro] // Emerging Materials for Energy Conversion and Storage / ed. Cheong Kuan Yew, Impellizzeri Giuliana e Mariana Amorim Fraga. - [s.l.] : Elsevier, 2018.

**Leng Y.** Materials Characterization: Introduction to Microscopic and Spectroscopic [Livro]. - [s.l.] : John Wiley & Sons, Ltd, 2008. - 1 : p. 384.

**Lima W. M. P. A de [et al.]** Production of negative temperature coefficient thermistors from copper-doped zinc oxide via combustion reaction [Periódico] // MRS Communications. - 2022. - Vol. 13. - pp. 75–81.

**Lima W. M. P. A. de [et al.]** Production of nickel-doped ZnO-based NTC thermistor via combustion reaction [Periódico] // MRS Communications. - 2021. - Vol. 11. - pp. 650–655.

**Liu Guanghua, Li Jiangtao e Chen and Kexin** Combustion Synthesis [Seção do Livro] // Handbook of Combustion Vol.1: Fundamentals and Safety. - [s.l.] : WILEY-VCH, 2015.

**Luo Y. [et al.]** A novel low-concentration isopropanol gas sensor based on Fe-doped ZnO nanoneedles and its gas sensing mechanism [Periódico] // J Mater Sci. - 2021. - Vol. 56. - pp. 3230–3245.

- Manoharan S. Sundar e Patil K. C.** Combustion Synthesis of Metal Chromite Powders [Periódico] // J. Am. Ceram. Soc.. - 1992. - Vol. 75. - pp. 1012-1015.
- Martin J., Tritt T. e Uher C.** High temperature Seebeck coefficient metrology [Periódico] // J. Appl. Phys. - 2010. - Vol. 108.
- Martín S. S. [et al.]** Study of deposition parameters and growth kinetics of ZnO deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition [Periódico] // RSC Adv.. - 2021. - Vol. 11. - pp. 18493-18499.
- Martínez A. G. [et al.]** Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review [Periódico] // Nanomaterials. - 2020.
- Mayandi J. [et al.]** Al-doped ZnO prepared by co-precipitation method and its thermoelectric characteristics [Periódico] // Materials Letters. - 2021. - Vol. 288.
- Meinert M e Reiss G.** Electronic structure and optical band gap determination of NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Periódico] // J Phys Condens Matter. - 2014.
- Meriç C., Atık E. e Şahin S.** Mechanical and metallurgical properties of welding zone in rail welded via thermite process [Periódico] // Sage Journals. - 2002. - Vol. 7. - pp. 172-176.
- Merzhanov A. G e Borovinskaya I. P.** Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds [Periódico] // Dokl. Akad. Nauk. - 1972.
- Merzhanova A. G.** Combustion and explosion processes in physical chemistry and technology of inorganic materials [Periódico] // Russ. Chem. Rev.. - 2003. - pp. 289-310.
- Mittal M., Sharma M. e Pandey O.P.** Fast and quick degradation properties of doped and capped ZnO nanoparticles under UV–Visible light radiations [Periódico] // Solar Energy. - 2016. - Vol. 125. - pp. 51-64.
- Mukasyan Alexander S., Epstein Paul e Dinka Peter** Solution combustion synthesis of nanomaterials [Periódico] // Proceedings of the Combustion Institute. - 2007. - Vol. 31. - pp. 1789-1795.
- Neamen D. A.** Física e dispositivos de semicondutores [Livro]. - [s.l.] : McGraw-Hil, 2012.
- Nobre M. A. L. e Lanfredi S.** Negative temperature coefficient thermistor based on Bi<sub>3</sub>Zn<sub>2</sub>Sb<sub>3</sub>O<sub>14</sub> [Periódico] // Appl. Phys. Lett.. - 2003. - pp. 2284–2286.
- Odawara O.** Emulsion Combustion Synthesis [Seção do Livro] // Concise Encyclopedia of Self-Propagating High-Temperature Synthesis. - [s.l.] : Elsevier, 2017.
- Ouardi Siham.** Electronic structure and physical properties of Heusler compounds for thermoelectric and spintronic applications [Relatório] / Mainz Univ. (Germany). - 2012. - p. 155.

**Park K. e Han I.H.** Effect of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition on the microstructure and electrical properties of Mn-Ni-Co oxides NTC thermistors [Periódico] // J Electroceram. - 2006. - Vol. 17. - pp. 1069–1073.

**Pathak T.K., Singh P. e Singh A.** Room Temperature Ferromagnetism of Ni -doped ZnO Thin Films [Periódico] // International Journal of Basic and Applied Sciences . - 2012. - Vol. 1. - pp. 134-138 .

**Patil K.C.** Advanced ceramics: Combustion synthesis and properties [Periódico] // Bull. Mater. Sci. - 1993. - Vol. 16. - pp. 533–541.

**Patil Kashinath C., Aruna S.T. e Mimani Tanu** Combustion synthesis: an update [Periódico] // Current Opinion in Solid State and Materials Science. - 2002 : [s.n.]. - Vol. 6. - pp. 507-512.

**Poon G. Joseph** Electronic and thermoelectric properties of Half-Heusler alloys [Seção do Livro] // Semiconductors and Semimetals / ed. Tritt Terry M.. - [s.l.] : Elsevier, 2001. - Vol. 70.

**Pudukudy M. e Yaakob Z. Facile** Synthesis of Quasi Spherical ZnO Nanoparticles with Excellent Photocatalytic Activity [Periódico] // J Clust Sci . - 2015. - Vol. 26. - pp. 1187–1201.

**Raha S. e Ahmaruzzaman M.** ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives [Periódico] // Nanoscale Adv.. - 2022. - Vol. 4. - pp. 1868-1925.

**Rajeh A., Ragab H.M. e Abutalib M.M.** Co doped ZnO reinforced PEMA/PMMA composite: Structural, thermal, dielectric and electrical properties for electrochemical application [Periódico] // Journal of Molecular Structure. - 2020. - Vol. 1217.

**Rehman Ubaid ur [et al.]** Effect of Ni and Mn dopant on thermoelectric power generation performance of ZnO nanostructures synthesized via hydrothermal method [Periódico] // Materials Chemistry and Physics. - 2023. - Vol. 304.

**Rehman Ubaid ur [et al.]** Modulation of thermoelectric power generation performance of ZnO nanostructures by controlling the Mn atoms concentration [Periódico] // Ceramics International. - 2022. - Vol. 48. - pp. 16183-16187.

**Repaka D. V. M. [et al.]** Magnetic field dependence of electrical resistivity and thermopower in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> ribbons [Periódico] // AIP Advances. - 2015.

**Repaka D. V. M., Suwardi A e Kumar P** New paradigm for efficient thermoelectrics [Seção do Livro] // Energy Saving Coating Materials / ed. Goutam Kumar Dalapati Mohit

Sharma. - [s.l.] : Elsevier, 2020.

**Repaka D. V. Maheswar [et al.]** Magnetic field dependence of electrical resistivity and thermopower in Ni<sub>50</sub>Mn<sub>37</sub>Sn<sub>13</sub> ribbons [Periódico] // AIP Advances. - 2015.

**Rezende S. M** Materiais E Dispositivos Eletrônicos [Livro]. - [s.l.] : Livraria da Física, 2014. - 3<sup>a</sup>.

**Rinaldi-Montes N. [et al.]** Interplay between microstructure and magnetism in NiO nanoparticles: breakdown of the antiferromagnetic order [Periódico] // Nanoscale. - 2014. - Vol. 6. - pp. 457-465.

**Rinaldi-Montes N. [et al.]** Interplay between microstructure and magnetism in NiO nanoparticles: breakdown of the antiferromagnetic order [Periódico] // Nacoscale. - 2014. - Vol. 1. - pp. 457-465.

**Rodrigues E.S., Silva, M.S., Azevedo, W.M. et al.** ZnO nanoparticles with tunable bandgap obtained by modified Pechini method [Periódico] // Appl. Phys. A. - 2019. - Vol. 125.

**Saadi H. [et al.]** Electrical conductivity improvement of Fe doped ZnO nanopowders [Periódico] // Materials Research Bulletin. - 2020. - Vol. 129.

**Sharma D.K. [et al.]** A review on ZnO: Fundamental properties and applications [Periódico] // Materials Today: Proceedings. - 2022. - Vol. 49. - pp. 3028-3035.

**Sharp J.** Thermoelectric Energy Conversion Devices [Periódico] // Reference Module in Materials Science and Materials Engineering. - 2016.

**Shekunov BY. [et al.]** nálise de Tamanho de Partículas em Farmacêutica: Princípios, Métodos e Aplicações [Periódico] // Pharm Res . - 2007. - Vol. 24. - pp. 203–227.

**Shi Xiao-Lei e Chen Zhi-Gang** Characterizations of thermoelectric ceramics [Seção do Livro] // Advanced Ceramics for Energy Storage, Thermoelectrics and Photonics / ed. Cao Peng, Chen Zhi-Gang e Xia Zhiguo. - [s.l.] : Elsevier, 2023.

**Silva F.de S [et al.]** Feasibility of Developing a Heusler NiMnSn Alloy via Induction Casting Without Controlled Atmosphere [Periódico] // MRS Communications. - 2021. - Vol. 11. - pp. 336–341.

**Silva J.M. [et al.]** Micro analytical and magnetic characterization of aluminum-iron spinel (FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) synthesized by combustion reaction [Periódico] // Ceramics International. - 2020. - Vol. 46. - pp. 19052-19061.

**Sorrentino A. N** Caracterização e propriedades magnéticas de Ferritas de níquel-cobre // Dissertação de Mestrado. - [s.l.] : Universidade Federal da Paraíba, 2016.

**Specchia S., Galletti C. e Specchia V.** Solution Combustion Synthesis as intriguing [Seção

- do Livro] // Studies in Surface Science and Catalysis. - [s.l.] : Elsevier, 2010. - Vol. 175.
- Steinhart John S. e Hart Stanley R.** Calibration curves for thermistors [Periódico] // Deep Sea Research and Oceanographic Abstracts. - 1968. - Vol. 15. - pp. 497-503.
- Sulaiman S. [et al.]** Review on grain size effects on thermal conductivity in ZnO thermoelectric materials [Periódico] // RSC Adv.. - 2022. - Vol. 12. - pp. 5428-5438.
- Sun X., Zhang, H., Liu, Y. et al.** Characterization of new negative temperature coefficient thermistors based on Zn–Ni–O system [Periódico] // J Adv Ceram. - 2016. - Vol. 5. - pp. 329–336.
- Sun Xiang [et al.]** Characterization of new negative temperature coefficient thermistors based on Zn–Ni–O system [Periódico] // Journal of Advanced Ceramics. - 2016. - Vol. 5. - pp. 329–336.
- Sutka A. e Mezinskis G.** Sol-gel auto-combustion synthesis of spinel-type ferrite nanomaterials. [Periódico] // Front. Mater. Sci.. - 2012. - Vol. 6. - pp. 128-141.
- Tauc J., Grigorovici R. e Vancu A.** Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium [Periódico] // PSS B. - 1966. - 2 : Vol. 15. - pp. 627-637.
- Tilley Richard J.D.** Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas [Livro]. - [s.l.] : Oficina de Textos, 2014. - 1.
- Toual Y. [et al.]** Probing electronic, magnetic and thermal properties of NiMnSb Half-Heusler alloy for spintronics as an environmentally friendly energy resource: A DFT+U and Monte Carlo study [Periódico] // Materials Today Communications. - 2024. - Vol. 38.
- Toual Y. [et al.]** Probing electronic, magnetic and thermal properties of NiMnSb Half-Heusler alloy for spintronics as an environmentally friendly energy resource: A DFT+U and Monte Carlo study, [Periódico] // Mater. Today Commun.. - 2024. - Vol. 34.
- Türkan Malkoc T.** Heat Treatment Effect on Thermal, Micro-Crystal Structure and Magnetic Behavior of Ni<sub>45</sub>Mn<sub>40</sub>Sn<sub>10</sub>Cu<sub>5</sub> Heusler Shape Memory Alloy [Periódico] // J. Phys. Chem. Funct. Mater.. - 2023. - Vol. 6. - pp. 64 - 70.
- W Margaret S.** Gas-phase combustion synthesis of particles [Periódico] // Progress in Energy and Combustion Science. - 1998. - Vol. 24. - pp. 63-87.
- W. Margaret S.** Gas-phase combustion synthesis of particles [Periódico] // Progress in Energy and Combustion Science. - 1998. - Vol. 24. - pp. 63-87.
- Wang L., Chen K. e Dong L. et al.** Synthesis of Exotic Zigzag ZnO Nanoribbons and Their Optical, Electrical Properties [Periódico] // J. Phys. Chem. C. - 2020. - pp. 17358–17361.
- Wederni A. [et al.]** Magnetic properties, martensitic and magnetostructural transformations

of ferromagnetic Ni–Mn–Sn–Cu shape memory alloys [Periódico] // Appl. Phys. A. - 2020. - Vol. 126.

**Xie Xianxian [et al.]** Effects of Zn-doping on the electrical properties of  $Zn_xFe_{2.5-x}Ni_2Mn_{1.5}O_8$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ) NTC ceramics by co-precipitation method [Periódico] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. - 2017. - Vol. 28.

**Xing Y. J. [et al.]** Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth [Periódico] // Appl. Phys. Lett.. - 2003. - Vol. 83. - pp. 1689–1691.

**Yeh C-L** Combustion Synthesis: Principles and Applications [Livro]. - [s.l.] : Elsevier, 2016.

**Yuan C L [et al.]** Electrical properties of  $Sr_xBa_{1-x}Fe_{0.6}Sn_{0.4}O_{3-\epsilon}$  NTC thermistors [Periódico] // Bull Mater Sci. - 2012. - Vol. 35. - pp. 425–431.

**Yuan C. [et al.]** Electrical properties of Sr–Bi–Mn–Fe–O thick-film NTC thermistors prepared by screen printing [Periódico] // Sensors and Actuators A: Physical. - 2011. - Vol. 167. - pp. 291-296.

**Zakiev S., Kholpanov L. e Shishkovsky I. et al.** Modelling of the thermal processes that occur during laser sintering of reacting powder compositions [Periódico] // Applied Physics A. - 2006. - Vol. 84. - pp. 123-129.

**Zárate Raquel.P.L. [et al.]** Structural, morphological, optical and thermoresistive study of the polyaniline/polylactic acid/ZnO films produced by solution blow spraying for temperature sensors [Periódico] // Ceramics International. - 2023. - Vol. 49. - pp. 40695-40704.

**Zhao Chunhua [et al.]** Effects of Cu and Zn co-doping on the electrical properties of  $Ni_{0.5}Mn_{2.5}O_4$  NTC ceramics [Periódico] // Journal of the European Ceramic Society. - 2008. - 1 : Vol. 28. - pp. 35-40.

**Zhao G.P. [et al.]** Nucleation or pinning: Dominant coercivity mechanism in exchange-coupled permanent/composite magnets [Periódico] // Computational Materials Science. - 2008. - Vol. 44. - pp. 122-126.