

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

THIAGO FERRO DE OLIVEIRA

Analisando a vida útil de baterias usando luz e campos magnéticos oscilantes

Cabo de Santo Agostinho - PE 2024

## THIAGO FERRO DE OLIVEIRA

Analisando a vida útil de baterias usando luz e campos magnéticos oscilantes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Área de Concentração: Optoeletrônica.

Orientador: Prof. Dr. José Holanda S. Júnior

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação Sistema Integrado de Bibliotecas da UFRPE Bibliotecário(a): Suely Manzi – CRB-4 809

O48a Oliveira, Thiago Ferro de. Analisando a vida útil de baterias usando luz e campos magnéticos oscilantes / Thiago Ferro de Oliveira. - Cabo de Santo Agostinho, 2024. 85 f.; il.

Orientador(a): José Holanda da Silva Júnior.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica Cabo de Santo Agostinho - UACSA, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, BR-PE, 2024.

Inclui referências e apêndice(s).

1. Compostos químicos 2. Resíduos radioativos. 3. Física para engenharia. 4. Campos magnéticos 5. Baterias elétricas 1. Júnior, José Holanda da Silva, orient. II. Título

CDD 621

## THIAGO FERRO DE OLIVEIRA Analisando a vida útil de baterias usando luz e campos magnéticos oscilantes

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física.

Aprovada em: <u>30/10/2024</u>

Banca Examinadora

Prof. Dr. José Holanda da Silva Júnior Universidade Federal Rural de Pernambuco Orientador

Prof. Dr. Antonio Sérgio Bezerra Sombra Universidade Federal do Ceará Examinador externo

Prof. Dr. Sérgio Vladimir Barreiro Degiorgi Universidade Federal Rural de Pernambuco Examinador interno

#### AGRADECIMENTOS

A Deus, pelo dom da vida e por me guiar em cada decisão tomada.

Aos meus pais, Iracema Ferro Ferraz e Marco Antonio Guerra de Oliveira, e ao meu filho, Miguel Rodrigues de Freitas Ferro, por me proporcionarem as condições e o suporte emocional necessários para que eu pudesse seguir firme e forte nesta jornada acadêmica.

Ao professor José Holanda da Silva Júnior, pela dedicação, orientação e pelo conhecimento transmitido, que tanto acrescentou à minha formação dentro e fora do meio acadêmico. Agradeço por acreditar no meu potencial e por ter contribuído de forma significativa para o meu crescimento tanto acadêmico quanto profissional.

Aos colegas de iniciação científica e mestrado do Laboratório de Optoeletrônica e Spintrônica, pela disposição em me ajudar, pela convivência diária e pela valiosa parceria durante esses anos de trabalho conjunto.

Aos professores colaboradores do Laboratório de Optoeletrônica e Spintrônica e a todos os docentes do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, que contribuíram de maneira significativa para a minha formação.

À Universidade Federal Rural de Pernambuco e a todo o seu corpo técnico e operacional, por me acolherem durante esta importante etapa da minha vida. Para mim, é um grande orgulho ter estudado nesta instituição.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento que tornou possível a realização dos meus estudos e pesquisas.

"The only true test of values, either of men or of things, is that of their ability to make the world a better place in which to live".

#### **RESUMO**

Este trabalho visa estudar três importantes compostos químicos - ferrita de bismuto (BiFeO3 ou BFO), IrMn<sub>3</sub>, e polianilina (PANI) - de grande interesse para a indústria e a ciência, devido às suas propriedades físicas e químicas e pela ampla variedade de aplicações, incluindo seu potencial uso em baterias avançadas. A BiFeO<sub>3</sub>, em particular, destaca-se entre os materiais que permitem o controle da magnetização espontânea por meio de campos magnéticos ou elétricos, exibindo acoplamento magnetoelétrico à temperatura ambiente e outras importantes propriedades multiferroicas, o que a torna uma perovskita amplamente estudada. O IrMn<sub>3</sub> é amplamente empregado em sistemas multicamadas de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, essenciais para sensores magnetorresistivos. Entre os materiais antiferromagnéticos aplicáveis a esses sistemas, o IrMn<sub>3</sub> é o mais comum na indústria devido à grande polarização de troca e estabilidade térmica. Por fim, a PANI atrai atenção pela facilidade de síntese, baixo custo, estabilidade química e alta condutividade em relação a outros polímeros condutores. As amostras desses compostos foram analisadas usando difração de raio X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, magnetometria de amostra vibrante, calorimetria exploratória diferencial e análise termogravimétrica, com a técnica de medição da magnetoresistência aplicada para identificar efeitos em interfaces. Além disso, foram empregadas a técnica de magnetometria de efeitos magnéticos oscilantes e uma nova técnica de síntese de filmes usando luz ultravioleta, com potencial de aplicação em estudos de vida útil e desempenho de baterias.

Palavras-chave: BiFeO<sub>3</sub>; IrMn<sub>3</sub>; PANI; campos magnéticos oscilantes; baterias.

## ABSTRACT

This work aims to study three important chemical compounds - bismuth ferrite (BiFeO<sub>3</sub> or BFO), IrMn<sub>3</sub>, and polyaniline (PANI)that are of great interest to industry and science due to their physical and chemical properties, as well as their wide range of applications, including potential use in advanced batteries. Notably, BiFeO3 stands out among materials that allow control of spontaneous magnetization through magnetic or electric fields, as it exhibits magnetoelectric coupling at room temperature and other important multiferroic properties, making it a widely studied perovskite. Meanwhile, IrMn<sub>3</sub> is extensively used in systems with multilayers of ferromagnetic and antiferromagnetic materials, which are fundamental in magnetoresistive sensors. Among the possible antiferromagnetic materials for these systems, IrMn<sub>3</sub> is the most commonly used industrially due to the high exchange bias and thermal stability that can be achieved. Finally, PANI has attracted attention due to its ease of synthesis, low cost, chemical stability, and high conductivity compared to other conductive polymers. To study samples of these compounds, techniques such as X-ray diffraction, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, vibrating sample magnetometry, differential scanning calorimetry, and thermogravimetric analysis were used. To identify effects at interfaces, the magnetoresistance measurement technique was employed. Additionally, magnetometry with oscillating magnetic fields and a new technique for synthesizing films using ultraviolet light were applied, with potential applications in studies of battery lifespan and performance.

**Keywords**: BiFeO<sub>3</sub>; IrMn<sub>3</sub>; PANI; oscillating magnetic fields; batteries.

## LISTA DE FIGURAS

Emissões globais de CO2 provenientes da combustão de energia e de proces-	
sos industriais 1900-2022	15
Tendência de Custo Nivelado de Energia por Tecnologia em 2010 e 2022.	15
Mecanismo de funcionamento de baterias. (a) carga. (b) descarga	18
Mecanismo de funcionamento de baterias íon-lítio	19
Disposição dos momentos magnéticos nos materiais diamagnéticos com e	
sem campo magnético externo.	27
Disposição dos momentos magnéticos nos materiais paramagnéticos com e	
sem campo magnético externo.	27
Disposição dos domínios magnéticos nos materiais ferromagnéticos com e	
sem campo magnético externo.	27
Disposição dos domínios magnéticos nos materiais antiferromagnéticos com	
e sem campo magnético externo.	28
Disposição dos domínios magnéticos nos materiais ferrimagnéticos com e	
sem campo magnético externo.	28
- Ciclo de histerese da indução magnética em função do campo magnético de	
um material ferromagnético. A curva <i>Oa</i> representa a relação inicial entre <i>B</i>	
e H durante a magnetização de uma amostra desmagnetizada	30
- Modos de ressonância. (a) modo uniforme. (b) modo ondas de spin	32
(a) Efeito Hall de spin e (b) Efeito Hall de spin inverso.	34
- Configuração experimental para a síntese de nanoestruturas de Fe3O4/PANI.	
Monitoramento realizado com dois controladores de temperatura	39
- Configurações cristalográficas das medições de magnetorresistência	40
- Esquema da estrutura de amostra e do aparelho usado para o experimento .	42
- (a) Difração de raios X para amostras puras de $Fe_3O_4$ e PANI. (b), (c) e (d)	
Difração de raios X para amostras de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI sintetizadas sob radiação	
UV para os diferentes tempos t e temperaturas de síntese utilizadas 310 K	
(b), 330 K (c) e 350 K (d)	43
(a) Micrografia de uma nanopartícula cristalina de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> obtida com um	
microscópio eletrônico de transmissão. (b) Aglomerados de nanoestruturas	
de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI obtidos com um microscópio eletrônico de varredura. As	
nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI foram sintetizadas sob radiação UV a uma	
temperatura de 330 K e um tempo de síntese de t = $60 \text{ min.} \dots \dots \dots$	44
- Termogramas para as amostras de nanoestruturas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI sintetizadas	
sob radiação UV nas temperaturas de 310 K (a), 330 K (b) e 350 K (c)	45
- Calorimetria diferencial de varredura para as nanoestruturas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI	
sintetizadas sob radiação UV nas temperaturas de 310 K (a), 330 K (b) e 350	
К (с)	46
	Emissões globais de $CO_2$ provenientes da combustão de energia e de processos industriais 1900-2022

Figura 20 – Loops de histerese para amostras de nanoestruturas Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI sintetiza-	
das sob radiação UV nas temperaturas de 310 K (a), 330 K (b) e 350 K	
(c)	7
Figura 21 – (a) A difração de raios X medida em IrMn <sub>3</sub> (20 nm) com uma camada de Ti	
com espessura de 2 nm. (b) Mostra uma micrografia de um amostra típica	
MgO/ IrMn <sub>3</sub> (20 nm)/ Py(6 nm). $\ldots$ 44	3
Figura 22 – (a) Representa a mudança de campo de polarização cambial em função da	
temperatura, evidenciando a temperatura de bloqueio. (b) Curvas de tensão	
em função da corrente elétrica CC corrente mostram que os contatos dos fios	
de ouro são ôhmicos	9
Figura 23 – Mudança da magnetorresistência como uma função do campo magnético em	
três direções cristalográficas. Para o amostra IrMn <sub>3</sub> /Py: (a) [010], (b) [011]	
e (c) [001]. Para a amostra Ir $Mn_3/Pt$ : (d) [010], (e) [011] e (f) [001] 50	0
Figura 24 – Oscilações da magnetorresistência como uma função do campo magnético	
em três direcões cristalográficas. Para o amostra IrMn <sub>3</sub> /Py: (a) [010], (b)	
[011], (c) [001]. Para a amostra $IrMn_3/Pt$ : (d) [010], (e) [011] e (f) [001].	1
Figura 25 – (a) Padrões de difração de raios-X e (b) EDS da ferrita de bismuto. $\dots$ 5%	2
Figura 26 – Micrografia típica da topologia das amostras obtida através de microscopia	
eletrônica de varredura.	3
Figura 27 – (a) Ciclos de histerese magnética típicos das amostras e (b) Dependência da	
susceptibilidade magnética AC ( $\gamma_{AC}$ ) em função da temperatura, medida sob	
campo magnético AC de 15 Oe e frequência de 1 kHz	4
Figura 28 – Pulsos experimentais transmitidos por uma antena inserida na superfície e	
extremidade da amostra com largura de $5\mu$ s (a) $10\mu$ s (b) e $15\mu$ s (c). Pul-	
sos simulados com larguras de 5 $\mu$ s(d), 10 $\mu$ s(e) e 15 $\mu$ s(f). Pulsos com	
largura de 10 $\mu$ s, sem (sinais azuis) e com (sinais vermelhos), (g) onda pul-	
sada propagada perpendicularmente aos campos magnéticos oscilantes e es-	
táticos. (h) onda pulsada propagada paralelamente aos campos magnéticos	
oscilantes e perpendicularmente aos estáticos, e (i) onda pulsada propagada	
na direção dos campos magnéticos estáticos e perpendicularmente aos cam-	
pos oscilantes	5
Figura 29 – Simulações utilizando a equação de Damon-Eshbach para a propagação da	
onda pulsada em diferentes configurações: (a) perpendicular aos campos	
magnéticos oscilantes e estáticos, (b) paralela aos campos oscilantes e per-	
pendicular aos estáticos, e (c) na direção do campo estático e perpendicular	
ao oscilante. As medições experimentais correspondentes estão em (d). (e)	
e (f)	5
Figura 30 – Relações de dispersão YIG. (a) modos de superfície. (b) modos de volume 80	)

## LISTA DE TABELAS

Tamanho médio de cristalito estimado por difração de raios X para nanoes-	
truturas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI com diferentes tempos de síntese e temperaturas de	
síntese de 310 K, 330 K e 350 K	44
Parâmetros de rede refinados, fatores de ajuste da estrutura, ângulo de liga-	
ção Fe-O-Fe, comprimento de ligação Fe-O e comprimento de ligação Bi-O	
para BFO	53
	Tamanho médio de cristalito estimado por difração de raios X para nanoes- truturas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI com diferentes tempos de síntese e temperaturas de síntese de 310 K, 330 K e 350 K

# LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM	Antiferromagneto	
BiFeO <sub>3</sub> ou BFO Ferrita de bismuto		
CO <sub>2</sub>	Gás carbônico	
DSC	Calorimetria exploratória diferencial	
EC-XPS	Espectroscopia de fotoeletróns de raios X eletroquímico	
EDXRD	Difração de raios X por dispersão de energia	
EIE	Espectroscopia de impedância eletroquímica	
EM	Espectroscopia de massa	
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva	
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	
ioMRI	Imagem por ressonância magnética inside-out	
IES	Interface de eletrólito sólido	
ISHE	Efeito hall de spin inverso	
Lí-íon	Íon-lítio	
MAV	Magnetômetro de amostra vibrante	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
MHD	Magnetohidrodinâmico	
MSHE	Efeito Hall de spin magnético	
Na-NiCl <sub>2</sub>	Sódio-cloreto metálico	
NaS	Enxofre-sódio	
NiCd	Níquel-cádmio	
NMSHE	Efeito Hall de spin não magnético	
PANI	Polialanina	
Pb-ácido	Chumbo-ácido	
PbC	Chumbo-carbono	
Pt	Platina	
Ру	Permalloy	
Redox	Redução e oxidação	
RFM	Ressonância ferromagnética	
SHE	Efeito hall de spin	
SMC	Compósitos magnéticos macios	

SMSW	Ondas de spin magnetostáticas de superfície
STEM	Microscopia eletrônica de transmissão e varredura
$T_C$	Temperatura de Curie
$T_N$	Temperatura de Néel
TGA	Análise termogravimétrica
TOA	Análise térmica óptica
UV	Ultravioleta
XAS	Espectroscopia de absorção de raios X
XPS	Espectroscopia de fotoeletróns de raios X

# LISTA DE SÍMBOLOS

Н	Campo magnético
B <sub>r</sub>	Indução remanescente
$H_C$	Campo coercivo
В	Indução magnética
$B_S$	Indução de saturação
H(t)	Campo externo total
$H_0$	Campo estático
h(t)	Campo oscilante
$H_{ef}$	Campo magnético efetivo
$\omega_0$	Frequência de Larmor
γ	Fator giromagnético
g	Fator de Landé
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
ħ	Constante de Planck reduzida
М	Magnetização
γ	Frequência
E(M)	Enegia de Zeeman por unidade volume
Р	Potência
< P >	Potência média
χ	Susceptibilidade magnética
$T_B$	Temperatura de bloqueio
$M_r$	Magnetização remanescente
$M_s$	Magnetização de saturação

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO TEÓRICA	18
2.1	O PRINCÍPIO DAS BATERIAS	18
2.2	TÉCNICAS DE ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS	20
2.2.1	Uso de campos magnéticos na análise de vida útil de baterias	24
2.3	INTERAÇÃO MAGNÉTICA NA MATÉRIA	26
2.3.1	Domínios magnéticos	28
2.3.2	Perdas magnéticas	30
2.4	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA	32
2.5	EFEITO HALL DE SPIN	33
3	TÉCNICAS E EXPERIMENTOS	35
3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	35
3.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	35
3.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE	36
3.4	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	36
3.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL	37
3.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA	38
3.7	SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI	38
3.8	MEDIÇÕES DE MAGNETORESISTÊNCIA	39
3.9	MAGNETOMETRIA DE EFEITOS MAGNÉTICOS OSCILANTES	40
3.9.1	Equipamentos utilizados	40
3.9.2	Simulação	41
3.9.3	Experimento	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	AMOSTRAS DE Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /PANI	43
4.1.1	Caracterização estrutural	43
4.1.2	Análise térmica	44
4.1.3	Curvas de histerese	46
4.2	AMOSTRAS DE Py/IrMn <sub>3</sub> E Pt/IrMn <sub>3</sub>	47
4.2.1	Caracterização estrutural e magnética	47
4.2.2	Análise da magnetorresistência	49
4.3	AMOSTRAS DE BiFeO <sub>3</sub>	52

4.3.1	Caracterização estrutural e magnética	52
4.3.2	Magnetometria de efeitos magnéticos oscilantes	54
5	CONCLUSÃO	57
5.1	ARTIGOS PUBLICADOS	58
REFERÊN	CIAS	59
APÊNDICH	E A – FUNÇÃO DE HEAVISIDE	78
APÊNDICI	E B – RELAÇÕES DE DISPERSÃO	79

## 1 INTRODUÇÃO

As baterias são onipresentes na vida moderna. Elas permitem realizar armazenamento, consumo e transporte de energia e desde as primeiras pilhas voltaicas vêm impulsionando o avanço científico e tecnológico, desempenhando um papel fundamental no desenvolvimento socioeconômico da humanidade (1–4).

O rápido crescimento da demanda por diversas aplicações emergentes, tais como dispositivos eletrônicos portáteis, sistemas de armazenamento de energia renovável e agora os famigerados veículos elétricos, têm exigido baterias mais eficientes, duráveis, seguras, econômicas e com ciclo de vida mais ecologicamente sustentável (2, 5, 6).

Estima-se que o tamanho do mercado global de baterias aumente em mais de 300 bilhões de dólares até 2032, frente aos 107 bilhões de dólares em 2022, com os veículos elétricos e armazenamento de energia renovável como os maiores responsáveis, principalmente por serem alternativas diante aos atuais problemas climáticos e ambientais (7–10).

As emissões de gás carbônico (CO<sub>2</sub>) aumentaram aproximadamente 45% entre 2000 e 2022 devido ao crescimento econômico mundial e ao consumo global de energia (11), conforme mostra a Figura 1, e estima-se que as reservas de petróleo durem no máximo 100 anos frente ao aumento contínuo da demanda por combustíveis fósseis, fatos que impõe buscas por alternativas energéticas mais ecológicas e sustentáveis.

Apesar desses problemas, a transição para as fontes energéticas renováveis é um problema fundamentalmente econômico, visto que os combustíveis fósseis ainda são uma fonte de energia relativamente barata e confiável (12). Para que as tecnologias de energia renovável predominem no cenário energético é necessário que sejam competitivamente mais econômicas (13).

Por sorte, como mostrado pela Figura 2, os custos das energias renováveis têm se tornado na última década mais baratos, motivados pela melhoria constante das tecnologias, pelas economias de escala, pelas cadeias de abastecimento competitivas e pelo ganho de experiência dos fabricantes (14), como por exemplo a geração de energia solar, que se tornou-se 87% mais barata e o armazenamento em bateria em 85% (15).

Não obstante, para que esses avanços sejam aproveitados pela sociedade, é necessário que haja um eficiente sistema de armazenamento de energia, inclusive de alta capacidade energética, do contrário inviabilizará a transição para um sistema energético sustentável, já que os sistemas de energias renováveis, em geral, são de geração intermitentes (13, 15, 16).





Figura 2 – Tendência de Custo Nivelado de Energia por Tecnologia em 2010 e 2022.





Felizmente existem diversas formas de armazenamento de energia que permitem integrar o sistema de energia renovável ao armazenamento de energia, garantindo o fornecimento contínuo de energia elétrica durante todo o dia (17–20). Dentre as opções existentes, o eletroquímico têm-se mostrado muito promissor. Ele pode ser realizado em capacitores e em baterias.

Os capacitores são dispositivos elétricos que armazenam e fornecem energia, e podem ser classificados como eletrostáticos, eletrolíticos e eletroquímicos.

Os capacitores eletroquímicos, também chamado de supercapacitores, se destacam entre os demais por apresentarem, ao mesmo tempo, características superiores a baterias com tamanhos semelhantes, como alta densidade de potência, maior estabilidade cíclica, ciclos de vida mais longo e rápida velocidade de carga/descarga (21,22).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Fonte: IEA. **Global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022**. [*S.l.*], 2023. Disponível em: https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-co2-emissions-from-energy-combustion-and-industrial-processes-1900-2022. Acesso em: 10 de abr de 2024.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Fonte: IRENA.Renewable power generation costs in 2022. Abu Dhabi, 2023. Disponível em: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2023/Aug/IRENA\_Renewable\_power\_generation\_costs\_n\_2022.pdf. Acesso em: 10 de abr de 2024.

Apesar dessas vantagens, os supercapacitores possuem baixa voltagem e densidades de energia inferiores as baterias de tamanhos comparáveis, limitando-os a armazenamento de energia para curta duração. Quando aplicados no cenário do armazenamento de energia renovável, são utilizados como estabilizadores de tensão, diminuindo os impactos das flutuações de tensão do sistema, especialmente em aplicações que exigem ciclos rápidos de carga e descarga (23–25).

Em alternativa, às baterias são dispositivos de tecnologia muito madura, estrutura simples e fácil manutenção, que juntamente a queda de seus custos na última década tornaram-nas populares (17, 26, 27).

Atualmente, existem vários tipos de baterias, por exemplo, baterias de íon-lítio (Li-íon), enxofre-sódio (NaS), níquel-cádmio (NiCd), chumbo-ácido (Pb-ácido), chumbo-carbono (PbC), bem como baterias de sódio-cloreto metálico (Na-NiCl<sub>2</sub>) e baterias de fluxo (28).

Comercialmente, a de íon-lítio ganhou relevância em relação as demais devido sua alta densidade de energia, alta eficiência coulombiana, baixa auto descarga e um potencial químico elevado, tornando-a predominante nos eletrônicos portáteis, ferramentas elétricas e veículos híbridos ou elétricos, assim como em sistemas de energias renováveis como o eólico e o solar (29–31).

No entanto, em comparação com as baterias de chumbo-ácido ou níquel-cádmio que são tecnologias consolidadas, as baterias recarregáveis baseadas em Li ainda são muito recentes e apresentam numerosos desafios para sua compreensão e aplicação, além de ser um metal raro (30, 32, 33). De fato, a quantidade de lítio existente corresponde apenas cerca de 0,002% da crosta terrestre (34) (35).

Independente da tecnologia de bateria considerada, as propriedades que definem o seu desempenho (potencial da célula, capacidade ou densidade de energia, ...) dependem fortemente das características intrínsecas dos materiais que formam os elétrodos (36, 37). Por isso, é tão importante entender e desenvolver técnicas de controle da interface eletrodo-eletrólito ou uso de materiais de inserção que possam melhorar essas propriedades (37).

No caso das baterias de lítio, os materiais de intercalação têm ganhado grande atenção atualmente (38). Por exemplo, a perovskita de iodetos metálicos, que ganhou destaque nos últimos anos após sua aplicação bem sucedida em dispositivos fotovoltaicos, demonstrou em várias pesquisas potencial para ser utilizada também nas baterias de lítio ao aumentar o coeficiente de difusão de íons de lítio, por conseguinte a condutividade iônica (39–41).

Outro importante material com potencial para intercalação é a ferrita de bismuto (BiFeO3

ou BFO), que tem se apresentado como um dos mais prósperos material cerâmico multiferroico, por coexistirem propriedades magnéticas e ferroelétricas à temperatura ambiente (40,42–44).

Neste trabalho, avaliamos os efeitos magnetorresistivos nas interfaces de IrMn<sub>3</sub>/Py com IrMn<sub>3</sub>/Pt, propomos uma nova técnica de síntese para PANI e desenvolvemos uma nova técnica de detecção de efeitos magnéticos oscilantes para BFO.

Os compostos de IrMn<sub>3</sub> sob permaloy (Py) e IrMn<sub>3</sub> sob platina (Pt) foram utilizados para construção de materiais formados por uma bicamada. Em seguida, analisou-se as magneto-resistências desses materiais, usando corrente pulsada, em diferentes direções cristalográficas.

Já para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI, o estudo foi baseado na utilização de radiação ultravioleta para sintetizar as nanoestruturas. As nanopartículas foram colocadas em um tubo de ensaio e misturadas com solução de sulfato de anilina. Em seguida colocada em um agitador, enquanto recebia radiação ultravioleta.

No caso da BFO, o estudo experimental foi baseado na propagação de sinais de microondas pulsados para lançar pacotes de onda de spin em uma extremidade do filme de BFO e medições resolvidas no tempo para observar o pulso atrasado na outra extremidade do filme. Isso foi realizado com o filme sob um campo magnético estático e um dinâmico, com diferentes posições axiais dos campos. Foi feito inicialmente uma caracterização topológica das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Por fim, a caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX). Para a análise teórica propomos modelos que se baseiam nestes dados experimentais. Tais modelos consideram as características estruturais do filme e permitem ainda determinar os modos magnetostáticos em função dos parâmetros microestruturais e do experimento.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no segundo capítulo fazemos uma breve revisão da teoria para dar suporte ao trabalho desenvolvido aqui. No terceiro capítulo expomos de forma sucinta as técnicas de caracterização e de medidas utilizadas. Já no quarto capítulo expomos os resultados experimentais e os gerados por nossos modelos. E por fim, no capítulo cinco apresentamos nossas conclusões e perspectivas.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

As baterias são dispositivos que armazenam energia química para geração de energia elétrica. Resumidamente, são dois eletrodos imersos em um eletrólito que permite a passagem dos íons carregados entre os eletrodos. A corrente elétrica é gerada a partir dessa passagem dos íons carregados produzidos por meio de uma reação química do eletrodo para o outro eletrodo.

Neste capítulo iremos descrever em detalhes os conceitos fundamentais das técnicas e fenômenos relacionados a análise da vida útil das baterias, com ênfase a aplicação de campos magnéticos.

#### 2.1 O PRINCÍPIO DAS BATERIAS

As baterias são dispositivos eletroquímicos que convertem energia química em energia elétrica por meio de reações redox. Cada célula de uma bateria é composta por três componentes principais: o ânodo, o cátodo e o eletrólito. As baterias podem ser classificadas como primárias ou secundárias. Nas primárias, conhecidas também como descartáveis, após os reagentes serem totalmente consumidos, elas são descartadas. Enquanto nas secundárias, também chamadas de recarregáveis, sua capacidade energética pode ser restabelecida mediante reversão da reação química ocorrida durante a descarga.

Durante a descarga, Figura 3b, o ânodo sofre oxidação, liberando os elétrons que são transferidos do ânodo para o cátodo através de um circuito externo, enquanto os íons se movem simultaneamente através do eletrólito para manter a neutralidade da carga (45). Esse fluxo de elétrons fornece energia elétrica aos dispositivos. O núcleo desses processos são as reações de redução e oxidação (Redox) que ocorrem nos eletrodos (46).



Figura 3 – Mecanismo de funcionamento de baterias. (a) carga. (b) descarga.



A química e as reações específicas podem variar significativamente dependendo do tipo de bateria. Por exemplo, baterias de íons de lítio (LIBs, do inglês Li-ion batteries) envolvem a intercalação de íons de lítio nos materiais do eletrodo (45), enquanto baterias aquosas de íons de zinco (ZIBs, do inglês aqueous zinc-ion batteries) podem envolver vários mecanismos, como química de inserção, co-inserção de íons duplos e coordenação reações (47).

Por exemplo, nas baterias de íons de lítio, o ânodo comum é feito de grafite, onde o lítio é intercalado. A reação de oxidação no ânodo pode ser representada por  $\text{LiC}_6 \longrightarrow \text{C}_6 +$  $\text{Li} + + e^-$  (48). O cátodo sofre redução, aceitando elétrons do circuito externo. Em baterias de íons de lítio, os materiais do cátodo variam, mas um exemplo comum é o LiCoO<sub>2</sub>. A reação de redução pode ser representada por LiCoO<sub>2</sub> + Li+ +  $e^- \longrightarrow \text{Li}_2\text{CoO}_2$  (30). O eletrólito facilita a transferência de íons entre o ânodo e o cátodo, mas impede o fluxo de elétrons. Ele é frequentemente composto por sais de lítio dissolvidos em solventes orgânicos para baterias de íons de lítio. A Figura 4 ilustra esse processo.





Fonte: O Autor, 2024.

Os eletrodos positivos são geralmente feitos de materiais que são facilmente oxidados, como o lítio, o cobalto ou o níquel. Já os eletrodos negativos são geralmente feitos de materiais que são facilmente reduzidos, como o carbono, o manganês ou o ferro. Bateria Li-ion utiliza materiais como grafite para o ânodo e compostos de óxido de metal para o cátodo (49). Já a NiMH, utiliza ligas de hidreto metálico como ânodo e hidróxido de níquel como cátodo (50).

## 2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE DE VIDA ÚTIL DE BATERIAS

A análise da vida útil de baterias é um campo vital para o desenvolvimento de tecnologias de armazenamento de energia mais eficientes e duradouras. Diversas técnicas tradicionais são empregadas para avaliar a vida útil das baterias, incluindo métodos eletroquímicos, técnicas de ciclagem e avaliação de desempenho, além de métodos de caracterização física e química.

Os métodos eletroquímicos são amplamente utilizados para investigar o desempenho e a degradação das baterias ao longo do tempo. Entre esses métodos, a voltametria cíclica e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) são particularmente relevantes. A voltametria cíclica permite a análise dos processos redox e a identificação de reações colaterais que ocorrem durante a carga e descarga. Este método é valioso para determinar a reversibilidade das reações e a estabilidade dos materiais dos eletrodos (51). Já a EIE é uma técnica poderosa para avaliar a resistência interna da célula e a difusão de íons no eletrólito. Este método pode fornecer informações detalhadas sobre os mecanismos de degradação, como a formação de camadas interfaciais e a passivação dos eletrodos (52,53).

As técnicas de ciclagem e avaliação de desempenho são fundamentais para testar a durabilidade das baterias sob condições de uso real. Ciclos repetidos de carga e descarga são aplicados para simular o uso diário das baterias, e a capacidade de retenção de carga é monitorada ao longo do tempo.

Em Perone (54), foi apresentada uma abordagem inovadora para prever a vida útil da bateria com base em medições iniciais de ciclagem, atingindo uma precisão de aproximadamente 87% na classificação das baterias como "longa vida"ou "vida curta"com base em seu comportamento inicial de ciclo. Estudos de Muenzel (55) introduz uma metodologia para prever a vida útil de baterias de íons de lítio considerando parâmetros dinâmicos de ciclagem, o que pode mais que dobrar a vida útil da bateria se gerenciada estrategicamente. Li *et al.* (56) discutem o impacto de ciclos frequentes de carga/descarga e altas taxas de descarga na vida útil da bateria em sistemas de energia eólica, propondo um sistema híbrido de armazenamento de energia para mitigar esses efeitos. Liu *et al.*(57) destacam o uso de múltiplos indicadores de saúde para estimar a vida útil da bateria com alta precisão, considerando o envelhecimento induzido por ciclagem. Li *et al.* (58) revisam a importância de entender o comportamento de degradação e a previsão da vida útil de baterias de íons de lítio sob vários estresses de ciclagem. Matrins *et al.* (59) propõe um modelo de desgaste de bateria para gerenciamento de energia de microrrede que otimiza a ciclagem para prolongar a vida útil da bateria. Por último, Jenu *et al.*  (60) desenvolve um modelo geral de vida útil de ciclo para baterias de íons de lítio, mostrando que a profundidade de ciclagem e o estado médio de carga impactam significativamente a vida útil da bateria.

Ao comparar as abordagens para melhorar a vida útil da bateria, identifica-se diversos desafios. Enquanto alguns estudos se concentram no comportamento inicial das baterias para prever sua vida útil (54), outros enfatizam a importância do gerenciamento de fatores operacionais durante a ciclagem (55, 60). Por outro lado, é importante notar o impacto da ciclagem em diferentes tipos de baterias, como a curta vida útil das baterias flexíveis de zinco-ar (61) e a robustez das baterias de íons de lítio sob condições otimizadas de ciclagem (60).

Além disso, a avaliação da taxa de carga/descarga é crucial para entender como diferentes regimes de operação afetam a longevidade da bateria. Por exemplo, taxas de carga mais elevadas podem acelerar a formação de dendritos de lítio e aumentar a resistência interna, reduzindo assim a vida útil da bateria (62). O estudo de Zhu *et al.* (63) apresenta um modelo inovador de processo Wiener para degradação de desempenho, o qual, combinado com a atualização bayesiana, fornece uma avaliação científica e precisa da confiabilidade de baterias de íon-lítio. Trabalho de Yang *et al.* (64) contribui para esta área analisando o comportamento das baterias em diferentes taxas de descarga e propondo uma versão dinâmica da lei de Peukert para tornar as capacidades em várias taxas de descarga comparáveis, auxiliando assim na avaliação do desempenho. Já Qu *et al.* (65), aborda o desafio de avaliar a degradação do desempenho em condições operacionais dinâmicas, propondo um modelo que estima a capacidade real da bateria usando um indicador de saúde e um modelo digital.

Os métodos de caracterização física e química proporcionam uma visão detalhada das mudanças estruturais e composicionais que ocorrem nos materiais dos eletrodos e no eletrólito durante a operação da bateria.

A difração de raios X (DRX) é empregada para analisar as mudanças na estrutura cristalina dos materiais do cátodo e do ânodo, revelando a desintegração estrutural que pode ocorrer após ciclos repetidos de carga e descarga (66). A difração de raios X é uma técnica analítica fundamental para investigar as mudanças estruturais em materiais para baterias durante ciclos eletroquímicos. Os estudos destacam a aplicação da DRX e suas variações, como a difração de raios X por dispersão de energia (EDXRD, do inglês energy dispersive X-ray diffraction) e a DRX in-operando, na caracterização de diferentes tipos de baterias, incluindo sistemas de íon-lítio e aquosos (67, 68). Essas técnicas permitem o monitoramento de transições de fase, alterações na estrutura cristalina e a correlação entre essas alterações e o desempenho eletroquímico das baterias (68,69).

Curiosamente, embora a DRX seja um método bem estabelecido, avanços ainda estão sendo feitos para aprimorar suas capacidades, como a construção de novas linhas de luz para EDXRX (67) e a integração de aprendizado de máquina para análise aprimorada de padrões de difração (70). Além disso, o impacto de processos mecânicos como moagem de alta energia no tamanho do cristalito e na deformação da rede de materiais para baterias pode ser estudado de forma eficaz usando a DRX, o que é crucial para otimizar o desempenho eletroquímico das baterias (71).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) são ferramentas essenciais na caracterização de materiais para baterias, identificando sobre a microestrutura, composição química e funcionalidade desses materiais (72,73). Técnicas como MEV e MET são utilizadas para observar a morfologia dos eletrodos e identificar a formação de dendritos ou fissuras (74). Essas técnicas são particularmente úteis para compreender a formação e evolução das interfaces de eletrólito sólido (IES) nas superfícies dos eletrodos, que são cruciais para o desempenho e longevidade das baterias (75). A MET in-situ tem sido empregada para observar processos dinâmicos e cinética de reação em baterias recarregáveis, melhorando a compreensão da química da IES e sua relação com a morfologia do eletrodo (76). Enquanto a MEV oferece imagens de alta resolução e caracterização química da nanoescala à microescala, a MET fornece uma visão mais detalhada, permitindo o estudo de materiais em escala atômica (73). Técnicas MET in-situ têm sido usadas para monitorar o comportamento de ânodos de lítio metálico e para investigar a eletroquímica de baterias totalmente sólidas em diferentes temperaturas (76,77). Além disso, a microscopia eletrônica de transmissão e varredura (STEM, do inglês scanning transmission electron miscrocopy) in situ tem sido aplicada para estudar a degradação dos eletrólitos, fornecendo um método direto para caracterizar as reações interfaciais eletrodo/eletrólito relevantes para a operação da bateria (78). A espectroscopia de energia dispersiva (EDS, do inglês energy-dispersive X-ray spectroscopy), acoplada com MEV, permite a análise composicional dos materiais, identificando a presença de contaminantes ou os mecanismos de degradação dos eletrodos de bateria (79, 80).

Técnicas como a espectroscopia de absorção de raios X (XAS, do inglês X-ray absorption spectroscopy), espectroscopia Raman, e a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS, do inglês x ray photoelectron spectroscopy) são amplamente utilizadas para estudar baterias. A XAS, por exemplo, é utilizada para investigar os estados de oxidação e a coordenação dos íons metálicos nos eletrodos das baterias (81). A espectroscopia de fotoelétrons de raios X tem sido uma técnica crucial para a análise de materiais, incluindo aqueles utilizados na tecnologia de baterias. A aplicação do XPS no estudo de baterias é particularmente relevante devido à sua capacidade de fornecer informações detalhadas do estado químico, o que é essencial para a compreensão da química da superfície e da estrutura eletrônica dos materiais da bateria (82–85). Curiosamente, apesar da necessidade de vácuo no XPS tradicional, os avanços levaram ao desenvolvimento do XPS eletroquímico in situ (EC-XPS, do inglês electrochemical X-ray photoelectron spectroscopy), que é altamente benéfico para aplicações reais, proporcionando análise temporal dos materiais da bateria em condições operacionais (86). Isto tem implicações significativas para o estudo de processos como carga e descarga em baterias, levando potencialmente a melhorias no desempenho e longevidade da bateria. Além disso, a resolução espacial aprimorada do XPS, permite a análise detalhada dos componentes, o que é vantajoso para investigar a heterogeneidade dos eletrodos da bateria (87).

Já a espectroscopia Raman é sensível aos modos vibracionais, que podem revelar a presença de compostos específicos como polissulfetos e enxofre elementar em superfícies de pirita (88).

A espectroscopia Raman fornece dados sobre os fenômenos da interface eletrodo/eletrólito e auxilia na compreensão do envelhecimento da bateria e da dinâmica das interfaces de eletrólitos sólidos (89). Adicionalmente, tem sido efetivamente aplicado para investigar os mecanismos de armazenamento de carga em materiais de eletrodos, conforme demonstrado pelo estudo de nanomateriais de Ni(HCO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, que revelou os processos de oxidação e transformações de fase responsáveis pela perda de capacidade durante a ciclagem (90).

Contraditoriamente, embora a espectroscopia Raman ofereça informações químicas detalhadas, sua eficácia pode ser comprometida pela presença de certos materiais na amostra. Por exemplo, o acúmulo de polihidroxialcanoatos em células bacterianas pode impedir o processo de identificação, no entanto, continua sendo um método de identificação viável sob condições específicas de crescimento (91). Além disso, a análise estrutural de materiais de carbono via espectroscopia Raman é essencial para a compreensão do seu papel no armazenamento de energia eletroquímica enfatizando a importância da técnica na orientação do desenvolvimento de materiais de eletrodos avançados (92). Suas aplicações vão desde o estudo dos mecanismos fundamentais de armazenamento de carga até a análise estrutural de materiais de eletrodos, essenciais para o projeto de sistemas de armazenamento de energia de alto desempenho (89, 90, 92). Apesar de algumas limitações, como a interferência de certos compostos intracelulares, é uma ferramenta valiosa no domínio da pesquisa de baterias (91).

### 2.2.1 Uso de campos magnéticos na análise de vida útil de baterias

A teoria clássica do eletromagnetismo, como descrita por Maxwell, fornece a base para entender como esses campos podem ser gerados e controlados (93). No contexto de baterias, os campos magnéticos oscilantes podem alterar a distribuição de carga, a difusão de íons e a formação de camadas interfaciais, o que pode impactar diretamente o desempenho e a vida útil da bateria (94–98).

A aplicação de campos magnéticos em baterias demonstrou influenciar positivamente seu desempenho. Estudos indicam que a imposição de um campo magnético pode melhorar o desempenho de carga e descarga, reduzir a resistência interna e aumentar a eficiência energética geral em vários tipos de baterias, incluindo íon-lítio e redox (99–101). É importante destacar que o efeito do campo magnético nas baterias é multifacetado, afetando propriedades físicas como a viscosidade e condutividade do eletrólito, bem como processos eletroquímicos como transferência de massa e cinética de eletrodo (97, 100).

Embora o consenso geral seja de que os campos magnéticos podem ser benéficos, os mecanismos e resultados específicos variam. Por exemplo, a teoria da força de Lorentz sugere que as forças magnéticas podem acelerar o movimento dos elétrons em materiais de bateria, levando a melhor capacidade e vida útil (102). Além disso, o efeito magnetohidrodinâmico (MHD) foi proposto como um método para suprimir o crescimento de dendritos de lítio em ânodos de metal de lítio, melhorando a segurança e a estabilidade do ciclo (96). No entanto, é importante observar que a eficácia dos campos magnéticos pode depender de fatores como a intensidade e duração do campo, bem como da química específica da bateria envolvida (99).

A aplicação de campos magnéticos oscilantes na tecnologia de baterias é uma área de pesquisa ativa, com estudos explorando os efeitos em vários aspectos do desempenho e características das baterias. Trabalho de Benders *et al.* (103) introduz uma nova técnica utilizando imagem por ressonância magnética inside-out (ioMRI, do inglês inside-out magnetic resonance imaging) para criar mapas espacialmente resolvidos de campos magnéticos oscilantes dentro de células de bateria, fornecendo um método não invasivo para estudar o comportamento da bateria sob a influência de correntes alternadas. Estudos de Wang e Lu (104) discutem a melhoria da eficiência energética e estabilidade de ciclo em baterias recarregáveis através da aplicação de campos externos, incluindo campos magnéticos. Já Cheng *et al.*(99), examinam o impacto da intensidade e duração do campo magnético na transferência de massa e nas reações eletroquímicas em baterias de fluxo redox, observando melhorias na densidade de corrente de pico e no desempenho de polarização. Shen, Xu e Tang (95) revisam a aplicação de campos magnéticos em baterias de lítio, destacando o potencial para melhorar o desempenho eletroquímico por meio de vários efeitos magnéticos (99, 103, 104).

Curiosamente, embora os estudos se concentrem em diferentes tipos de baterias e aspectos da aplicação do campo magnético, eles sugerem coletivamente que campos magnéticos oscilantes podem influenciar positivamente o desempenho da bateria. Por exemplo, Hassan (105) e Timel e Hore (106) discutem os efeitos de altos campos magnéticos oscilantes em propriedades físicas como viscosidade e condutividade térmica, que podem melhorar o fluxo do fluído e as taxas de transferência de calor, e no rendimento das reações químicas, respectivamente. Além disso, Wu *et al.* (107) exploram as propriedades magnéticas dinâmicas de nanoilhas de grafeno em um campo magnético oscilante, revelando comportamentos complexos como histerese de múltiplos loops sob certas condições.

Por outro lado, enquanto o foco de Benders *et al.*(103) está na aplicação de campos magnéticos oscilantes para análise de baterias, outros artigos discutem os efeitos desses campos em diferentes contextos. Por exemplo, Liu *et al.* (108) explora a influência de campos magnéticos oscilantes na condutividade térmica de ferrofluidos, o que poderia ter implicações para sistemas de gerenciamento térmico de baterias. No entanto, essa conexão não é explicitamente feita no artigo (108).

A interseção entre armazenamento de energia e efeitos magnéticos oscilantes é explorada em diversos estudos, destacando o potencial para aprimorar sistemas de armazenamento de energia e compreender a dinâmica das interações magnéticas. Estudos de Dempsey, Levinsen e Ulrich(109) discutem a energia armazenada nos campos magnético e elétrico próximos a um ponto de contato supercondutor, a qual é comparável à energia de acoplamento responsável pelo efeito Josephson em supercondutores fracamente acoplados. O estudo também examina as oscilações em uma frequência fundamental determinada pela energia armazenada e pelo múltiplo inteiro da carga do elétron e da constante de Planck ( $\omega = 2eV/hn$ ) (109). Contribuições de Schumacher, Riley e Finlayson (110) investigam o impacto de um campo magnético oscilante nas características da turbulência homogênea de um ferrofluido, revelando que o campo magnético pode aumentar a dissipação de energia ou injetar energia cinética no fluxo, dependendo das condições. Adicionalmente, Jafri *et al.* (111) simulam o comportamento dinâmico de vórtices magnéticos em um supercondutor exposto a um campo magnético oscilante, observando que a magnéticas de energia são influenciados pela frequência das oscilações magnéticas. Já Kim e Yun (112) apresentam um coletor de energia baseado em fluidos que gera energia elétrica através da eletrificação por contato de gotículas de ferrofluido em um campo magnético oscilante, sem a necessidade de vibração mecânica.

No entanto, embora esses artigos se concentrem em diferentes aspectos do armazenamento de energia e efeitos magnéticos, eles sugerem coletivamente que campos magnéticos oscilantes podem ter implicações significativas para sistemas de armazenamento de energia, seja influenciando diretamente o mecanismo de armazenamento de energia ou afetando a dinâmica dos componentes do sistema. Por exemplo, a capacidade de travar em fase as oscilações harmônicas submúltiplas com um sinal externo (109) ou de aprimorar o efeito de conversão fototérmica em materiais de armazenamento de energia (113) demonstra a versatilidade dos campos magnéticos em aplicações energéticas.

## 2.3 INTERAÇÃO MAGNÉTICA NA MATÉRIA

No magnetismo estuda-se os fenômenos físicos de natureza magnética tais como, os campos magnéticos, as propriedades magnéticas da matéria e as interações entre a matéria e os campos. Em alguns materiais, essa natureza magnética é inerente, enquanto em outros é possível produzi-la mediante magnetização.

Para se classificar um material quanto ao comportamento magnético, submete-o a um campo magnético externo e observa o seu comportamento sob efeito do campo. Dentre as diversas classificações possíveis, destacamos o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo, pois são as abordadas neste trabalho.

O diamagnetismo é caracterizado por uma pequena e negativa susceptibilidade magnética, independente da temperatura, ocasionada pela dominância do efeito blindagem gerado pelos movimentos dos elétrons em órbita nos átomos, enquanto submetido a um campo magnético. Em geral, todas as substâncias apresentam algum grau de diamagnetismo. Na Figura 5 é ilustrada essa relação.

O paramagnetismo ocorre quando os dipolos magnéticos dos átomos ou moléculas se alinham na direção de um campo magnético aplicado, apresentando uma pequena susceptibilidade magnética positiva. Este efeito desaparece quando o campo magnético é removido. A Figura 6 mostra o comportamento dessa classe.

Diferentemente no diamagnetismo e no paramagnetismo, nos materiais ferromagnéticos a magnetização permanece mesmo após a remoção do campo magnético aplicado. Nesses materiais, os dipolos magnéticos desemparelhados se alinham facilmente com um campo magnético

Figura 5 – Disposição dos momentos magnéticos nos materiais diamagnéticos com e sem campo magnético externo.





Figura 6 – Disposição dos momentos magnéticos nos materiais paramagnéticos com e sem campo magnético externo.



Fonte: O Autor, 2024.

externo, permitindo alcançar magnetizações elevadas mesmo em campos fracos, conforme ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Disposição dos domínios magnéticos nos materiais ferromagnéticos com e sem campo magnético externo.



Fonte: O Autor, 2024.

Por outro lado, existem materiais que os dipolos magnéticos dos átomos se alinham em sentidos opostos na presença de um campo magnético, ocasionando em uma magnetização global nula. Esses materiais são classificados como antiferromagnéticos, o comportamento desses materiais é apresentado na Figura 8.

Por fim, temos o ferrimagnetismo. Em alguns materiais cerâmicos, diferentes íons possuem momentos magnéticos de magnitudes distintas entre si. Quando esses momentos magnéticos se alinham de forma antiparalela devido a um campo magnético externo, eles geram um campo magnético resultante não nulo, a Figura 9 ilustra esse comportamento.

Em todas as classificações acima, a temperatura do material é fundamental, pois cada

Figura 8 – Disposição dos domínios magnéticos nos materiais antiferromagnéticos com e sem campo magnético externo.



Fonte: O Autor, 2024.

Figura 9 – Disposição dos domínios magnéticos nos materiais ferrimagnéticos com e sem campo magnético externo.



Fonte: O Autor, 2024.

classe possui características condicionadas a temperatura. Por exemplo, nos materiais paramagnéticos, o inverso da susceptibilidade magnética varia linearmente com a temperatura, conforme a chamada lei de Curie. Já nos ferromagnéticos, acima da temperatura denominada de Curie  $(T_C)$ , o material passa a ter comportamento paramagnético. Enquanto nos antiferromagnéticos, acima da temperatura de ordenamento, chamada de temperatura de Néel  $(T_N)$ , o inverso da suscetibilidade segue uma dependência linear, obedecendo a lei de Curie-Weiss.

#### 2.3.1 Domínios magnéticos

Os átomos de um material se organizam em domínios magnéticos, com a finalidade de minimizar a energia magnética. Um domínio magnético é uma região em que os spins dos elétrons estão alinhados coerentemente, produzindo um campo magnético local. Quando esses domínios estão orientados aleatoriamente, de modo que seus campos magnéticos locais se cancelam mutuamente, o material se apresenta desmagnetizado.

Por outro lado, quando um campo magnético externo é aplicado, os domínios magnéticos se realinham e alteram o seu volume, elevando a magnetização do material até atingir a saturação magnética, que significa que todos os domínios estão orientados na mesma direção.

Por exemplo, consideremos um material ferromagnético submetido a um campo magnético H e a Figura 10, que ilustra o comportamento de um material ferromagnético quando variamos o campo magnético aplicado. Essa curva denominamos de ciclo de histerese.

Inicialmente, o material ferromagnético com temperatura abaixo da temperatura de Curie, é desmagnetizado. No entanto, ao tentar reduzir o campo magnético aplicado a zero, a curva de magnetização original Oa não é seguida, pois permanece uma densidade de fluxo magnético residual, conhecida como indução remanescente,  $B_r$ , ilustrada pelo ponto c. Esse estado remanescente indica que o material mantém características de ímã permanente.

Para reduzir a indução magnética a zero, é necessário aplicar um campo inverso de magnitude  $H_C$ , denominado campo coercivo, representado pela abscissa do ponto d. Se o campo magnético negativo for aumentado além desse ponto, o material eventualmente atinge novamente a indução de saturação, agora no ponto e. Removendo-se o campo inverso, a indução magnética retorna ao valor de indução remanescente no ponto f.

Em seguida, um campo magnético é aplicado à amostra, ilustrado pelo caminho fga, realizando uma magnetização magnética e fechando um ciclo de histerese. À medida que o campo magnético aplicado aumenta a partir de zero, a indução magnética, B, aumenta até atingir a indução de saturação,  $B_s$ . Fisicamente, isso significa que todos os domínios magnéticos estão alinhados na mesma direção, atingindo o nível máximo de magnetização que o material pode suportar.

Ao aplicar campos magnéticos alternados de magnitudes iguais e opostas, o ciclo *acdef ga* se repete. Este ciclo de histerese mede a energia dissipada ou o trabalho realizado durante a magnetização e desmagnetização do material (114).

A energia de permuta desempenha um papel fundamental na compreensão das características específicas de cada material magnético. A estrutura dos domínios em materiais ferromagnéticos é determinada por diferentes tipos de energia, sendo que a configuração mais estável é aquela em que a energia potencial total do material é minimizada.

A energia de permuta é uma das componentes principais e está associada ao acoplamento dos dipolos magnéticos individuais dentro de um mesmo domínio magnético (115–117). Esta energia pode assumir valores positivos ou negativos, dependendo da natureza da interação entre os dipolos. Além disso, a energia magnetostática, que se refere à energia potencial magnética gerada por um campo magnético externo que circunda o material ferromagnético, também desempenha um papel significativo na determinação da estrutura dos domínios (115–117).

Outro fator relevante é a energia de anisotropia magnetocristalina, que é a energia necessária para a rotação dos domínios durante a magnetização de um material ferromagnético (118, 119). Esta energia depende da orientação cristalina do material e influencia diretamente o Figura 10 – Ciclo de histerese da indução magnética em função do campo magnético de um material ferromagnético. A curva *Oa* representa a relação inicial entre *B* e *H* durante a magnetização de uma amostra desmagnetizada.



Fonte: O Autor, 2024.

comportamento magnético do mesmo. A energia das fronteiras de domínio também é crucial, pois está associada à desordem dos momentos dipolares na região de fronteira entre domínios magnéticos adjacentes, contribuindo para a configuração global dos domínios (119, 120).

Por fim, a energia de magnetostricção, resultante das tensões mecânicas induzidas pela magnetostricção uma mudança nas dimensões de um material ferromagnético na direção da magnetização devido à aplicação de um campo magnético também influencia a estrutura dos domínios. Todas essas energias combinadas determinam a configuração dos domínios em materiais ferromagnéticos, sendo que a estrutura mais estável é aquela que minimiza a energia total do sistema (114).

#### 2.3.2 Perdas magnéticas

Perdas magnéticas em máquinas e componentes elétricos são uma preocupação significativa, compreendendo perdas por histerese e perdas por correntes parasitas. Perdas por correntes parasitas, em particular, podem ser substanciais e são influenciadas por vários fatores, como propriedades do material, geometria e condições operacionais (121–123).

As perdas por histerese ocorrem devido à necessidade de energia para a rotação dos domínios magnéticos durante os processos de magnetização e desmagnetização. Essas perdas representam a energia requerida para completar a reorientação dos domínios em cada ciclo

de corrente alternada aplicada ao material. A área fechada do ciclo de histerese, criada pela aplicação de corrente alternada, é diretamente proporcional à energia dissipada por ciclo e por unidade de volume do material magnético.

As estratégias para reduzir essas perdas incluem a escolha de materiais com uma curva de histerese estreita e a redução das dimensões dos circuitos magnéticos, minimizando as seções transversais e os comprimentos dos mesmos (124).

Conforme a lei de Faraday, forças eletromotrizes induzidas nos materiais geram correntes parasitas, conhecidas como correntes de Foucault, que circulam perpendicularmente às linhas de fluxo magnético. Essas correntes, também denominadas correntes parasitas, criam campos magnéticos que se opõem ao fluxo indutor, de acordo com a lei de Lenz.

As perdas por correntes de Foucault, podem ser significativas, levando ao aumento da temperatura dos materiais. Reduzir essas perdas envolve a laminação dos circuitos magnéticos em chapas de espessura reduzida, confinando as correntes parasitas a trajetórias de pequena seção transversal (124). As estratégias para reduzir as perdas por correntes de Foucault incluem o uso de materiais com alta resistividade, a escolha de chapas de espessura reduzida, laminação adequada, e a diminuição das dimensões dos circuitos magnéticos.

Existem vários métodos para estimar perdas de potência do núcleo, incluindo abordagens baseadas na equação de Steinmetz, separação de perdas, modelos de histerese matemáticoempíricos e processos de magnetização (125). Curiosamente, os métodos analíticos convencionais para análise de correntes parasitas geralmente requerem linearização de propriedades magnéticas não lineares, o que pode levar a imprecisões, especialmente perto da saturação magnética (126). Além disso, a interdependência entre histerese e perdas por correntes parasitas foi observada, com correntes parasitas afetando a distribuição de fluxo e histerese atuando como um amortecedor para correntes parasitas e perdas em excesso (127). Para mitigar perdas magnéticas, várias técnicas podem ser empregadas. Isso inclui o uso de compósitos magnéticos macios (SMCs, do inglês soft magnetic composites) que exibem alta permeabilidade e baixas perdas por correntes parasitas (122), implementando segmentação de ímã permanente em geradores (123) e utilizando estruturas laminadas em materiais magnetostritivos (128). Para previsão e análise precisas de perdas magnéticas, métodos mais sofisticados, como análise de elementos finitos, são frequentemente necessários, particularmente para geometrias complexas sem simetrias (125, 129).

## 2.4 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA

A ressonância ferromagnética (RFM) refere-se ao fenômeno de absorção de radiação eletromagnética por materiais ferromagnéticos. Ela foi observada pela primeira vez em 1911 por V. K. Arkadyev, e sua interpretação teórica foi realizada por Ya. G. Dorfman onze anos depois (130). Na década de 1940, E. K. Zavoiskii e J. H. E. Griffiths detectaram as linhas de ressonância para Níquel, Ferro e Cobalto (130), o que permitiu a C. Kittel (131,132) generalizar a teoria a partir dos trabalhos originais de Landau-Lifshitz (133).

Ao expor um material ferromagnético a um campo magnético externo, os momentos magnéticos do material tendem a precessionar em torno de sua posição de equilíbrio. Esse campo depende do campo estático e do campo oscilante externo aplicado no material, ou seja,  $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t)$ , sendo  $\mathbf{H}(t)$  o campo externo total,  $\mathbf{H}_0$  ao campo estático e  $\mathbf{h}(t)$  ao campo oscilante, com  $\mathbf{h}$  perpendicular a  $\mathbf{H}_0$ .

A precessão dos momentos magnéticos caracteriza as ondas de spin, que podem ser descritas em termos de modos de ressonância. Por exemplo, quando todos os spins possuem uma mesma fase, a excitação coletiva de spin em torno de sua posição de equilíbrio se apresenta no estado de menor energia. Esse estado é denominado de modo uniforme e em seu cálculo, a interação de exchange não é relevante, pois os spins estão alinhados paralelamente. A Figura 11 ilustra os dois possíveis modos de ressonância.





No entanto, ao analisar a magnetização de um material, geralmente, desconsideramos

a borda, devido a elevada complexidade envolvida dos comportamentos magnéticos nela, de modo que consideramos exclusivamente a precessão da magnetização local (parte interna do material), em torno de um campo magnético efetivo  $\mathbf{H}_{ef}$ .

A frequência do movimento de precessão é dada por  $\omega_0 = \gamma H_{ef}$ , conhecida como frequência de Larmor, onde  $\gamma = g\mu_B/\hbar \text{GHz/kOe}$  e g = 2 (fator de Landé), levando em consideração o efeito de interação spin-órbita. Para esse valor de g, temos  $\gamma = 2\pi \times 2,8\text{GHz/kOe}$ , o que situa a frequência de ressonância na faixa de micro-ondas para campos da ordem de kOe.

Já a dinâmica da magnetização **M** sob a influência de um campo  $\mathbf{H}(t) = \mathbf{H}_0 + \mathbf{h}(t)$  é descrita pela equação de movimento (ou equação do torque), que é dada por  $d\mathbf{M}/dt = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{ef}$ . Para induzir a precessão uniforme da magnetização, aplica-se um campo de micro-ondas, de modo que o campo efetivo  $\mathbf{H}_{ef}$  seja composto por  $\mathbf{H}_0$  (campo estático) e  $\mathbf{h}(t)$  (campo oscilante). O campo estático  $\mathbf{H}_0$  determina a posição de equilíbrio da magnetização **M**, enquanto  $\mathbf{h}(t)$ , aplicado perpendicularmente a  $\mathbf{H}_0$ , atua como uma perturbação harmônica de frequência  $\boldsymbol{\omega}$ .

Na prática experimental, o interesse principal é a potência *P* absorvida pelo filme magnético na ressonância, que é derivada da variação temporal da energia de Zeeman por unidade de volume,  $E(\mathbf{M}) = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}$ . Considerando apenas uma componente  $h_x$  para o campo de microondas, a potência pode ser expressa como  $P = \operatorname{Re}[-i\omega_0\chi_{xx}h^2]$ . Após a média temporal, a potência média é dada por  $\langle P \rangle = \omega_0 \chi_{xx}'' h^2 = \gamma H_0 \chi_{xx}'' h^2$ , onde  $\chi_{xx}''$  representa a parte imaginária da susceptibilidade, associada à absorção de energia na ressonância. Essa função é caracterizada por sua forma de linha, campo de ressonância e largura de linha, que são parâmetros essenciais para a análise de materiais ferromagnéticos na presença de campos externos.

## 2.5 EFEITO HALL DE SPIN

O ofeito hall de spin (SHE, do inglês spin hall effect), introduzido por Hirsch em 1999 (134), caracteriza-se pelo acúmulo de spins nos extremos de uma amostra quando percorrida por uma corrente elétrica, resultando numa magnetização oposta nas laterais do material. Sua origem nos metais não magnéticos, reside na interação spin-órbita (135), enquanto nos metais, é necessário que se apresentem impurezas ou defeitos, responsáveis pela geração dos potenciais que promovem o espalhamento anti-simétrico dos elétrons de condução conforme sua polarização de spin. Apesar da semelhança entre o SHE e o efeito hall convencional, o efeito hall de spin distingue-se por não exigir um campo magnético para ocorrer.

Por outro lado, uma corrente somente de spin fluindo por meio de um condutor não
magnético com interação spin-órbita gera uma corrente elétrica transversal à primeira, ocasionando um acúmulo de carga nas extremidades do condutor transversal à corrente de spin (136). Esse fenômeno é conhecido como efeito hall de spin inverso (ISHE, do inglês inverse spin hall effect).

Esses efeitos hall de spin produzem o acoplamento entre as correntes de carga e a dinâmica de spin em sistemas magnéticos e são discutidos considerando os mecanismos de sidejump e de espalhamento skew scattering (137–140). Além disso, é possível estabelecer relações entre as correntes de spin e de carga elétrica, tanto no SHE quanto no ISHE, mediante formulações dadas por Takahashi e Maekawa (141). Essas formulações consideram os efeitos do espalhamento spin-órbita no transporte de carga e de spin em metais não magnéticos. A Figura 12 ilustra o SHE e ISHE.

Figura 12 – (a) Efeito Hall de spin e (b) Efeito Hall de spin inverso.





Existem diversas formas de explorar os efeitos Hall de spin (134, 142). Por exemplo, nos materiais não magnéticos a polarização de spin induzida por corrente através da interação spin-órbita (134, 142–150) representa uma aplicação potencial de torque de transferência de spin (150–153).

Um outro exemplo, é em filmes finos. Na superfície de filmes finos de antiferromagnetos como IrMn<sub>3</sub>, os spins não alinhados podem induzir simetria do antiferromagneto em um material adjacente (146). A intensidade dessa interação do IrMn<sub>3</sub> com um outro material depende da excitação na superfície. Essas interações influenciam o comportamento do efeito Hall de spin não magnético (NMSHE, do inglês non-magnetic spin hall effect) (134,142–144,149) e o efeito hall de spin magnético (MSHE, do inglês magnetic spin hall effect) (145–148). Em particular, o MSHE se origina de uma contraparte reativa da resposta de spin dissipativa (146–148). Porém, a ordem magnética nas interfaces, antiferromagneto/ferromagneto não colinear e antiferromagneto/paramagneto não colinear depende da simetria do material e, consequentemente, da direção dos spins.

## **3 TÉCNICAS E EXPERIMENTOS**

Neste capítulo descrevem-se as diversas técnicas e processos experimentais utilizados para caracterizar e definir parâmetros fundamentais para os nossos estudos teóricos. As técnicas descritas serviram para caracterização morfológica, estrutural, térmica e magnética das amostras. Nos processos experimentais se expõem sobre a síntese das amostras e os procedimentos para sua realização.

### 3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A microscopia eletrônica de varredura é uma das técnicas mais versáteis disponíveis para o exame e análise da microestrutura, morfologia e caracterização da composição química (154). A adaptação das bobinas de varredura ao Microscópio Eletrônico de Transmissão marcou um avanço significativo dessa tecnologia. Desde então, o MEV passou por melhorias expressivas, especialmente nas fontes de elétrons, na computação e na eletrônica associada.

O MEV é composto por cinco partes principais: a coluna óptico-eletrônica (que inclui o canhão de elétrons e o sistema de desmagnetização), a unidade de varredura, a câmara de amostra, o sistema detector e o sistema de exibição de imagens. O processo de operação começa com a geração do feixe de elétrons no canhão, onde os elétrons são acelerados e direcionados para a amostra. O feixe passa por uma série de lentes eletromagnéticas que desmagnetizam e focam os elétrons em um diâmetro reduzido, permitindo que o feixe atinja uma região específica da amostra com alta precisão. Os elétrons interagem com a superfície da amostra, gerando sinais que são coletados pelos detectores, resultando em imagens detalhadas da morfologia da amostra.

### 3.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O primeiro Microscópio Eletrônico de Transmissão foi desenvolvido em 1931 por Max Knoll e Ernst Ruska, marcando um grande avanço na microscopia ao superar a resolução dos microscópios ópticos da época (155). A MET opera sob princípios similares ao MEV, mas com uma diferença fundamental: no MET, o sinal coletado é composto pelos elétrons transmitidos através da amostra, em vez dos refletidos.

Para que a amostra seja adequada para análise no MET, ela precisa ser extremamente fina, com espessura geralmente inferior a 100 nm, de modo a permitir a passagem dos elétrons com o mínimo de colisões. As interações entre o feixe de elétrons e a amostra podem ser elásticas ou inelásticas, gerando padrões de difração que revelam a estrutura cristalina do material. No topo do equipamento, um canhão de elétrons acelera os elétrons a altas voltagens (entre 80 e 400 kV, dependendo do tipo de análise). Após passar por um sistema de lentes condensadoras e uma abertura, o feixe é focado na amostra, onde as lentes objetivas capturam o plano de difração ou a imagem da amostra. Uma tela de fósforo no final do sistema permite a visualização desses padrões ou imagens. O MET pode alcançar resoluções extremamente altas, especialmente em versões aprimoradas conhecidas como HRTEM (High Resolution Transmission Electron Microscopy), que podem alcançar resoluções de até 0,08 nm, graças ao uso de corretores de aberrações esféricas.

### 3.3 MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE

Desenvolvido por Simon Foner em 1955, o magnetômetro de amostra vibrante (MAV), é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização magnética de materiais (156). O MAV funciona submetendo uma amostra previamente magnetizada a uma vibração mecânica com amplitude constante em relação às bobinas captadoras. À medida que a amostra vibra, a variação da magnetização provoca mudanças no fluxo magnético nas bobinas, gerando uma voltagem alternada proporcional à magnetização da amostra. Esse sinal é amplificado e analisado para determinar as propriedades magnéticas.

O MAV é composto por um eletromagneto ou uma bobina supercondutora que gera o campo magnético, um transdutor eletromecânico que vibra a amostra, bobinas captadoras que detectam a voltagem gerada e um amplificador "lock-in"que recupera o sinal. A amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida e se move próximo às bobinas captadoras. O campo magnético pode ser aplicado em duas configurações: perpendicular ou transversalmente ao movimento da amostra, dependendo da configuração do sistema. Esta técnica é essencial para a obtenção de curvas de histerese, permitindo a determinação de parâmetros como coercividade e remanência, que são cruciais para a caracterização de materiais magnéticos.

### 3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A difração de raios-X é uma técnica essencial para a análise da estrutura cristalina dos materiais, baseando-se no fato de que os comprimentos de onda dos raios X são comparáveis às distâncias interatômicas em cristais, aproximadamente 0,2 nm (157). Quando um feixe de raios X incide sobre um cristal, ocorre a difração, devido à interferência das ondas espalhadas pelos

átomos. Esse fenômeno é descrito pela Lei de Bragg, dada por  $n\lambda = 2d \sin \theta$ , onde *n* é a ordem de reflexão,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios X, *d* é a distância entre os planos cristalinos e  $\theta$  é o ângulo de incidência (114). A Lei de Bragg determina as condições para a interferência construtiva, resultando em feixes difratados de alta intensidade.

O difratômetro de raios-X, equipamento utilizado para determinar os ângulos de difração, é composto por uma fonte de raios X, um porta-amostra e um detector. Esses componentes são dispostos de forma a girarem coplanarmente em torno de um eixo comum, garantindo que os ângulos de incidência e reflexão sejam iguais. Durante a rotação da amostra, o detector se move em sincronia, captando os feixes difratados. A difração de raios-X é, portanto, uma ferramenta crucial na caracterização de materiais cristalinos, fornecendo informações detalhadas sobre a disposição atômica e a qualidade estrutural dos cristais.

## 3.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL

A calorimetria exploratória diferencial (DSC, do inglês differential scanning calorimetry) é uma técnica de análise térmica amplamente empregada para estudar as propriedades térmicas de materiais, como fusão, cristalização e transições de fase (158). A DSC mede o fluxo de calor associado a essas transições em função da temperatura, fornecendo tanto dados qualitativos quanto quantitativos sobre as propriedades físicas e energéticas das substâncias (159).

A técnica é particularmente valiosa pela sua capacidade de análise em uma ampla gama de materiais e processos. Por exemplo, em estudos de isolamento de polietileno, a DSC pode ser usada para detectar mudanças cristalinas, embora em alguns casos sua sensibilidade seja inferior a técnicas como a análise térmica óptica (TOA, do inglês thermal optical analysis) (160). Além disso, a DSC possui uma faixa dinâmica que permite a análise de materiais que passam por transições a diferentes taxas (161).

O DSC foi empregado para analisar as propriedades térmicas e transições de fase de ligas com memória de forma de Cu-Al-Fe, que exibem comportamento ferromagnético em altas temperaturas (162). Essa técnica ajudou a caracterizar o efeito de memória de forma e as transformações de fase nessas ligas, que têm potencial para aplicações acima de 200 °C. No estudo de nanopartículas magnéticas, o DSC foi utilizado para examinar o comportamento térmico e as transições de fase (163). Isso forneceu insights sobre as propriedades superparamagnéticas das nanopartículas, que são cruciais para suas diversas aplicações biomédicas e ambientais.

Entretanto, a DSC apresenta limitações, como a dificuldade de separar eventos térmicos sobrepostos, comuns na maioria dos produtos comerciais atuais, compostos de diferentes mate-

riais, já que a faixa de temperatura para transições nos diferentes materiais frequentemente se sobrepõe, desafio, por exemplo, observado na análise de alimentos (164). Mesmo assim, a DSC permanece uma ferramenta versátil e amplamente utilizada, com aplicações que vão desde o desenvolvimento de medicamentos até o estudo de laticínios e lipídios em membranas biológicas (165).

# 3.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

A análise termogravimétrica (TGA, do inglês thermogravimetric analysis) é uma técnica utilizada para avaliar a estabilidade térmica e a composição de materiais, monitorando mudanças de massa enquanto a amostra é submetida a um regime de temperatura controlada (166). A TGA é aplicada em diversos campos, como por exemplo na análise de polímeros (167).

Embora seja eficaz na avaliação da degradação térmica, a TGA tem limitações, como a incapacidade de detectar eventos de degradação que não envolvem perda de massa, o que pode ser crucial para a compreensão completa das propriedades do material (168). A integração da TGA com outras técnicas analíticas, como espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR, do inglês fourier transform infrared detection), espectrometria de massa (EM) e DSC, aumenta a resolução analítica, proporcionando uma visão mais abrangente dos mecanismos de decomposição e dos gases liberados durante a análise (169). Assim, a TGA é uma ferramenta indispensável na caracterização de materiais, especialmente na pesquisa e desenvolvimento de novos polímeros, cerâmicas e ligas metálicas.

#### 3.7 SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI

Para a síntese de nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI, usamos nanopartículas esféricas comerciais de óxido de ferro da Sigma Aldrich e o seguinte procedimento: (i) 0,1 g de nanopartículas foram colocadas em um tubo de ensaio e misturadas com 6 mL de solução de sulfato de anilina (0,5 mol/L de anilina e 1,0 mol/L de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). (ii) A solução resultante foi colocada em um agitador magnético QUIMIS modelo Q261M com aquecedor de temperatura a 1.500 rpm por 3,5 h, ao mesmo tempo sob luz ultravioleta (UV) de uma lâmpada Cole-Parmer 97620-42, que emite radiação UV pura com comprimento de onda de 365 nm e potência de 400 W. Usamos um dimmer para controlar a intensidade da radiação UV da lâmpada, ajustando a potência em 360 W. Fixamos as temperaturas do agitador magnético em 310 K, 330 K e 350 K. Realizamos o processo em um ambiente fechado, onde usamos dois controladores de temperatura, um do modelo 9700 da Scientific Instruments e outro com um termopar diferencial para garantir o controle preciso da temperatura. Uma amostra foi retirada do ambiente de preparação a cada 30 minutos durante a síntese. (iii) As nanoestruturas foram centrifugadas e lavadas várias vezes com água destilada e acetonitrila até que a solução sobrenadante se tornasse transparente. Em seguida, as nanoestruturas foram secas em um forno a temperaturas de 310 K, 330 K e 350 K, conforme o item ii). Todo o processo é controlado por meio de uma interface gráfica usando um programa Python. A Figura 13 mostra a configuração experimental usada na síntese das amostras.





Fonte: O Autor, 2024

### 3.8 MEDIÇÕES DE MAGNETORESISTÊNCIA

A detecção do estado magnético da superfície em antiferromagnetos (AFMs) é uma estratégia eficaz para investigar as interfaces antiferromagnéticas (170–172). Em particular, a distribuição espacial dos spins superficiais em antiferromagnetos não-colineares tem implicações significativas, já que essa distribuição difere substancialmente da observada em antiferromagnetos colineares (151–153). Além disso, a dinâmica diferenciada entre ferromagnetos (ou paramagnetos) e antiferromagnetos sob corrente polarizada por spin é um ponto crucial (145, 148, 173), uma vez que o valor da corrente crítica necessária para alcançar a estabilidade em um estado estacionário é tipicamente maior em antiferromagnetos (145, 146, 170, 173).

Nesta seção do trabalho, relatamos a observação experimental de sinais oscilantes na magnetorresistência das bicamadas Py/IrMn<sub>3</sub> e Pt/IrMn<sub>3</sub>. As oscilações nas bicamadas Py/IrMn<sub>3</sub> são intensas e evidentes, enquanto as das bicamadas Pt/IrMn<sub>3</sub> são amortecidas. A Figura 14 mostra um esquema das três configurações cristalográficas das medições de magnetorresistência MR =  $[(R(H)-R(H=0))/R(H=0)] \times 100\%$  realizadas em função do campo magnético (H).

A direção cristalográfica está em destaque porque é uma forma de manipular a intensidade do efeito observado. Na Figura 14 os contatos dos fios de ouro nas amostras foram produ-



Figura 14 – Configurações cristalográficas das medições de magnetorresistência

zidos pela técnica wire boner e considerando as direções cristalográficas. A distância entre os fios externos é de 8 mm, entre os internos é de 4 mm e entre eles 2 mm.

Todos os filmes de IrMn<sub>3</sub> foram cultivados epitaxialmente em sistema de pulverização catódica magnetron com base pressão de  $\sim 1 \ge 10^{-7}$  torr com argônio de 3 mtorr e temperatura de 840 K no substrato de (100)MgO. As camadas Py e Pt foram depositadas a uma temperatura de 470 K.

# 3.9 MAGNETOMETRIA DE EFEITOS MAGNÉTICOS OSCILANTES

## 3.9.1 Equipamentos utilizados

Para realização dos experimentos foram utilizados diversos equipamentos, descritos a seguir:

- Gerador de Funções: Para a geração de sinais elétricos foi utilizado o modelo Agilent 33500B (174), com tecnologia Trueform. Este gerador oferece alta resolução e precisão, com capacidade de variação da amplitude de 1 mVpp a 10 Vpp e frequência de até 30 MHz. É ideal para testes em dispositivos eletrônicos devido à sua versatilidade em gerar diferentes formas de onda (senoidal, triangular, quadrada) e à sua conectividade via USB, LAN e GPIB.
- Fonte de Tensão Regulável: Para geração da tensão nos eletroímãs, foi escolhida a fonte linear Tenma 72-2685 (175), devido a sua confiabilidade e versatilidade. Ela fornece tensão de 0 a 30 V e corrente de 0 a 3 A, além de vir equipada com display digital e proteção contra sobrecorrente, que garantem o controle necessário para os experimentos.
- Osciloscópio: Para a leitura dos sinais, foi utilizado um osciloscópio, modelo digital Tektronix TBS1102B (176), com capacidade de trabalho em frequências de até 100 MHz e taxa de amostragem de 2 GS/s. Esse equipamento foi crucial para a análise detalhada de sinais elétricos, permitindo medições automáticas e armazenamento dos dados.

Fonte: O Autor, 2024

- Gaussímetro: Para a medição precisa da intensidade do campo magnético, foi escolhido um gaussímetro, modelo F. W. Bell 5170 (177). Esse equipamento foi essencial para a calibração do sistema de bobinas de Helmholtz. Com uma faixa de medição de 1 G a 20 kG e precisão de 2%, o gaussímetro assegurou a conformidade dos campos magnéticos gerados.
- Bobinas de Helmholtz: Para geração dos campos magnéticos uniformes de até 120 Oe, foi empregado um par de bobinas, feito de tarugo de nylon. Com 210 espiras e raio de 5,9 cm, as bobinas foram calibradas para suportar uma corrente de até 3,6 A, utilizando fio AWG 16, garantindo a estabilidade dos campos gerados durante os experimentos.

## 3.9.2 Simulação

Realizamos simulações de ondas eletromagnéticas pulsadas utilizando a função de Heaviside para melhorar a precisão na descrição dos pulsos. O programa utilizado para essas simulações está descrito no Apêndice A. Além disso, utilizamos a equação de Damon-Eshbach (178) para simular os modos magnetostáticos permitidos em nossas amostras, com base nos parâmetros obtidos durante a caracterização. Os programas para simulação dos modos de superfície e de volume também foram desenvolvidos em Python e podem ser encontrados no Apêndice B. O objetivo dessas análises foi determinar as curvas de dispersão para os dois tipos de modos (superfície e volume) presentes em nossas amostras.

#### 3.9.3 Experimento

Todos os experimentos foram conduzidos à temperatura ambiente, utilizando um filme BFO magnetizado até a saturação por um campo magnético estático uniforme ( $H_0$ ). Esse campo foi aplicado no plano do filme, transversalmente ao comprimento da tira, permitindo a propagação de ondas de spin magnetostáticas de superfície (SMSWs, do inglês surface magnetostatic spin waves).

Duas antenas de fio fino de cobre foram posicionadas próximas às extremidades da tira, uma para excitação e outra para detecção dos pacotes de onda de spin. Pulsos com largura de 5, 10 e  $15\mu$ s, com uma potência de entrada de 10 mW, foram aplicados para excitar os pacotes de onda, que então se propagaram ao longo do filme BFO. A detecção do pulso foi feita pela antena receptora, com um atraso de tempo que variou de acordo com a intensidade do campo magnético  $H_0$ . O esquema experimental está ilustrado na Figura 15, onde a (a) apresenta a configuração inicial, e (b) e (c) detalham outras etapas do experimento.

Na Figura 15(a), a propagação das ondas pulsadas ocorreu perpendicularmente aos campos magnéticos oscilantes e estáticos. Na Figura 15(b), a propagação ocorreu paralelamente aos campos oscilantes e perpendicularmente aos campos magnéticos estáticos. Por fim, na Figura 15(c), a propagação das ondas pulsadas seguiu a direção dos campos magnéticos estáticos e perpendicularmente aos campos oscilantes.

Figura 15 – Esquema da estrutura de amostra e do aparelho usado para o experimento



Fonte: O Autor, 2024

### **4 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 4.1 AMOSTRAS DE Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI

#### 4.1.1 Caracterização estrutural

Os espectros de DRX com seus refinamentos de Rietveld correspondentes para amostras puras de  $Fe_3O_4/PANI$  e para as sintetizadas nas temperaturas de 310 K, 330 K e 350 K, com diversos tempos de síntese, são mostrados nas Figuras 16. As intensidades dos picos de DRX mostraram que as amostras policristalinas, puras e sintetizadas, apresentam boa cristalinidade para todas temperaturas e duração de síntese analisados.

Figura 16 – (a) Difração de raios X para amostras puras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e PANI. (b), (c) e (d) Difração de raios X para amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI sintetizadas sob radiação UV para os diferentes tempos t e temperaturas de síntese utilizadas 310 K (b), 330 K (c) e 350 K (d).



A Tabela 1 mostra o diâmetro médio das amostras sintetizadas em todas as temperaturas nas quais foram obtidas, para diversas duração de síntese. Observa-se que os valores dos diâmetros, independente da temperatura e do tempo de síntese, mantiveram-se estáveis, isto é, com baixas alterações, com destaque para temperatura e 330K.

A Figura 17(a), apresenta o resultado da microscopia eletrônica de transmissão de uma nanopartícula cristalina de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, enquanto a Figura 17(b) apresenta o resultado da microsco-

Tabela 1 – Tamanho médio de cristalito estimado por difração de raios X para nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI com diferentes tempos de síntese e temperaturas de síntese de 310 K, 330 K e 350 K.

Tempo de síntese (min.)	310K	330K	350K
0	44±1.2	44±1.2	44±1.2
30	44±1.0	44±1.2	44±1.1
60	43±1.6	44±1.2	43±1.3
90	42±1.4	44±1.1	42±1.2
120	41±1.7	43±1.4	41±1.6
150	40±1.1	43±1.3	40±1.4
180	39±1.3	42±1.6	39±1.7
Fonte: O autor, 2024			

Figura 17 – (a) Micrografia de uma nanopartícula cristalina de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> obtida com um microscópio eletrônico de transmissão. (b) Aglomerados de nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI obtidos com um microscópio eletrônico de varredura. As nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI foram sintetizadas sob radiação UV a uma temperatura de 330 K e um tempo de síntese de t = 60 min.



Fonte: O autor, 2024

pia eletrônica de varredura da Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI. Observa-se que a imagem das nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI obtidas via MEV indicam a inserção de nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> na PANI.

#### 4.1.2 Análise térmica

As subfiguras (a), (b) e (c) da Figura 18 apresentam os termogramas das nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI sintetizadas sob radiação UV em diferentes temperaturas 310 K, 330 K e 350 K, respectivamente. Os termogramas mostram um padrão consistente de perda de massa ao longo do aquecimento, o que reflete as mudanças físicas e químicas nas amostras.

A primeira fase da perda de peso, observada entre 323 K e 373 K, é atribuída à evaporação de água residual presente no material, um comportamento comumente relatado na literatura, por exemplo em (179–181). Esta perda inicial de massa é crucial para a estabilidade do material, pois a remoção da água é um passo importante para evitar alterações indesejadas nas propriedades físicas e químicas da amostra durante o uso ou armazenamento.

A segunda fase de perda de peso, que ocorre entre as temperaturas 373 K e 573 K, é causada pela eliminação de compostos voláteis ligados principalmente à cadeia polimérica da PANI (180, 181). Essa etapa indica a fragilidade térmica do polímero quando submetido a temperaturas mais elevadas. A estabilidade da PANI nesse intervalo é fundamental para sua aplicação em ambientes onde temperaturas elevadas possam ser encontradas.

Por fim, a perda de peso entre 573 K e 770 K está associada à degradação térmica da PANI (179–181). Esse comportamento reflete a decomposição das cadeias poliméricas, um processo que define o limite superior de temperatura para a estabilidade da PANI em aplicações práticas. Ademais, o aumento na quantidade de polímero cobrindo o material magnético com o aumento do tempo de síntese pode indicar uma maior eficiência na incorporação de PANI, que por sua vez, pode influenciar diretamente as propriedades magnéticas e térmicas das nanoestruturas.

Figura 18 – Termogramas para as amostras de nanoestruturas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI sintetizadas sob radiação UV nas temperaturas de 310 K (a), 330 K (b) e 350 K (c).



Complementando a análise térmica, as subfiguras (a), (b) e (c) da Figura 19 mostram os resultados da calorimetria diferencial de varredura para as mesmas nanoestruturas de  $Fe_3O_4$ /PANI. Nessa análise, nota-se que as amostras sintetizadas com tempos de síntese inferiores a 90 minutos não apresentam transformações endotérmicas significativas, sugerindo uma baixa quantidade de material volátil ou de água adsorvida.

À medida que o tempo de síntese aumenta para entre 90 e 180 minutos, dois picos endotérmicos tornam-se evidentes.

O primeiro pico é associado à perda de água fisicamente adsorvida na superfície das nanoestruturas (179–181), o que confirma as observações feitas na análise TGA. Esse com-

portamento é particularmente importante, pois indica que, apesar da eliminação da água em temperaturas mais baixas, parte dela ainda pode estar presente em formas ligadas, apenas sendo liberada em temperaturas elevadas.

O segundo pico endotérmico observado na DSC corresponde à degradação térmica da polianilina, conforme já sugerido pelos termogramas TGA (179–181). Esse segundo evento endotérmico é de grande relevância, pois é um dado adicional sobre a estabilidade térmica da PANI e, consequentemente, sobre o comportamento do material em aplicações que envolvam ciclos térmicos ou temperaturas elevadas.





Em resumo, os resultados da análise térmica mostram que a estabilidade térmica das nanoestruturas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI é fortemente influenciada pelas condições de síntese, como a temperatura e o tempo de exposição à radiação UV. Essas variáveis afetam diretamente a quantidade de PANI incorporada nas nanoestruturas e a resistência à degradação térmica proveniente dessa inserção de PANI.

#### 4.1.3 Curvas de histerese

As subfiguras (a), (b) e (c) da Figura 20 apresentam os loops de histerese obtidos para as amostras de nanoestruturas de  $Fe_3O_4$ /PANI sintetizadas sob radiação UV nas temperaturas de 310 K, 330 K e 350 K, respectivamente. Esses resultados são consistentes e de alta qualidade, quando comparados com os estudos realizados em (182, 183).

A análise das curvas de histerese revela a estabilidade térmica das propriedades magnéticas nas diferentes temperaturas de síntese. A pequena variação na coercitividade e remanência entre as diferentes temperaturas sugere que a estrutura magnética das amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PANI é relativamente insensível a mudanças no processo de síntese, o que é um indicativo positivo para aplicações que exigem uniformidade no comportamento magnético.





As medições indicam que as coercitividades das amostras encontram-se na faixa de  $160 \pm 20$  Oe, enquanto as remanências estão em torno de  $15 \pm 3$  emu/g. Esses valores são característicos de materiais magnéticos como o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, sugerindo que o processo de síntese adotado preservou adequadamente as propriedades magnéticas desejadas nas nanoestruturas.

Além disso, a consistência nos valores de coercitividade e remanência demonstra que o recobrimento de PANI nas partículas de  $Fe_3O_4$  não comprometeu as características magnéticas do material base. Isso é crucial, pois a PANI pode atuar como uma matriz condutora, proporcionando ao material híbrido propriedades combinadas de magnetismo e condução elétrica, o que é desejável em diversas aplicações tecnológicas.

Portanto, os resultados obtidos indicam que as nanoestruturas de  $Fe_3O_4$ /PANI mantêm um bom desempenho magnético, independentemente da temperatura de síntese dentro da faixa estudada. Esse comportamento reforça a viabilidade dessas nanoestruturas para uso em dispositivos que exigem materiais com propriedades magnéticas controladas e estáveis.

#### 4.2 AMOSTRAS DE Py/IrMn<sub>3</sub> E Pt/IrMn<sub>3</sub>

#### 4.2.1 Caracterização estrutural e magnética

A Figura 21 (a) apresenta a difração de raios X de uma amostra de MgO/IrMn<sub>3</sub>(20 nm)/Ti(2 nm) que destaca o pico correspondente ao plano cristalino (200). A partir desse pico, foi determinado o parâmetro de rede a = 0,377 nm, obtendo um valor consistente com os reportados na literatura (145–148). Esse resultado confirma a qualidade cristalina da amostra e a conformidade com os valores esperados para a estrutura do IrMn<sub>3</sub>.

Na Figura 21 (b), é apresentada uma micrografia eletrônica de transmissão, que revela as diferentes camadas da amostra MgO/IrMn<sub>3</sub>/Py. A imagem mostra de forma clara e bem

Figura 21 – (a) A difração de raios X medida em IrMn<sub>3</sub> (20 nm) com uma camada de Ti com espessura de 2 nm. (b) Mostra uma micrografia de um amostra típica MgO/ IrMn<sub>3</sub>(20 nm)/ Py(6 nm).



Fonte: O Autor, 2024

definida as interfaces entre as camadas depositadas, demonstrando a integridade estrutural da amostra. A presença do  $IrMn_3$  cristalizado acoplado ao permalloy é evidente, o que indica um bom acoplamento na interface, conforme observado em outros estudos (145–148).

A Figura 22 (a) mostra a variação do campo de polarização por intercambio em função da temperatura, evidenciando a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) em torno de 380 K. A observação desse comportamento é consistente com outros trabalhos que estudaram a bicamada IrMn<sub>3</sub>/Py (145, 147). O efeito de viés de troca é atribuído aos spins não compensados na interface entre as camadas antiferromagnética e ferromagnética (145, 147). Esses spins, localizados principalmente na superfície do filme, são alinhados na direção da anisotropia unidirecional imposta pelos domínios antiferromagnéticos (145, 184). A resistência à reorientação desses domínios antiferromagnéticos é o que define a temperatura de bloqueio (145).

Durante o resfriamento da heteroestrutura abaixo da  $T_B$ , ocorre o alinhamento preferencial dos domínios antiferromagnéticos, resultando em uma anisotropia de troca que se manifesta como uma mudança na direção do campo magnético (145–147,184). A estabilidade térmica das paredes dos domínios antiferromagnéticos é crucial para determinar as características do viés de troca, como evidenciado pela diminuição gradual do campo de polarização por intercâmbio com o aumento da temperatura, conforme mostrado na Figura 22 (a). Em temperaturas acima de 380 K, o efeito de viés de troca desaparece, definindo a  $T_B$  para a bicamada IrMn<sub>3</sub>/Py. Esse comportamento pode ser atribuído ao acoplamento entre os átomos de Ni (173) e Mn (145,182) na interface, que orienta o domínio antiferromagnético preferido no filme de IrMn<sub>3</sub> durante o resfriamento (145, 148). Este fenômeno explica o aumento abrupto no campo de polarização por intercâmbio para temperaturas abaixo de 100 K, conforme descrito em outros estudos Figura 22 – (a) Representa a mudança de campo de polarização cambial em função da temperatura, evidenciando a temperatura de bloqueio. (b) Curvas de tensão em função da corrente elétrica CC corrente mostram que os contatos dos fios de ouro são ôhmicos.



Fonte: O Autor, 2024

### (145, 148, 185).

Finalmente, a Figura 22 (b) confirma que os contatos de ouro realizados através da técnica wire bonder são ôhmicos para todas as amostras estudadas, garantindo a integridade das medições elétricas realizadas ao longo do experimento.

#### 4.2.2 Análise da magnetorresistência

Os resultados, apresentados nas Figuras 23 (a), (b) e (c), correspondem às direções cristalográficas [010], [011] e [001], respectivamente, para amostra IrMn<sub>3</sub>/Py. Para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Pt, os resultados são mostrados nas Figuras 23 (d), (e) e (f), igualmente associadas às mesmas direções cristalográficas.

Os experimentos realizados com corrente pulsada de 2 mA de amplitude e 1 µs de largura em um pulso quadrado forneceram dados valiosos para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Py. Com efeito, observa-se que a variação da magnetorresistência em função do campo magnético para diferentes direções cristalográficas sugere um acoplamento robusto nas interfaces do IrMn<sub>3</sub>/Py, evidenciando uma resposta uniforme ao longo da faixa de campo magnético. Esse comportamento indica que as interfaces estão bem acopladas e que a resposta magnetorresistiva é consistente em diferentes orientações cristalográficas.

Entretanto, ao se analisar a amostra IrMn<sub>3</sub>/Pt, é perceptível uma diferença nas características da magnetorresistência. Embora as Figuras 23 (d), (e) e (f) demonstrem uma resposta magnetorresistiva similar às observadas no IrMn<sub>3</sub>/Py, as nuances nas oscilações de magnetorresistência sugerem uma interação diferente na interface. Essa diferença pode estar relacionada

Figura 23 – Mudança da magnetorresistência como uma função do campo magnético em três direções cristalográficas. Para o amostra IrMn<sub>3</sub>/Py: (a) [010], (b) [011] e (c) [001].
Para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Pt: (d) [010], (e) [011] e (f) [001].



Fonte: O Autor, 2024

ao efeito hall de spin não-magnético, que é mais pronunciado em materiais como o Pt, devido ao seu ângulo hall de spin elevado (186). Em outras palavras, o acúmulo de spin na interface IrMn<sub>3</sub>/Pt, apesar de intenso, é afetado pela ausência de um material com polarização bem definida, o que resulta em um amortecimento das oscilações observadas.

Para uma corrente pulsada de 20 mA de amplitude e 1 µs de largura em um pulso quadrado, os resultados para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Py são mostrados nas Figuras 24 (a), (b) e (c), que novamente correspondem às direções cristalográficas [010], [011] e [001]. Os resultados para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Pt são exibidos nas Figuras 24 (d), (e) e (f), também para as mesmas direções cristalográficas.

Nas subfiguras (a), (b) e (c), da Figura 24, observam-se oscilações na magnetorresistência que, apesar de diminuírem com a injeção contínua de correntes de spin em direção à interface, mantêm uma regularidade notável. Essas oscilações refletem a instabilidade dos spins superficiais sob campos magnéticos baixos, onde o alinhamento dos spins ainda não é total. Com o aumento do campo magnético, mais spins se alinham, resultando em oscilações com períodos e fases bem definidos. Esse fenômeno indica uma transição de um regime desordenado para um regime mais ordenado à medida que o campo magnético é intensificado.

No caso do Pt como material adjacente ao IrMn3, as oscilações observadas nas subfigu-

Figura 24 – Oscilações da magnetorresistência como uma função do campo magnético em três direções cristalográficas. Para o amostra IrMn<sub>3</sub>/Py: (a) [010], (b) [011], (c) [001].
Para a amostra IrMn<sub>3</sub>/Pt : (d) [010], (e) [011] e (f) [001].



Fonte: O Autor, 2024

ras (d), (e) e (f), da Figura 24, são significativamente amortecidas. Isso se deve à combinação dos grandes ângulos hall de spin tanto do Pt quanto do IrMn<sub>3</sub>, que provocam um acúmulo de spin muito intenso na interface, porém sem a presença de um material com polarização bem definida, como no caso do permalloy. O resultado é uma redução nas oscilações de magnetorresistência, evidenciando que o acoplamento entre o IrMn<sub>3</sub> e o Pt é influenciado pelas propriedades intrínsecas de ambos os materiais.

As observações feitas nas amostras do tipo (100)MgO/IrMn<sub>3</sub>(20nm)/Pt(6nm), como mostrado nas Figuras 24 (d), (e) e (f), indicam um acoplamento forte entre os materiais, independentemente da direção cristalográfica. Isso sugere que o efeito do campo magnético sobre a magnetorresistência é consistente, reforçando a hipótese de que o NMSHE desempenha um papel central nas oscilações observadas. A uniformidade das oscilações, apesar do amortecimento, aponta para um efeito Hall de spin bem definido, que, embora não resulte em oscilações tão pronunciadas como no caso do Py, ainda proporciona uma resposta magnetorresistiva clara e consistente.

### 4.3 AMOSTRAS DE BiFeO<sub>3</sub>

#### 4.3.1 Caracterização estrutural e magnética

A Figura 25 (a) apresenta a difração de raios X em padrões de BFO. Os picos de DRX representam a perovskita romboédrica monofásica (grupo espacial R3c, ICSD 86 – 1518). Os picos agudos de DRX enfatizam a melhor cristalinidade da amostra. Além disso, a fase mulita Bi<sub>2</sub> Fe<sub>4</sub> O<sub>9</sub> (187, 188) caracterizada por um pico próximo ao ângulo  $2\theta = 28^{\circ}$  não é observado nas amostras investigadas no presente trabalho. O EDS é apresentado na Figura 25 (b), com resultados semelhantes a outros trabalhos (189).

Ao comparar esses picos com ICSD, pequenos traços da fase ferrimagnética  $Fe_3 O_4$  observados em cerâmicas com composições semelhantes ao que empregamos (190–192).





O tamanho médio do cristalito das amostras calculado usando a fórmula de DebyeScherrer é 31,9 nm para BFO. Os padrões de DRX das amostras foram submetidos a refinamento pelo método de refinamento Rietweld usando PowderCell para obter os parâmetros de rede, volume da célula unitária romboédrica, ângulo de ligação Fe O Fe, comprimento da ligação Fe O e comprimento da ligação Bi O, que são essenciais para entender as propriedades exibidas na estrutura R3c (192–194). Os resultados refinados são apresentados na Tabela 2.

A analise por microscopia eletrônica de varredura, apresentada na Figura 26 evidencia a boa qualidade da topologia da amostra de BiFeO<sub>3</sub>.

A Figura 27 (a) mostra os loops de histerese magnética (curva M - H) da cerâmica registrada em temperatura ambiente em um intervalo de campo magnético de ±15kOe. Loops de histerese antiferromagnéticos típicos são exibidos para as amostras de BFO, para o qual a magnetização remanescente ( $M_r$ ), a magnetização de saturação ( $M_s$ ) e o campo coercivo ( $H_c$ )

Tabela 2 – Parâmetros de rede refinados, fatores de ajuste da estrutura, ângulo de ligação Fe-O-Fe, comprimento de ligação Fe-O e comprimento de ligação Bi-O para BFO.

Amostra	BFO
Parâmetros de rede (nm)	a = 0.5579; c = 1.3869
Volume (nm <sup>3</sup> )	0.3738
Fatores R (%)	$R_p = 8.48; R_{exp} = 4.25$
$\chi^2$	4.48
Ângulo de ligação Fe-O-Fe (graus)	153.37
Comprimento da ligação Fe-O (nm)	1.9787
Comprimento da ligação Bi-O (nm)	2.4726
Fonte: O Autor, 2024.	

Figura 26 – Micrografia típica da topologia das amostras obtida através de microscopia eletrônica de varredura.



Fonte: O Autor, 2024

são 0,00244 emu/g, 0,0241 emu/g e 545 Oe, respectivamente. A relação entre a magnetização remanescente e de saturação ( $M_r / M_s = 0.1$ ).

A correlação dos dados magnéticos também foi testado para um valor muito baixo de campo magnético aplicado medindo a magnitude da suscetibilidade magnética CA  $\chi_{AC} = \sqrt{\chi_R^2 + \chi_I^2}$ , onde  $\chi_R$  e  $\chi_I$  são os componentes em fase e fora de fase de  $\chi_{AC}$ , respectivamente, para uma frequência de 1 kHz, magnitude do campo magnético CA de 15 Oe e temperaturas

em faixa de 5 a 300 K. Esses resultados estão em conformidade com a literatura (182,192–196), são mostrados na Figura 27 (b).

Figura 27 – (a) Ciclos de histerese magnética típicos das amostras e (b) Dependência da susceptibilidade magnética AC ( $\chi_{AC}$ ) em função da temperatura, medida sob campo magnético AC de 15 Oe e frequência de 1 kHz.



#### 4.3.2 Magnetometria de efeitos magnéticos oscilantes

Na Figura 28, apresentamos uma descrição dos pulsos transmitidos na superfície do material via antena, bem como os pulsos simulados utilizando a função de Heaviside, cujo a semelhança entre eles indica que é possível compará-los para a potência em função do campo oscilante aplicado ao material. Assim como, ilustra a propagação de ondas pulsadas em diferentes direções relativas aos campos magnéticos oscilantes e estáticos.

As subfiguras (a), (b) e (c) da Figura 28 mostram os pulsos experimentais com uma potência de saída de 10 mW e larguras de pulso de 5, 10 e  $15\mu$  s, com um período de 2 ms.

Já as subfiguras (d), (e) e (f) 28 exibem os pulsos simulados utilizando a função de Heaviside, também com uma amplitude de saída de 10 mW e larguras de pulso de 5, 10 e  $15\mu$  s, com um período de 2 ms.

Por fim, as subfiguras (g), (h) e (i) da Figura 28, apresentam um pulso com potência de saída de 10 mW, largura de  $10\mu$  s e período de 2 ms, sem (sinais vermelhos) e com (sinais verdes) campos magnéticos oscilantes de amplitude de 100 Oe e campos magnéticos estáticos de 10 kOe.

Nas subfiguras (a), (b) e (c) da Figura 29, apresentamos os resultados obtidos utilizando a equação de Damon-Eshbach (178) para a relação de dispersão. Esses resultados correspondem às três configurações mostradas na Figura 15.

A primeira configuração envolve a propagação da onda pulsada perpendicularmente aos

Figura 28 – Pulsos experimentais transmitidos por uma antena inserida na superfície e extremidade da amostra com largura de  $5\mu$  s (a)  $10\mu$  s (b) e  $15\mu$  s (c). Pulsos simulados com larguras de  $5\mu$  s(d),  $10\mu$  s(e) e  $15\mu$  s(f). Pulsos com largura de  $10\mu$  s, sem (sinais azuis) e com (sinais vermelhos), (g) onda pulsada propagada perpendicularmente aos campos magnéticos oscilantes e estáticos, (h) onda pulsada propagada paralelamente aos campos magnéticos oscilantes e perpendicularmente aos estáticos, e (i) onda pulsada propagada na direção dos campos magnéticos estáticos e perpendicularmente aos campos oscilantes.



Fonte: O Autor, 2024

campos magnéticos oscilantes e estáticos. Na segunda configuração, a onda pulsada propaga-se paralelamente aos campos magnéticos oscilantes e perpendicularmente aos campos magnéticos estáticos. Finalmente, a terceira configuração descreve a propagação da onda pulsada na direção dos campos magnéticos estáticos e perpendicularmente aos oscilantes. Durante essas simulações, o campo magnético oscilante teve uma amplitude de 100 Oe, enquanto o campo magnético estático foi de 10 kOe.

Nas subfiguras (d), (e) e (f) da Figura 29, apresentamos os resultados das medições experimentais para cada configuração da Figura 15. Essas medições foram realizadas com um campo magnético oscilante de amplitude de 100 Oe e um campo magnético estático de 10 kOe.

As linhas sólidas subfiguras (d), (e) e (f) nas Figuras 29 representam a potência gerada

pelos campos oscilantes para as três configurações apresentadas na Figura 15, obtidas através da equação  $P(f) = 2Zd^2(f/\gamma)^2(178, 182)$ , onde  $Z = 50\Omega$  é a impedância do sistema, d = 5 mm é a largura da amostra, e f é a frequência, com  $\gamma = 2.8$ MHz/Oe sendo o fator giromagnético. Adicionalmente, calculamos o campo magnético  $h_y$  devido à corrente eletromagnética de saída  $i_{ele} = 20$  mA para cada vetor de onda  $k_y$ , i.e.,  $h_y = \pi (i_{ele}) k_y$  (143, 178, 182, 192–196).

Figura 29 – Simulações utilizando a equação de Damon-Eshbach para a propagação da onda pulsada em diferentes configurações: (a) perpendicular aos campos magnéticos oscilantes e estáticos, (b) paralela aos campos oscilantes e perpendicular aos estáticos, e (c) na direção do campo estático e perpendicular ao oscilante. As medições experimentais correspondentes estão em (d), (e) e (f).



Fonte: O Autor, 2024

# **5 CONCLUSÃO**

Neste trabalho, foi apresentado um novo método para a síntese de nanoestruturas de  $Fe_3O_4/PANI$  utilizando radiação ultravioleta. Com um controle rigoroso da temperatura durante o processo de síntese, essa abordagem possibilitou alcançar alta estabilidade nas propriedades das amostras, especialmente nas propriedades magnéticas. Dessa forma, demonstrou-se que as nanoestruturas de  $Fe_3O_4/PANI$  sintetizadas em diferentes temperaturas apresentam qualidade superior, indicando que o método proposto é promissor para a produção de filmes finos com alta estabilidade e excelentes propriedades magnéticas e condutoras, com potencial para futuras aplicações em baterias.

Nos materiais formados com IrMn<sub>3</sub>, os resultados revelaram que as oscilações observadas na magnetorresistência em interfaces de IrMn<sub>3</sub> com materiais ferromagnéticos, como permalloy e platina, são significativamente influenciadas pela interação entre os spins na interface e o campo magnético aplicado. Observou-se que essas oscilações são mais pronunciadas na interface Py/IrMn<sub>3</sub> em comparação com a interface Pt/IrMn<sub>3</sub>, sugerindo que a natureza ferromagnética do Py contribui para uma maior intensidade das oscilações.

Adicionalmente, verificou-se que a direção cristalográfica dos materiais formados com IrMn<sub>3</sub> e permalloy ou platina desempenha um papel crucial, uma vez que as oscilações são diretamente proporcionais a essa direção e ao ferromagnetismo do material adjacente. Evidenciouse também a sensibilidade das oscilações à amplitude da corrente pulsada utilizada nos experimentos, o que abre novas possibilidades para a codificação de informações por meio da magnetorresistência. Tais descobertas oferecem uma nova perspectiva sobre como as interfaces magnéticas podem ser manipuladas para aplicações em tecnologias de spintrônica e destacam a relevância da acumulação de spin e das propriedades magnéticas dos materiais envolvidos.

Por fim, identificou-se que o BFO demonstra sensibilidade à frequência e à forma dos campos magnéticos aplicados, levando à descoberta de um novo efeito durante a transmissão de sinais eletromagnéticos em sua superfície. Observou-se também que o ordenamento magnético modulado é fundamental para o funcionamento de sensores de campo magnético oscilante baseados em efeitos magnetoelétricos. Esse resultado é relevante, pois, na presença de acoplamento magnetoelétrico, torna-se possível detectar campos magnéticos por meio de sinais elétricos de saída. Os achados abrem caminhos para a exploração do BFO em dispositivos avançados, incluindo potenciais aplicações em baterias, onde a sensibilidade magnética pode ser aproveitada para o monitoramento de carga e desempenho.

### 5.1 ARTIGOS PUBLICADOS

Este trabalho de dissertação permitiu publicarmos alguns artigos em revistas científicas. Vale ressaltar que os trabalhos publicados nesta dissertação com o Grupo de Optoeletrônica e Spintrônica da Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da UFRPE abriram novas fontes de pesquisa.

- HILDEVER, LUANA ; Ferro, Thiago ; ESTRADA, FRANCISCO ; HOLANDA, JOSÉ
   Exploring the effects of ultraviolet radiation on the properties of Fe3O4/PANI nanostructures. Next Materials, v. 4, p. 100209, 2024.
- HILDEVER, LUANA ; FERRO, THIAGO ; DIAS, ADRIELSON ; HOLANDA DA SILVA JÚNIOR, JOSÉ . Transferring Optical Characteristics into Magnetic Matter through Magneto-Optical Interactions. APPLIED OPTICS, v. 63, p. 15, 2024.
- FERRO, THIAGO; HILDEVER, LUANA ; JOSÉ, ANDRÉ ; HOLANDA, JOSÉ . Unraveling oscillations at ferro(para)magnetic and non-collinear antiferromagnetic interfaces. EUROPEAN PHYSICAL JOURNAL. B, CONDENSED MATTER AND COMPLEX SYSTEMS (INTERNET), v. 97, p. 142, 2024.
- HILDEVER, L. .; FERRO, T. .; DIAS, A. .; JOSÉ, A. .; ESTRADA, F. .; HOLANDA, J. . Detecting Magneto-Optical Interactions in Nanostructures. Journal of Material Science and Technology Research, v. 11, p. 6874, 2024. DOI: 10.31875/2410-4701.2024.11.08.

# REFERÊNCIAS

1 TURNER, J. M. **Charged**: a history of batteries and lessons for a clean energy future. Seatle: University of Washington Press, 2022.

2 VIAN, A. *et al.* **Armazenamento de Energia**: fundamentos tecnologia e aplicações. São Paulo: Blucher, 2021. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id= NP8kEAAAQBAJ&printsec=copyright&redir\_esc=y#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 11 de abr de 2024.

3 IRENA. **World energy transitions outlook**: 1.5 c pathway. Abu Dhabi: Hydrogen Knowledge Centre, 2021. Disponível em: https://www.irena.org/publications/2021/Jun/World-Energy-Transitions-Outlook. Acesso em: 11 de abr de 2024.

4 HETH, C. L. Energy on demand: a brief history of the development of the battery. **Substantia**, Substantia, Italy, v. 3, n. 2, p. 77–86, nov 2019. Disponível em: https://riviste.fupress.net/index.php/subs/article/view/280. Acesso em: 12 de abr de 2024.

5 CASTRO, B. H. R. d.; BARROS, D. C.; VEIGA, S. G. d. Baterias automotivas: panorama da indústria no brasil, as novas tecnologias e como os veículos elétricos podem transformar o mercado global. **BNDES Setorial**, Rio de Janeiro, n. 37, p. 443–496, mar 2013. Disponível em: http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/1511. Acesso em: 11 de abr de 2024.

6 BORAH, R. *et al.* On battery materials and methods. **Materials Today Advances**, Amsterdam, v. 6, p. 100046–100068, jun 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S2590049819301201. Acesso em: 11 de abr de 2024.

7 BATTERY technology market. 2022. Disponível em: https://www.marketsandmarkets.com/ Market-Reports/battery-technology-market-253343109.html?gad\_source=1. Acesso em: 11 de abr de 2024.

8 IRENA. **Renewable power generation costs in 2021**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2022. Disponível em: https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2022/Jul/IRENA\_Power\_Generation\_Costs\_2021.pdf?rev=34c22a4b244d434da0accde7de7c73d8. Acesso em: 10 de abr de 2024.

9 IEA. Global ev outlook 2023: Catching up with climate ambitions. **OECD Publishing**, p. 1–142, abr 2023. Disponível em: https://doi.org/10.1787/cbe724e8-en. Acesso em: 11 de abr de 2024.

10 SAYED, E. T. *et al.* Renewable energy and energy storage systems. **Energies**, MDPI, Basel, v. 16, n. 3, p. 1415–1441, fev 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/3/1415. Acesso em: 12 de abr de 2024.

11 IEA. Global CO2 emissions from energy combustion and industrial processes, 1900-2022. 2023. Disponível em: https://www.iea.org/data-and-statistics/charts/global-co2-emissions-from-energy-combustion-and-industrial-processes-1900-2022. Acesso em: 10 de abr de 2024.

12 AREZKI, R.; MATSUMOTO, A. **Shifting commodity markets in a globalized world**. USA: International Monetary Fund, 2017. Disponível em: https://www.elibrary.imf.org/view/ book/9781484310328/9781484310328.xml. Acesso em: 11 de abr de 2024.

13 GIELEN, D. *et al.* The role of renewable energy in the global energy transformation. **Energy Strategy Reviews**, Elsevier, Amsterdam, v. 24, p. 38–50, abr 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211467X19300082. Acesso em: 11 de abr de 2024.

14 IRENA. **Renewable power generation costs in 2020**. Abu Dhabi: International Renewable Energy Agency, 2021. Disponível em: https://www.irena.org/Publications/2021/Jun/Renewable-Power-Costs-in-2020. Acesso em: 11 de abr de 2024.

15 CREUTZIG, F. *et al.* Technological innovation enables low cost climate change mitigation. **Energy Research & Social Science**, Elsevier, Amsterdam, v. 105, p. 103276–103287, nov 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214629623003365. Acesso em: 11 de abr de 2024.

16 KOOHI-FAYEGH, S.; ROSEN, M. A. A review of energy storage types, applications and recent developments. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 27, p. 101047–101070, fev 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X19306012. Acesso em: 11 de abr de 2024.

17 DAS, C. K. *et al.* Overview of energy storage systems in distribution networks: placement, sizing, operation, and power quality. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, Amsterdam, v. 91, p. 1205–1230, 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1364032118301606. Acesso em: 12 de abr de 2024.

18 ZHANG, D. *et al.* Optimal allocation of battery energy storage systems to enhance system performance and reliability in unbalanced distribution networks. **Energies**, Basel, v. 16, n. 20, p. 7127–7162, out 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/20/7127. Acesso em: 11 de abr de 2024.

19 STRIELKOWSKI, W. *et al.* Renewable energy in the sustainable development of electrical power sector: a review. **Energies**, Basel, v. 14, n. 24, p. 8240–8264, dez 2021. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/14/24/8240. Acesso em: 11 de abr de 2024.

20 STECCA, M. *et al.* A comprehensive review of the integration of battery energy storage systems into distribution networks. **IEEE Open Journal of the Industrial Electronics Society**, IEEE, New York, v. 1, p. 46–65, mar 2020. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9040552. Acesso em: 11 de abr de 2024.

21 ZHANG, J.; GU, M.; CHEN, X. Supercapacitors for renewable energy applications: a review. **Micro and Nano Engineering**, Elsevier, Amsterdam, p. 100229–100249, dez 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S259000722300059X. Acesso em: 12 de abr de 2024.

22 JADHAV, V. V.; MANE, R. S.; SHINDE, P. V. **Bismuth-ferrite-based electrochemical supercapacitors**. Cham: Springer, 2020. Disponível em: https://link.springer.com/book/10. 1007/978-3-030-16718-9. Acesso em: 12 de abr de 2024.

23 WINTER, M.; BRODD, R. J. What are batteries, fuel cells, and supercapacitors? **Chemical Reviews**, ACS Publications, Washington, v. 104, n. 10, p. 4245–4270, set 2004. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr020730k. Acesso em: 12 de abr de 2024.

24 ŞAHIN, M. E.; BLAABJERG, F.; SANGWONGWANICH, A. A comprehensive review on supercapacitor applications and developments. **Energies**, MDPI, Basel, v. 15, n. 3, p. 674–698, jan 2022. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/15/3/674. Acesso em: 12 de abr de 2024.

25 RAZA, W. *et al.* Recent advancements in supercapacitor technology. **Nano Energy**, Elsevier, Amsterdam, v. 52, p. 441–473, out 2018. Disponível em: https: //www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285518305755. Acesso em: 12 de abr de 2024.

26 HANNAN, M. *et al.* Battery energy-storage system: a review of technologies, optimization objectives, constraints, approaches, and outstanding issues. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 42, p. 103023–103055, out 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X21007349. Acesso em: 12 de abr de 2024.

27 REY, S. O. *et al.* Powering the future: a comprehensive review of battery energy storage systems. **Energies**, MDPI, Basel, v. 16, n. 17, p. 6344–6365, set 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/17/6344. Acesso em: 12 de abr de 2024.

28 ITANI, K.; BERNARDINIS, A. D. Review on new-generation batteries technologies: trends and future directions. **Energies**, MDPI, Basel, v. 16, n. 22, p. 7530–7559, nov 2023. Disponível em: https://www.mdpi.com/1996-1073/16/22/7530. Acesso em: 12 de abr de 2024.

29 PASSERINI, S.; SCROSATI, B. Lithium and lithium-ion batteries: challenges and prospects. **The Electrochemical Society Interface**, The Electrochemical Society, USA, v. 25, n. 3, p. 85–89, jan 2016. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1149/2.F09163if/ meta. Acesso em: 12 de abr de 2024.

30 NITTA, N. *et al.* Li-ion battery materials: present and future. **Materials today**, Elsevier, Amsterdam, n. 5, p. 252–264, jun 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/pii/S1369702114004118. Acesso em: 07 de abr de 2024.

31 LIU, W.; PLACKE, T.; CHAU, K. Overview of batteries and battery management for electric vehicles. **Energy Reports**, Elsevier, Amsterdam, v. 8, p. 4058–4084, nov 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484722005716. Acesso em: 12 de abr de 2024.

32 MAY, G. J.; DAVIDSON, A.; MONAHOV, B. Lead batteries for utility energy storage: a review. **Journal of energy storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 15, p. 145–157, fev 2018. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X17304437. Acesso em: 07 de abr de 2024.

33 TARASCON, J.-M.; ARMAND, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 414, n. 6861, p. 359–367, nov 2001. Disponível em: https://www.nature.com/articles/35104644. Acesso em: 12 de abr de 2024.

34 WEDEPOHL, K. H. The composition of the continental crust. **Geochimica et cosmochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 59, n. 7, p. 1217–1232, abr 1995. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0016703795000382. Acesso em: 12 de abr de 2024.

35 YAROSHEVSKY, A. Abundances of chemical elements in the earths crust. **Geochemistry International**, Springer, New York, v. 44, p. 48–55, jan 2006. Disponível em: https: //link.springer.com/article/10.1134/s001670290601006x. Acesso em: 12 de abr de 2024.

36 PAVLOV, D. Lead-acid batteries: science and technology. Amsterdam: Elsevier, 2011. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/book/9780444595522/ lead-acid-batteries-science-and-technology. Acesso em: 12 de abr de 2024.

37 KUMAR, R.; AIFANTIS, K.; HU, P. **Rechargeable ion batteries**: materials, design and applications of li-ion cells and beyond. Weinheim: John Wiley & Sons, 2022. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527836703. Acesso em: 12 de abr de 2024.

38 HAYNER, C. M.; ZHAO, X.; KUNG, H. H. Materials for rechargeable lithium-ion batteries. **Annual review of chemical and biomolecular engineering**, Annual Reviews, Palo Alto, v. 3, p. 445–471, abr 2012. Disponível em: https://www.annualreviews.org/content/journals/10.1146/annurev-chembioeng-062011-081024. Acesso em: 12 de abr de 2024.

39 HENAO, J.; PACHECO, Y.; MARTINEZ-GOMEZ, L. Perovskite materials in batteries. *In*: ARUL, N.; NITHYA, V. (ed.). **Revolution of perovskite**: synthesis, properties and applications. Singapura: Springer, 2020. p. 153-173. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-15-1267-4\_6. Acesso em: 12 de abr de 2024.

40 SUN, J. *et al.* Recent advances of bismuth based anode materials for sodium-ion batteries. **Materials Technology**, Taylor & Francis, Milton Park, v. 33, n. 8, p. 563–573, jun 2018. Disponível em: https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10667857.2018.1474005. Acesso em: 12 de abr de 2024.

41 KANAMURA, K. Next generation batteries: realization of high energy density rechargeable batteries. Singapura: Springer Nature, 2021. Disponível em: https://link.springer. com/book/10.1007/978-981-33-6668-8. Acesso em: 12 de abr de 2024.

42 WANG, N. *et al.* Structure, performance, and application of BiFeO3 nanomaterials. **Nano-Micro Letters**, Shanghai, v. 12, n. 1, p. 81–104, mar 2020. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s40820-020-00420-6. Acesso em: 10 de abr de 2024.

43 MANE, R. S.; JADHAV, V. **Spinel ferrite nanostructures for energy storage devices**. Amsterdam: Elsevier, 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/book/ 9780128192375/spinel-ferrite-nanostructures-for-energy-storage-devices. Acesso em: 13 de abr de 2024.

44 OLI, N. *et al.* Revealing underestimated performance in the bismuth ferrite (bifeo3) anode for high-capacity and long-cycling lithium-ion batteries. **ACS Applied Energy Materials**, ACS Publications, Washington, v. 6, n. 21, p. 10853–10861, out 2023. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsaem.3c01546. Acesso em: 12 de abr de 2024.

45 WANG, W. *et al.* Electrochemical cells for medium-and large-scale energy storage:fundamentals. *In*: WANG, W. *et al.* (ed.). Advances in batteries for medium and large-scale energy storage. Amsterdam: Elsevier. 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9781782420132000017. Acesso em: 07 de abr de 2024.

46 WARNER, J. **The handbook of lithium-ion battery pack design**: chemistry, components, types, and terminology. Amsterdam: Elsevier Science, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/book/9780128014561/the-handbook-of-lithium-ion-battery-pack-design# book-info. Acesso em: 07 de abr de 2024.

47 CHEN, Y. *et al.* Simulation of electrochemical behavior in lithium ion battery during discharge process. **Plos One**, San Frasncisco, v. 13, n. 1, p. 0189757–0189773, jan 2018. Disponível em: https://journals.plos.org/plosone/article?id=10.1371/journal.pone.0189757. Acesso em: 07 de abr de 2024.

48 GOODENOUGH, J. B.; KIM, Y. Challenges for rechargeable li batteries. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, Washington, v. 22, n. 3, p. 587–603, ago 2010. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cm901452z. Acesso em: 07 de abr de 2024.

49 NISHI, Y. Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future. **Journal of Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, v. 100, n. 1-2, p. 101–106, nov 2001. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775301008874. Acesso em: 07 de abr de 2024.

50 OVSHINSKY, S. R.; FETCENKO, M. A.; ROSS, J. A nickel metal hydride battery for electric vehicles. **Science**, American Association for the Advancement of Science, Washington, v. 260, n. 5105, p. 176–181, abr 1993. Disponível em: https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.260.5105.176. Acesso em: 07 de abr de 2024.

51 BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; WHITE, H. S. **Electrochemical methods**: fundamentals and applications. 2. ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. Disponível em: http://www.nanoer.net/d/img/+++2nd+Edition+557716.pdf.

52 MACDONALD, J. R.; BARSOUKOV, E. **Impedance spectroscopy**: theory, experiment, and applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005. Disponível em: https://www.biodyn.ro/course/literatura/Impedance%20Spectroscopy%20Theory% 20Experiment%20And%20Applications%20Wiley%202004.pdf. Acesso em: 07 de abr de 2024.

53 LAMOUREUX, C. *et al.* Electrochemical impedance spectroscopy based power-mix control strategy for improved lifetime performance in second-life battery systems. *In*: APPLIED POWER ELECTRONICS CONFERENCE AND EXPOSITION, 2020, New Orleans. **Proceedings** [...]. New Orleans: IEEE, 2020. p. 3444-3451. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9124230. Acesso em: 07 de abr de 2024.

54 PERONE, S. P.; SPINDLER, W. Battery lifetime prediction by pattern recognition. application to lead-acid battery life-cycling test data. **Journal of Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, v. 13, n. 1, p. 23–38, set 1984. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/abs/pii/0378775384800518. Acesso em: 07 de abr de 2024.

55 MUENZEL, V. *et al.* A multi-factor battery cycle life prediction methodology for optimal battery management. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON FUTURE ENERGY SYSTEMS, 6., 2015, New York. **Proceedings** [...]. New York: Association for Computing Machinery, 2015. p. 57-66. Disponível em: https://doi.org/10.1145/2768510.2768532. Acesso em: 07 de abr de 2024.

56 LI, J. *et al.* Analysis of battery lifetime extension in a smes-battery hybrid energy storage system using a novel battery lifetime model. **Energy**, Elsevier, Amsterdam, v. 86, p. 175–185, jun 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360544215004843. Acesso em: 07 de abr de 2024.

57 LIU, S. *et al.* Battery degradation model and multiple-indicators based lifetime estimator for energy storage system design and operation: Experimental analyses of cycling-induced aging. **Electrochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 384, p. 138294–138306, jul 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468621005843. Acesso em: 07 de abr de 2024.

58 LI, R. *et al.* Accelerated aging of lithium-ion batteries: bridging battery aging analysis and operational lifetime prediction. **Science Bulletin**, Elsevier, Amsterdam, p. 3055–3079, dez 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2095927323007296. Acesso em: 07 de abr de 2024.

59 MARTINS, M. A. I.; RHODE, L. B.; ALMEIDA, A. B. D. A novel battery wear model for energy management in microgrids. **IEEE Access**, IEEE, New Jersey, v. 10, p. 30405–30413, mar 2022. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9737131. Acesso em: 07 de abr de 2024.

60 JENU, S. *et al.* Reducing the climate change impacts of lithium-ion batteries by their cautious management through integration of stress factors and life cycle assessment. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 27, p. 101023–101038, fev 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352152X19301574. Acesso em: 07 de abr de 2024.

61 SONG, Z. *et al.* Study on the limiting factors of the cycle life of alkaline poly (vinyl alcohol)-based zinc–air batteries. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 57, p. 106202–106210, jan 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/ pii/S2352152X22021910. Acesso em: 07 de abr de 2024.

62 ZHANG, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, v. 162, n. 2, p. 1379–1394, nov 2006. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775306017538. Acesso em: 07 de abr de 2024.

63 ZHU, Y. *et al.* A novel based-performance degradation wiener process model for real-time reliability evaluation of lithium-ion battery. **Journal of Energy Storage**, Elsevier, Amsterdam, v. 50, p. 104313–104322, jun 2022. Disponível em: https: //www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2352152X22003383. Acesso em: 07 de abr de 2024.

64 YANG, A. *et al.* A comprehensive investigation of lithium-ion battery degradation performance at different discharge rates. **Journal of Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, v. 443, p. 227108–227120, dez 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775319311012. Acesso em: 07 de abr de 2024.

65 QU, X. *et al.* Lithium-ion battery performance degradation evaluation in dynamic operating conditions based on a digital twin model. **Microelectronics Reliability**, Elsevier, Amsterdam, v. 114, p. 113857–113865, nov 2020. Disponível em: https: //www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0026271420304765. Acesso em: 07 de abr de 2024.

66 BRUCE, P. G. *et al.* Li–o2 and li–s batteries with high energy storage. **Nature Materials**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 11, n. 1, p. 19–29, dez 2012. Disponível em: https://www.nature.com/articles/nmat3191. Acesso em: 07 de abr de 2024.

67 MARSCHILOK, A. C. *et al.* Energy dispersive x-ray diffraction (edxrd) for operando materials characterization within batteries. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, Cambridge, v. 22, n. 37, p. 20972–20989, abr 2020. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2020/cp/d0cp00778a/unauth. Acesso em: 07 de abr de 2024.

68 WEI, X. *et al.* Operando x-ray diffraction characterization for understanding the intrinsic electrochemical mechanism in rechargeable battery materials. **Small Methods**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 1, n. 5, p. 1700083–1700096, abr 2017. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smtd.201700083. Acesso em: 07 de abr de 2024.

69 BABU, P. A. *et al.* Material characterization of lithium-ion battery cells by scanning electron microscopy & x-ray diffraction techniques. *In*: IEEE TRANSPORTATION ELECTRIFICATION CONFERENCE, 2017, Pune. **Proceedings** [...]. Pune: IEEE, 2017. p. 1-5. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/8333896. Acesso em: 07 de abr de 2024.

70 HAMZA, A. *et al.* Machine learning based classification of crystal system using rendered images from x-ray diffraction (XRD) dataset. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON ARTIFICIAL INTELLIGENCE, 3., 2023, Islamabad. **Proceedings** [...]. Islamabad: IEEE, 2023. p. 64-69. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/10136622. Acesso em: 07 de abr de 2024.

71 AL-TABBAKH, A. A. *et al.* Crystallite size and lattice strain of lithiated spinel material for rechargeable battery by x-ray diffraction peak-broadening analysis. **International Journal of Energy Research**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 43, n. 5, p. 1903–1911, fev 2019. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/er.4390. Acesso em: 07 de abr de 2024.

72 HE, K. TEM characterization of battery materials. *In*: CABEZA, L.F. (ed.). **Encyclopedia of Energy Storage**. Oxford: Elsevier. 2022. Disponível em: https: //www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128197233000846. Acesso em: 07 de abr de 2024.

73 INKSON, B. J. Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization. *In*: INKSON, B. J. (ed.). **Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods**. London: Elsevier. 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B978008100040300002X. Acesso em: 07 de abr de 2024.

74 XU, B. *et al.* Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. **Materials Science and Engineering: R: reports**, Elsevier, Amsterdam, v. 73, n. 5-6, p. 51–65, mai 2012. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927796X12000186. Acesso em: 07 de abr de 2024.

75 KITTA, M.; SANO, H. Study of the solid electrolyte interphase of li-o2 battery electrolyte by analytical transmission electron microscopy. **Microscopy**, Oxford University Press, Oxford,

v. 69, n. 4, p. 227–233, 2020. Disponível em: https://academic.oup.com/jmicro/article-abstract/ 69/4/227/5807716?login=false. Acesso em: 07 de abr de 2024.

76 CHEN, C.-Y. *et al.* In situ monitoring of lithium metal anodes and their solid electrolyte interphases by transmission electron microscopy. **Small Structures**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 2, n. 6, p. 2100018–2100025, 2021. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/sstr.202100018. Acesso em: 07 de abr de 2024.

77 GUO, B. *et al.* In situ tem studies of electrochemistry of high temperature lithiumselenium all-solid-state batteries. **Electrochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 404, p. 139773–139778, fev 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/ pii/S0013468621020569. Acesso em: 07 de abr de 2024.

78 ABELLAN, P. *et al.* Probing the degradation mechanisms in electrolyte solutions for li-ion batteries by in situ transmission electron microscopy. **Nano Letters**, ACS Publications, Washington, v. 14, n. 3, p. 1293–1299, fev 2014. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl404271k. Acesso em: 07 de abr de 2024.

79 DIAO, W.; XU, B.; PECHT, M. Charging induced electrode layer fracturing of 18650 lithium-ion batteries. **Journal of Power Sources**, Elsevier, Amsterdam, v. 484, p. 229260–229269, fev 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0378775320315494. Acesso em: 07 de abr de 2024.

80 KÖSE, H. *et al.* Production and characterization of free-standing zno/sno2/mwcnt ternary nanocomposite li-ion battery anode. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, Amsterdam, v. 41, n. 23, p. 9924–9932, jun 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0360319916311715. Acesso em: 07 de abr de 2024.

81 WENDE, H. Recent advances in x-ray absorption spectroscopy. **Reports on Progress in Physics**, IOP Publishing, Bristol, v. 67, n. 12, p. 2105–2183, dez 2004. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0034-4885/67/12/R01/meta. Acesso em: 07 de abr de 2024.

82 DOH, W. H.; PAPAEFTHIMIOU, V.; ZAFEIRATOS, S. Applications of ynchrotron-ased x-ray photoelectron spectroscopy in the characterization of nanomaterials. *In*: KUMAR, C.S.S.R. **Surface science tools for nanomaterials characterization**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 2015. p. 317-366. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-662-44551-8\_9. Acesso em: 07 de abr de 2024.

83 HAASCH, R. T. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and auger electron spectroscopy (AES). *In*: SARDELA, M. **Practical materials characterization**. New York: Sringer New York, 2014. p. 93-132. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-1-4614-9281-8\_3. Acesso em: 07 de abr de 2024.

84 HEIDE, P. Van der. **X-ray photoelectron spectroscopy**: an introduction to principles and practices. Hoboken: John Wiley & Sons, 2011. Disponível em: https://content.e-bookshelf.de/ media/reading/L-592536-4524b1ae8c.pdf. Acesso em: 07 de abr de 2024.

85 PARK, E. *et al.* Characterization of phases formed in the iron carbide process by x-ray diffraction, mossbauer, x-ray photoelectron spectroscopy, and raman spectroscopy analyses. **Metallurgical and Materials Transactions B**, Springer, London, v. 32, p. 839–845, out 2001.

Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11663-001-0071-1. Acesso em: 07 de abr de 2024.

86 MASUDA, T. Electrochemical x-ray photoelectron spectroscopy. **Compendium of Surface and Interface Analysis**, Springer, London, p. 119–125, fev 2018. Disponível em: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-10-6156-1\_21. Acesso em: 07 de abr de 2024.

87 BLOMFIELD, C. J. Spatially resolved x-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena**, Elsevier, Amsterdam, v. 143, n. 2-3, p. 241–249, mai 2005. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/ S0368204804004207. Acesso em: 07 de abr de 2024.

88 MYCROFT, J. *et al.* Detection of sulphur and polysulphides on electrochemically oxidized pyrite surfaces by x-ray photoelectron spectroscopy and raman spectroscopy. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, Elsevier, Amsterdam, v. 292, n. 1-2, p. 139–152, out 1990. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/ abs/pii/002207289087332E. Acesso em: 07 de abr de 2024.

89 STANCOVSKI, V.; BADILESCU, S. In situ raman spectroscopic–electrochemical studies of lithium-ion battery materials: a historical overview. **Journal of Applied Electrochemistry**, Springer, London, v. 44, p. 23–43, out 2014. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10800-013-0628-0. Acesso em: 07 de abr de 2024.

90 DAI, S. *et al.* In situ raman study of nickel bicarbonate for high-performance energy storage device. **Nano Energy**, Elsevier, Amsterdam, v. 64, p. 103919–103928, out 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285519306263. Acesso em: 07 de abr de 2024.

91 CIOBOTĂ, V. *et al.* The influence of intracellular storage material on bacterial identification by means of raman spectroscopy. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, Springer, London, v. 397, p. 2929–2937, jun 2010. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s00216-010-3895-1. Acesso em: 07 de abr de 2024.

92 ZHENG, Y. *et al.* Raman spectroscopy and correlative-raman technology excel as an optimal stage for carbon-based electrode materials in electrochemical energy storage. **Journal of Raman Spectroscopy**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 52, n. 12, p. 2119–2130, jun 2021. Disponível em: https://analyticalsciencejournals.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10. 1002/jrs.6178. Acesso em: 07 de abr de 2024.

93 GRIFFITHS, D. J. **Introduction to Electrodynamics**. Cambridge: Cambridge University Press, 2023. Disponível em: https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id= 19jbEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR11&dq=Introduction+to+electrodynamics+griffiths+2023& ots=x\_SMNpBk4H&sig=O09eTg83\_H82xhX7-D6f4dhKpYM#v=onepage&q=Introduction% 20to%20electrodynamics%20griffiths%202023&f=false. Acesso em: 07 de abr de 2024.

94 ZHANG, L. *et al.* Magnetic field regulating the graphite electrode for excellent lithium-ion batteries performance. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, ACS Publications, Washington, v. 7, n. 6, p. 6152–6160, fev 2019. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acssuschemeng.8b06358. Acesso em: 07 de abr de 2024. 95 SHEN, K.; XU, X.; TANG, Y. Recent progress of magnetic field application in lithiumbased batteries. **Nano Energy**, Elsevier, Amsterdam, v. 92, p. 106703–106722, fev 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2211285521009538. Acesso em: 07 de abr de 2024.

96 SHEN, K. *et al.* Magnetic field–suppressed lithium dendrite growth for stable lithiummetal batteries. **Advanced Energy Materials**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 9, n. 20, p. 1900260–1900268jj, abr 2019. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10. 1002/aenm.201900260. Acesso em: 07 de abr de 2024.

97 COSTA, C. M. *et al.* Magnetically active lithium-ion batteries towards battery performance improvement. **Iscience**, Elsevier, Amsterdam, v. 24, n. 6, p. 102691–102711, jun 2021. Disponível em: https://www.cell.com/iscience/fulltext/S2589-0042(21)00659-3. Acesso em: 07 de abr de 2024.

98 LUO, S.; ELOUARZAKI, K.; XU, Z. J. Electrochemistry in magnetic fields. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 61, n. 27, p. 202203564– 202203586, abr 2022. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/anie. 202203564. Acesso em: 07 de abr de 2024.

99 CHENG, R. *et al.* Effect of magnetic field on the performance of a deep eutectic solvent-based redox flow battery from polarization perspective. **E3S Web Conf.**, v. 194, p. 02027–02031, out 2020. Disponível em: https://doi.org/10.1051/e3sconf/202019402027. Acesso em: 07 de abr de 2024.

100 CHENG, R. *et al.* Effect of exerted magnetic field on the performance of nonaqueous iron-vanadium redox flow battery with deep eutectic solvent (DES) electrolyte. **Electrochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 399, p. 139404–139414, dez 2021. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0013468621016947. Acesso em: 07 de abr de 2024.

101 RUAN, G. *et al.* Study on the influence of magnetic field on the performance of lithium-ion batteries. **Energy Reports**, Elsevier, Amsterdam, v. 8, p. 1294–1304, jul 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352484722003420. Acesso em: 07 de abr de 2024.

102 CHENG, H.-M.; WANG, F.-M.; CHU, J. P. Effect of lorentz force on the electrochemical performance of lithium-ion batteries. **Electrochemistry Communications**, Elsevier, Amsterdam, v. 76, p. 63–66, mar 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1388248117300310. Acesso em: 07 de abr de 2024.

103 BENDERS, S. *et al.* Mapping oscillating magnetic fields around rechargeable batteries. **Journal of Magnetic Resonance**, Elsevier, Amsterdam, v. 319, p. 106811–106819, out 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1090780720301294. Acesso em: 07 de abr de 2024.

104 WANG, W.; LU, Y.-C. External field–assisted batteries toward performance improvement. **SusMat**, Wiley Online Library, New Jersey, v. 3, n. 2, p. 146–159, mar 2023. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/sus2.119. Acesso em: 07 de abr de 2024.

105 HASSAN, M. Impact of iron oxide particles concentration under a highly oscillating magnetic field on ferrofluid flow. **The European Physical Journal Plus**, Springer, Heidelberg,

v. 133, n. 6, p. 230–244, jun 2018. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1140/epjp/i2018-12045-7. Acesso em: 07 de abr de 2024.

106 TIMMEL, C.; HORE, P. Oscillating magnetic field effects on the yields of radical pair reactions. **Chemical Physics Letters**, Elsevier, Amsterdam, v. 257, n. 3-4, p. 401–408, jul 1996. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0009261496004666. Acesso em: 07 de abr de 2024.

107 WU, H.-j. *et al.* Dynamic magnetic properties of a double-layer core–shell graphene nanoisland in an oscillating magnetic field. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, Amsterdam, v. 515, p. 167306–167318, dez 2020. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885320309069. Acesso em: 07 de abr de 2024.

108 LIU, W. *et al.* Impact of oscillating magnetic field on the thermal-conductivity of water-fe3o4 and water-fe3o4/cnt ferro-fluids: experimental study. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, Amsterdam, v. 484, p. 258–265, ago 2019. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319305645. Acesso em: 07 de abr de 2024.

109 DEMPSEY, D.; LEVINSEN, M.; ULRICH, B. Energy storage and subharmonic oscillations in josephson junctions. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, New York, v. 11, n. 2, p. 811–814, mar 1975. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1058610. Acesso em: 07 de abr de 2024.

110 SCHUMACHER, K. R.; RILEY, J. J.; FINLAYSON, B. A. Effects of an oscillating magnetic field on homogeneous ferrofluid turbulence. **Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics**, APS, Melville, v. 81, n. 1, p. 016317–0163129, jan 2010. Disponível em: https://journals.aps.org/pre/abstract/10.1103/PhysRevE.81.016317. Acesso em: 07 de abr de 2024.

111 JAFRI, H. M. *et al.* Numerical simulation of vortex dynamics in type-ii superconductors in oscillating magnetic field using time-dependent ginzburg–landau equations. **Journal of Physics: condensed matter**, IOP Publishing, Bristol, v. 29, n. 50, p. 505701–505718, nov 2017. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-648X/aa8d82/meta. Acesso em: 07 de abr de 2024.

112 KIM, D.; YUN, K. Energy harvester using contact-electrification of magnetic fluid droplets under oscillating magnetic field. **Journal of Physics: conference series**, Bristol, v. 660, n. 1, p. 012108–012112, 2015. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10. 1088/1742-6596/660/1/012108/meta. Acesso em: 07 de abr de 2024.

113 YAN, S. *et al.* Energy storage enhancement of paraffin with a solar-absorptive rgo@ ni film in a controllable magnetic field. **Energy Conversion and Management**, Elsevier, Amsterdam, v. 251, p. 114938–114951, jan 2022. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0196890421011146. Acesso em: 07 de abr de 2024.

114 SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. São Paulo: Amgh Editora, 2013. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id= HuMrIer-NYsC&printsec=frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 07 de mar de 2024.
115 SIMONE, A. D. Energy minimizers for large ferromagnetic bodies. Archive for Rational Mechanics and Analysis, Springer-Verlag, Berlin, v. 125, p. 99–143, 1993. Disponível em: https://www.academia.edu/download/47325568/bf0037681120160718-9221-zecjhm.pdf. Acesso em: 11 de abr de 2024.

116 SMITH, R. C. *et al.* A homogenized energy framework for ferromagnetic hysteresis. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, New York, v. 42, n. 7, p. 1747–1769, jul 2006. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/1644892. Acesso em: 11 de abr de 2024.

117 USOV, N. A.; GREBENSHCHIKOV, Y. B. Micromagnetics of small ferromagnetic particles. *In*: USOV, N.A.; GREBENSHCHIKOV, Y.B. **Magnetic nanoparticles**. San Diego: John Wiley Sons, 2009. p. 303-347. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10. 1002/9783527627561.ch8. Acesso em: 11 de abr de 2024.

118 HAUSER, H. Energetic model of ferromagnetic hysteresis. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, Maryland, v. 75, n. 5, p. 2584–2597, mar 1994. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/75/5/2584/498795/ Energetic-model-of-ferromagnetic-hysteresis. Acesso em: 11 de abr de 2024.

119 EGAMI, T.; GRAHAM, C. Domain walls in ferromagnetic dy and tb. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, Maryland, v. 42, n. 4, p. 1299–1300, mar 1971. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/42/4/1299/786236/ Domain-Walls-in-Ferromagnetic-Dy-and-Tb?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 11 de abr de 2024.

120 BULAEVSKII, L.; GINZBURG, V. Temperature dependence of the shape of the domain wall in ferromagnetics and ferroelectrics. **Sov. Phys. JETP**, Moscow, v. 18, n. 2, p. 530–535, fev 1964. Disponível em: http://www.jetp.ras.ru/cgi-bin/dn/e\_018\_02\_0530.pdf. Acesso em: 11 de abr de 2024.

121 RAO, V. S. Eddy-current losses in finite sections of solid iron under saturation. **Proceedings of the Institution of Electrical Engineers**, IET, v. 111, n. 2, p. 343–348, fev 1964. Disponível em: https://digital-library.theiet.org/content/journals/10.1049/piee.1964.0057. Acesso em: 09 de abr de 2024.

122 REN, X.; CORCOLLE, R.; DANIEL, L. A 2d finite element study on the role of material properties on eddy current losses in soft magnetic composites. **The European Physical Journal Applied Physics**, EDP Sciences, v. 73, n. 2, p. 20902–20907, fev 2016. Disponível em: https://www.epjap.org/articles/epjap/abs/2016/02/ap150363/ap150363.html. Acesso em: 09 de abr de 2024.

123 UPADHAYAY, P.; PATWARDHAN, V. Magnet eddy-current losses in external rotor permanent magnet generator. *In*: INTERNATIONAL CONFERENCE ON RENEWABLE ENERGY RESEARCH AND APPLICATIONS, 2013, Madrid. **Proceedings** [...]. Madrid: IEEE, 2013. p. 1068-1071. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/ 6749911. Acesso em: 09 de abr de 2024.

124 MORA, J. F. **Máquinas eléctricas**. Madrid: McGraw-Hill, 2008. v. 5. Disponível em: https://www.academia.edu/40583251/Maquinas\_electricas\_jesus\_fraile\_mora. Acesso em: 07 de mar de 2024.

125 GONZÁLEZ-TEODORO, J. R.; ROMERO-CADAVAL, E.; ASENSI, R. Per-unit hysteresis and eddy loss method based on 3d finite elements for non-symmetric toroidal magnetic. **IEEE Access**, IEEE, New Jersey, v. 8, p. 34919–34928, fev 2020. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9003248. Acesso em: 09 de abr de 2024.

126 ZHANG, C. *et al.* Eddy-current losses estimation on nonlinear magnetic property in single-phase wound core. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, New York, v. 58, n. 10, p. 1–5, abr 2021. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/9404211. Acesso em: 09 de abr de 2024.

127 DLALA, E. *et al.* Interdependence of hysteresis and eddy-current losses in laminated magnetic cores of electrical machines. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, New York, v. 46, n. 2, p. 306–309, jan 2010. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/5393117. Acesso em: 09 de abr de 2024.

128 TAO, M. *et al.* Eddy current losses of giant magnetostrictors: modeling and experimental analysis. **Jixie Gongcheng Xuebao**, China, v. 48, n. 13, p. 146–151, jun 2012. Disponível em: http://qikan.cmes.org/jxgcxb/CN/article/downloadArticleFile.do?attachType=PDF&id=23024. Acesso em: 09 de abr de 2024.

129 SLAUGHTER, J. Investigation of eddy current losses in laminated terfenol-d drivers. **The Journal of the Acoustical Society of America**, Acoustical Society of America, New York, v. 109, n. 5, p. 2435–2435, mai 2001. Disponível em: https://pubs.aip.org/asa/jasa/article/ 109/5\_Supplement/2435/551914/Investigation-of-eddy-current-losses-in-laminated. Acesso em: 09 de abr de 2024.

130 SOVSKII, S. V. V. **Ferromagnetic resonance**: the phenomenon of resonant absorption of a high-frequency magnetic field in ferromagnetic substances. London: Pergamon Press, 1966. Disponível em: https://books.google.com.br/books?id=j5s3BQAAQBAJ&printsec= frontcover&hl=pt-BR#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 11 de abr de 2024.

131 KITTEL, C. Interpretation of anomalous larmor frequencies in ferromagnetic resonance experiment. **Physical Review**, APS, Maryland, v. 71, n. 4, p. 270–271, fev 1947. Disponível em: https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.71.270.2. Acesso em: 07 de mar de 2024.

132 KITTEL, C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. **Physical Review**, APS, Maryland, v. 73, n. 2, p. 155–162, jan 1948. Disponível em: https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.73.155. Acesso em: 07 de mar de 2024.

133 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. **Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion**, Moscow, v. 8, n. 153, p. 153 – 169, jan 1935. Disponível em: http://archive.ujp.bitp.kiev.ua/files/journals/53/si/53SI06p.pdf. Acesso em: 07 de out de 2024.

HIRSCH, J. Spin hall effect. Physical Review Letters, APS, Maryland, v. 83, n. 9,
p. 1834–1838, ago 1999. Disponível em: https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/
PhysRevLett.83.1834. Acesso em: 07 de mar de 2024.

135 FERT, A.; LEVY, P. M. Spin hall effect induced by resonant scattering on impurities in metals. **Physical Review Letters**, APS, Maryland, v. 106, n. 15, p. 157208–157212, abr 2011. Disponível em: https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.106.157208. Acesso em: 11 de abr de 2024.

136 VERA-MARUN, I. J.; RANJAN, V.; WEES, B. J. V. Nonlinear detection of spin currents in graphene with non-magnetic electrodes. **Nature Physics**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 8, n. 4, p. 313–316, fev 2012. Disponível em: https://www.nature.com/articles/nphys2219. Acesso em: 11 de abr de 2024.

137 CHIEN, C.; WESTGATE, C. R. **The Hall effect and its applications**. New York: Springer Science & Business Media, 2013. Disponível em: https://link.springer.com/book/10. 1007/978-1-4757-1367-1. Acesso em: 07 de mar de 2024.

138 SMIT, J. The spontaneous hall effect in ferromagnetics ii. **Physica**, Elsevier, Amsterdam, v. 24, n. 1-5, p. 39–51, 1958. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0031891458935419. Acesso em: 07 de mar de 2024.

139 BERGER, L. Side-jump mechanism for the hall effect of ferromagnets. **Physical Review B**, APS, Maryland, v. 2, n. 11, p. 4559–4566, dez 1970. Disponível em: https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.2.4559. Acesso em: 07 de mar de 2024.

140 CRÉPIEUX, A.; BRUNO, P. Theory of the anomalous hall effect from the kubo formula and the dirac equation. **Physical Review B**, APS, Maryland, v. 64, n. 1, p. 014416–014432, jun 2001. Disponível em: https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.64.014416. Acesso em: 07 de mar de 2024.

141 TAKAHASHI, S.; MAEKAWA, S. Spin current, spin accumulation and spin hall effect. **Science and Technology of Advanced Materials**, IOP Publishing, London, v. 9, n. 1, p. 014105–014116, mar 2008. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/ 1468-6996/9/1/014105/meta. Acesso em: 07 de mar de 2024.

142 HOFFMANN, A. Spin hall effects in metals. **IEEE Transactions on Magnetics**, IEEE, New York, v. 49, n. 10, p. 5172–5193, mai 2013. Disponível em: https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/6516040. Acesso em: 11 de abr de 2024.

143 CUNHA, R. *et al.* Nonlinear dynamics of three-magnon process driven by ferromagnetic resonance in yttrium iron garnet. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, Melville, v. 106, n. 19, p. 1–5, mai 2015. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/106/19/192403/27740/Nonlinear-dynamics-of-three-magnon-process-driven?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 10 de abr de 2024.

144 ZHANG, Y. *et al.* Spin hall effect emerging from a noncollinear magnetic lattice without spin–orbit coupling. **New Journal of Physics**, IOP Publishing, Bristol, v. 20, n. 7, p. 073028–073036, jul 2018. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1367-2630/aad1eb/meta. Acesso em: 10 de abr de 2024.

145 KOHN, A. *et al.* The antiferromagnetic structures of IrMn3 and their influence on exchange-bias. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 3, n. 1, p. 2412–2419, ago 2013. Disponível em: https://www.nature.com/articles/srep02412. Acesso em: 10 de abr de 2024.

146 ARPACI, S. *et al.* Observation of current-induced switching in non-collinear antiferromagnetic IrMn3 by differential voltage measurements. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 12, n. 1, p. 3828–3838, jun 2021. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41467-021-24237-y. Acesso em: 10 de abr de 2024.

147 HOLANDA, J. *et al.* Magnetic damping modulation in IrMn3/Ni80 Fe20 via the magnetic spin hall effect. **Physical Review Letters**, APS, Maryland, v. 124, n. 8, p. 087204–087210, fev 2020. Disponível em: https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.124.087204. Acesso em: 10 de abr de 2024.

148 KIMATA, M. *et al.* Magnetic and magnetic inverse spin hall effects in a non-collinear antiferromagnet. **Nature**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 565, n. 7741, p. 627–630, jan 2019. Disponível em: https://www.nature.com/articles/s41586-018-0853-0. Acesso em: 10 de abr de 2024.

149 DYAKONOV, M. I. Possibility of orienting electron spins with current. **JETP Lett. USSR**, Moscow, v. 13, p. 467–469, jun 1971. Disponível em: http://jetpletters.ru/ps/1587/ article\_24366.pdf. Acesso em: 09 de mar de 2024.

150 LIU, L. *et al.* Spin-torque switching with the giant spin hall effect of tantalum. **Science**, American Association for the Advancement of Science, Washington, v. 336, n. 6081, p. 555–558, mai 2012. Disponível em: https://www.science.org/doi/abs/10.1126/science.1218197. Acesso em: 11 de abr de 2024.

151 MACDONALD, A.; TSOI, M. Antiferromagnetic metal spintronics. **Philosophical Transactions of the Royal Society A: mathematical, physical and engineering sciences**, The Royal Society Publishing, London, v. 369, n. 1948, p. 3098–3114, ago 2011. Disponível em: https://royalsocietypublishing.org/doi/abs/10.1098/rsta.2011.0014. Acesso em: 11 de abr de 2024.

152 JUNGWIRTH, T. *et al.* Antiferromagnetic spintronics. **Nature Nanotechnology**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 11, n. 3, p. 231–241, mar 2016. Disponível em: https://www.nature.com/articles/nnano.2016.18. Acesso em: 11 de abr de 2024.

153 ZHAO, X. *et al.* Asymmetric current-driven switching of synthetic antiferromagnets with Pt insert layers. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, London, v. 10, n. 16, p. 7612–7618, 2018. Disponível em: https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2018/nr/c7nr09513a/ unauth. Acesso em: 11 de abr de 2024.

154 ZHOU, W.; APKARIAN R.AND WANG, Z. L.; JOY, D. Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM). *In*: ZHOU, W; WANG, Z.L. **Scanning microscopy for nanotechnology**. New York: Springer New York, 2007. p. 1-40. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0\_1. Acesso em: 07 de mar de 2024.

155 SPENCE, J. C. H. **High-resolution electron microscopy**. Oxford University Press, 2013. Disponível em: https://academic.oup.com/book/26825. Acesso em: 07 de mar de 2024.

156 FONER, S. The vibrating sample magnetometer: experiences of a volunteer. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, Melville, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, abr 1996. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/79/8/4740/495614/ The-vibrating-sample-magnetometer-Experiences-of-a. Acesso em: 07 de mar de 2024.

157 COEY, J. M. **Magnetism and magnetic materials**. New York: Cambridge University Press, 2010. Disponível em: http://siva.bgk.uni-obuda.hu/~szakacs/segedanyagok/0910/ MEEN/coey-magnetism.pdf. Acesso em: 07 de mar de 2024.

158 FREIRE, E. Differential scanning calorimetry. *In*: SHIRLEY, B.A. **Protein stability and folding**. Totowa: Humana Press, 1995. p. 191-218. Disponível em: https://doi.org/10.1385/0-89603-301-5:191.

159 CLAS, S.-D.; DALTON, C. R.; HANCOCK, B. C. Differential scanning calorimetry: applications in drug development. **Pharmaceutical science & technology today**, Elsevier, Amsterdam, v. 2, n. 8, p. 311–320, ago 1999. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/abs/pii/S1461534799001819. Acesso em: 09 de abr de 2024.

160 HABERFELD, J. L.; REFFNER, J. A. Thermal optical analysis and differential scanning calorimetry of chemically crosslinked polyethylene. **Thermochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 15, n. 3, p. 307–313, jun 1976. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/abs/pii/004060317685085X. Acesso em: 09 de abr de 2024.

161 SCHICK, C. *et al.* Differential scanning calorimetry and differential thermal analysis. **Characterization of Materials**, John Wiley & Sons Inc, New York, p. 483–495, out 2012. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/0471266965.com030.pub2. Acesso em: 09 de abr de 2024.

162 ASHWATH, J.; PAVITHRAN, M.; SANTOSH, S. Fabrication, processing and characterization of cu-based smart alloys. **Materials Today: proceedings**, Elsevier, Amsterdam, v. 72, p. 2497–2500, 2023. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/ science/article/abs/pii/S2214785322063684. Acesso em: 11 de abr de 2024.

163 PUSCASU, E. *et al.* Stable colloidal suspension of magnetic nanoparticles for applications in life sciences. **Materials Today: proceedings**, Elsevier, Amsterdam, v. 2, n. 6, p. 3813–3818, 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785315007257. Acesso em: 11 de abr de 2024.

164 BAICHOO, N. *et al.* A stepscan differential scanning calorimetry study of the thermal behavior of chocolate. **Food Biophysics**, Springer, New York, v. 1, p. 169–177, out 2006. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s11483-006-9018-z. Acesso em: 09 de abr de 2024.

165 MCELHANEY, R. N. The use of differential scanning calorimetry and differential thermal analysis in studies of model and biological membranes. **Chemistry and Physics of Lipids**, Elsevier, Amsterdam, v. 30, n. 2-3, p. 229–259, mai 1982. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0009308482900536. Acesso em: 09 de abr de 2024.

166 PRIME, R. B. *et al.* Thermogravimetric analysis (TGA). *In*: **Thermal Analysis of Polymers**. John Wiley & Sons, p. 241–317, 2009. Disponível em: https://onlinelibrary.wiley. com/doi/abs/10.1002/9780470423837.ch3.

167 ALZATE, M. *et al.* Iron/multiwalled carbon nanotube (Fe/MWNT) hybrid materials characterization: thermogravimetric analysis as a powerful characterization technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, Springer, Budapeste, v. 147, n. 22, p. 12355–12363, jul 2022. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10973-022-11446-w. Acesso em: 09 de abr de 2024.

168 SCHAWE, J. E.; ZIEGELMEIER, S. Determination of the thermal short time stability of polymers by fast scanning calorimetry. **Thermochimica Acta**, Elsevier, Amsterdam, v. 623, p. 80–85, jan 2016. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040603115004712?via%3Dihub. Acesso em: 09 de abr de 2024.

169 WIEBOLDT, R. C.; LOWRY, S. R.; ROSENTHAL, R. J. TGA/FT-IR: thermogravimetric analysis with fourier transform infrared detection of evolved gases. **Microchimica Acta**, Springer, London, v. 94, p. 179–182, jan 1988. Disponível em: https://link.springer.com/article/ 10.1007/BF01205865. Acesso em: 09 de abr de 2024.

170 CHIKINA, A. *et al.* Strong ferromagnetism at the surface of an antiferromagnet caused by buried magnetic moments. **Nature Communications**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 5, n. 1, p. 3171–3177, jan 2014. Disponível em: https://www.nature.com/articles/ncomms4171. Acesso em: 11 de abr de 2024.

171 ROOS, M. *et al.* Magnetization and antiferromagnetic coupling of the interface between a 20 nm Y3Fe5O12 film and Gd3Ga5O12 substrate. **Physical Review Materials**, APS, Maryland, v. 6, n. 3, p. 034401–034425, mar 2022. Disponível em: https: //journals.aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.6.034401. Acesso em: 11 de abr de 2024.

172 NAKAGAWA, K. *et al.* Surface anisotropic magnetoresistance in the antiferromagnetic semiconductor Cr Sb 2. **Physical Review B**, APS, Maryland, v. 107, n. 18, p. 180405–180420, mai 2023. Disponível em: https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.107. L180405. Acesso em: 11 de abr de 2024.

173 HOLANDA, J.; SILVA, D.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Angular dependence of the coercivity in arrays of ferromagnetic nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Elsevier, Amsterdam, v. 378, p. 228–231, mar 2015. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314011548. Acesso em: 11 de abr de 2024.

174 GERADORES de forma de onda da série 33500B: folheto de dados. 2012. https://assets-us-01.kc-usercontent.com/ecb176a6-5a2e-0000-8943-84491e5fc8d1/ d790bb74-734d-4f8c-a5fa-fc88622a44e3/5991-0692PTBR.pdf. Acesso em: 10 de abr de 2024.

175 ENCODER controlled single channel adjustable DC power supply. 2018. https://www.farnell.com/datasheets/2724054.pdf. Acesso em: 10 de abr de 2024.

176 DIGITAL storage oscilloscopes: TBS1000B series datasheet. 2019. https://www.tek.com/ en/datasheet/digital-storage-oscilloscopes-2. Acesso em: 10 de abr de 2024.

177 MODEL 5170/5180 gauss/telsa meter: instruction manual. 2012. Disponível em: https://fwbell.com/wp-content/uploads/2017/12/UN1260.pdf. Acesso em: 10 de abr de 2024.

178 DAMON, R.; ESHBACH, J. Magnetostatic modes of a ferromagnet slab. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 19, n. 3, p. 308–320, mai 1961. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369761900415. Acesso em: 09 de abr de 2024.

179 BEDNARCZYK, K. *et al.* Effect of polyaniline content and protonating dopants on electroconductive composites. **Scientific Reports**, Nature Publishing Group UK London, London, v. 11, n. 1, p. 7487–7498, abr 2021. Disponível em: https://www.nature.com/articles/ s41598-021-86950-4. Acesso em: 09 de abr de 2024.

180 VIRJI, S. *et al.* Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms. **Nano Letters**, ACS Publications, Washington, v. 4, n. 3, p. 491–496, fev 2004. Disponível em: https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl035122e. Acesso em: 09 de abr de 2024.

181 JANG, J.; HA, J.; CHO, J. Fabrication of water-dispersible polyaniline-poly(4styrenesulfonate) nanoparticles for inkjet-printed chemical-sensor applications. **Advanced Materials**, New Jersey, v. 19, n. 13, p. 1772–1775, jun 2007. Disponível em: https: //onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.200602127. Acesso em: 09 de abr de 2024.

182 FRANÇA, C. *et al.* Transmission electron microscopy as a realistic data source for the micromagnetic simulation of polycrystalline nickel nanowires. **Computational Materials Science**, Elsevier, Amsterdam, v. 128, p. 42–44, fev 2017. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0927025616305493. Acesso em: 09 de abr de 2024.

183 ARAÚJO, A. D. *et al.* Synthesis, characterization and magnetic properties of polyanilinemagnetite nanocomposites. **Synthetic Metals**, Elsevier, v. 160, n. 7-8, p. 685–690, abr 2010. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0379677910000135. Acesso em: 09 de abr de 2024.

184 TOMENO, I. *et al.* Magnetic neutron scattering study of ordered Mn3Ir. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, Maryland, v. 86, n. 7, p. 3853–3856, out 1999. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/86/7/3853/688180/ Magnetic-neutron-scattering-study-of-ordered-Mn3Ir. Acesso em: 10 de abr de 2024.

185 KONG, W. *et al.* Field-free spin hall effect driven magnetization switching in Pd/Co/IrMn exchange coupling system. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, Maryland, v. 109, n. 13, p. 132402–132408, set 2016. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/109/ 13/132402/32303/Field-free-spin-Hall-effect-driven-magnetization?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 11 de abr de 2024.

186 ZHANG, W. *et al.* Determination of the Pt spin diffusion length by spin-pumping and spin hall effect. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, Maryland, v. 103, n. 24, p. 242414–242418, dez 2013. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/103/ 24/242414/25878/Determination-of-the-Pt-spin-diffusion-length-by?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 11 de abr de 2024.

187 ARORA, M. *et al.* Structural, magnetic and optical properties of Ho-Co codoped BiFeO3 nanoparticles. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 132, p. 327–330, out 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X14011598. Acesso em: 12 de abr de 2024.

188 LAKSHMI, S. D.; BANU, I. S. Multiferroism and magnetoelectric coupling in single-phase MakeUppercase Yb and X (X= Nb, Mn, Mo) co-doped BiFeO3 ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, Cham, v. 89, p. 713–721, dez 2019. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-018-4901-x. Acesso em: 12 de abr de 2024.

189 LIU, Y.; ZUO, R. Tunable morphology and optical absorption of bismuth ferrite synthesized by sol–gel–hydrothermal method. **Journal of Materials Science: materials in electronics**, Springer, Dordrecht, v. 23, p. 2276–2281, jun 2012. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-012-0816-4. Acesso em: 12 de abr de 2024.

190 ZAGURY, N.; REZENDE, S. M. Theory of macroscopic excitations of magnons. **Physical Review B**, APS, Maryland, v. 4, n. 1, p. 201–208, jul 1971. Disponível em: https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.4.201. Acesso em: 10 de abr de 2024.

191 BÉA, H. *et al.* Influence of parasitic phases on the properties of BiFeO3 epitaxial thin films. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, Maryland, v. 87, n. 7, p. 072508–072512, ago 2005. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/87/7/072508/117446/ Influence-of-parasitic-phases-on-the-properties-of?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 10 de abr de 2024.

192 MURAKAMI, M. *et al.* Microstructure and phase control in Bi-Fe-O multiferroic nanocomposite thin films. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, Maryland, v. 88, n. 11, p. 112505–112508, mar 2006. Disponível em: https://pubs.aip.org/aip/apl/article-abstract/88/ 11/112505/331441/Microstructure-and-phase-control-in-Bi-Fe-O?redirectedFrom=fulltext. Acesso em: 10 de abr de 2024.

193 ARORA, M. *et al.* Structural, magnetic and optical properties of Ho-Co codoped BiFeO3 nanoparticles. **Materials Letters**, Elsevier, Amsterdam, v. 132, p. 327–330, out 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X14011598. Acesso em: 10 de abr de 2024.

194 KABOS, P.; STALMACHOV, V. **Magnetostatic waves and their application**. Bratislava: Springer Science & Business Media, 2012. Disponível em: https://books.google. com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=5-D6CAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP8&dq=Magnetostatic+ waves+and+their+application&ots=ChQToy8pUE&sig=xFJ2f9Qe41FIM120XAsOkTSzCXk# v=onepage&q=Magnetostatic%20waves%20and%20their%20application&f=false. Acesso em: 07 de abr de 2024.

195 LAKSHMI, S. D.; BANU, I. S. Multiferroism and magnetoelectric coupling in single-phase Yb and X (X= Nb, Mn, Mo) co-doped BiFeO3 ceramics. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, Springer, London, v. 89, p. 713–721, dez 2019. Disponível em: https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-018-4901-x. Acesso em: 10 de abr de 2024.

196 ÖZDEMIR, Ö.; DUNLOP, D. J.; MOSKOWITZ, B. M. Changes in remanence, coercivity and domain state at low temperature in magnetite. **Earth and Planetary Science Letters**, Elsevier, Amsterdam, v. 194, n. 3-4, p. 343–358, jan 2002. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0012821X01005623. Acesso em: 09 de abr de 2024.

197 WALKER, L. R. Magnetostatic modes in ferromagnetic resonance. **Phys. Rev.**, American Physical Society, Maryland, v. 105, p. 390–399, Jan 1957. Disponível em: https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.105.390. Acesso em: 10 de abr de 2024.

198 HOLANDA, J. Analyzing the magnetic interactions in nanostructures that are candidates for applications in spintronics. **Journal of Physics D**, IOP Publishing, Bristol, v. 54, n. 24, p. 245004–245011, mar 2021. Disponível em: https://iopscience.iop.org/article/10.1088/ 1361-6463/abeb40/meta. Acesso em: 07 de mar de 2024.

199 HOLANDA, J. *et al.* Effective surface anisotropy in polycrystalline ferromagnetic nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**, Amsterdam, v. 617, p. 639–641, dez 2014. Disponível em: https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814018520. Acesso em: 07 de mar de 2024.

200 CHAPRA, S. C.; CANALE, R. P. **Métodos Numéricos para Engenharia**. 7. ed. São Paulo: McGraw Hill Brasil, 2016. Disponível em: https://www.academia.edu/39125777/ Métodos\_Numéricos\_para\_Engenharia. Acesso em: 07 de mar de 2024.

## **APÊNDICE A – FUNÇÃO DE HEAVISIDE**

Algoritmo utilizado para modular os pulsos através da função de Heaviside . O programa utilizado para usar este algoritmo foi o Python 3.

```
1 import matplotlib.pyplot as plt
2 import numpy as np
3 %matplotlib inline
4
5 def heaviside(L,G,N):
6
    t = 0
    H = 0
7
    T = L + G
8
9
    x = []
    y = []
10
    if N == 1:
11
      while t < T :
12
13
        if 0<t<L:
14
          H = 10
        elif t<0 or t>L:
15
         Н = О
16
17
        x.append(t)
18
        y.append(H)
        t = t + 1
19
    else :
20
     while t < N*T:
21
        for i in range(N):
22
          if O<t<L :
23
            H = 10
24
          elif T*(i) <t < (i) *T+ L:</pre>
25
           H = 10
26
27
           else:
28
             H = 0
29
           x.append(t)
30
           y.append(H)
           t = t + 1
31
32
    plt.plot(x,y,"r-2")
33
    plt.ylabel('P(t)(mW)')
34
    plt.xlabel('t(ns)')
35
    return plt.show()
36
37
38 if _____ == "____main___":
    L = int(input("Largura do Pulso:"))
39
    G = int(input("Intervalo:"))
40
    N = int(input("Numero de pulsos:"))
41
42
    heaviside(L,G,N)
```

## APÊNDICE B – RELAÇÕES DE DISPERSÃO

A teoria dos modos magnetostáticos e suas excitações elementares está bem estabelecida na literatura (178, 197–199). 197 foi o primeiro a apresentar uma teoria dos modos magnetostáticos para o caso de esferas, introduzindo os "modos de Walker". Damon e Eshbach (178) posteriormente expandiram a teoria para filmes ferromagnéticos.

Neste trabalho, aplicamos a teoria desenvolvida por Damon e Eshbach (178) para um filme ferromagnético de material YIG. Em seguida, determinamos os possíveis modos para a ferrita de bismuto (BiFeO<sub>3</sub> ou BFO), mediante o método de Müller (200), a partir da equação fundamental que descreve os possíveis modos em um filme (anti)ferromagnético (Equação (1)):

$$2 \cdot (1+\kappa) \cdot \sqrt{-\delta} \cdot \cot(k_x t) + \delta \cdot (1+\kappa)^2 - v^2 \cdot \operatorname{sen}^2(\theta_k) + 1 = 0.$$
(1)

Entre os modos existentes, somente avaliamos os modos de superfície e de volume.

Primeiro para  $\delta > 0$ , onde  $k_x$  é imaginário, que corresponde ao modo de superfície. Em seguida, para  $\delta < 0$ , onde todas as componentes do vetor de onda são reais, correspondendo ao modo de volume.

Para o modo de superfície, temos,  $\theta_k = \pi/2$ . Logo,  $\delta = 1$  e  $k_x = (-1)^{1/2}k = \pm ik$ , sendo  $\cot(k_x t) = \coth(kt)/i$ , com  $k_x = +ik$ . Com isso, podemos reescrever a Equação (1) como:

$$2 \cdot (1+\kappa) \cdot \operatorname{coth}(k_x t) + \delta \cdot (1+\kappa)^2 - \nu^2 \cdot \operatorname{sen}^2(\theta_k) + 1 = 0.$$
<sup>(2)</sup>

A solução para a Equação (2) é obtida analiticamente a partir da seguinte relação de dispersão:

$$\Omega^2 = \Omega_H^2 + \Omega_H + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{1 + \cot h(kt)} \right), \quad \text{onde } \Omega_H = \frac{H}{4\pi M}, \ \Omega = \frac{\omega}{4\pi M\gamma}.$$
(3)

Agora, usando as expressões obtidas, reescrevemos a Equação (3):

$$\omega^{2} = \gamma^{2} \left( H^{2} + 4\pi M H + (2\pi M)^{2} \left( 1 - e^{-2tk} \right) \right).$$
(4)

Para o modo de volume, temos  $\theta_k = 0$ . Logo a Equação (1) se escreve:

$$2(1+\kappa)\sqrt{-\delta}\cot(k_{x}t) + \delta(1+\kappa)^{2} + 1 = 0, \text{ com } \delta = 1/(1+\kappa).$$
(5)

A Equação (5) pode ser resolvida apenas numericamente, com exceção para  $k_y = 0$ , onde a propagação da onda de spin ocorre na direção de  $k_z$  e tem-se,  $k_x = k_x = +\sqrt{-\delta}k_z = +\sqrt{-\delta}k$ . Dito isso, podemos reescrever a Equação (5) como:

$$2 \coth\left(\frac{kt}{\sqrt{1+\kappa}}\right) + \frac{1}{\sqrt{1+\kappa}} + \sqrt{1+\kappa} = 0, \quad \text{onde } \kappa = \frac{\Omega_H}{\Omega_H^2 - \Omega^2}, \ \nu = \frac{\Omega}{\Omega_H^2 - \Omega^2}.$$
 (6)

Isto é,

$$\Omega_{H}^{2} + 4\Omega_{H} \left(\Omega_{H}^{2} - \Omega^{2}\right) \left(\frac{1}{2} - \coth\left(\frac{kt}{\sqrt{1+\kappa}}\right)\right) + 4\left(\Omega_{H}^{2} - \Omega^{2}\right) \left(1 - \coth\left(\frac{kt}{\sqrt{1+\kappa}}\right)\right) = 0.$$
<sup>(7)</sup>

Resolvendo-a para k próximo de zero, obtém-se a relação de dispersão.

Apesar dessa equação ter sido desenvolvida originalmente para o caso de uma placa infinita, neste trabalho a aplicamos para o caso de filmes de dimensões finitas. Para que essa aproximação seja válida consideramos as variáveis  $k_x = n_x \pi/L_x$  e  $k_z = n_z \pi/L_z$ , como  $L_x, L_z >> L_y = d$ , onde *d* é a espessura do filme.

Para obter raízes da Equação (4) e da Equação (7), que determinam a frequência de ressonância ferromagnética ( $\omega_k$ ) para os modos de superfície ( $k_x$ ) e volume ( $k_z$ ), respectivamente, apresentados na Figura 30, usou-se a linguagem Python e a função findroot da biblioteca mpmath, que possui implementado o método de Müller.



Figura 30 – Relações de dispersão YIG. (a) modos de superfície. (b) modos de volume.

Algoritmo utilizado para realização dos cálculos numéricos das relações de dispersão para modos de superfície de um filme ferromagnético. O programa utilizado para usar este algoritmo foi o Python 3.

```
2 import matplotlib.pyplot as plt
3 from mpmath import mp , findroot
4 import cmath as mt
5 import pandas as pd
6
7 # Variaveis
8 M = 1.76 / (4 * np.pi) # kG
9 Gamma = 2.8 \# GHz/kOe
10 H = 0.615 \# kOe
11 Ha = 0.005 \# kOe
12 Lz = 0.4 \# cm
13 Lx = 1.0 \# cm
14 d = 1e-1 \# cm
15 OmegaM = Gamma * 4 * np.pi * M
16 OmegaH = Gamma * (H + Ha)
17 OmegakExp = 3.4 \# GHz
18
19 # Funcoes
20 def kappa(Omegak):
21
   return (OmegaM * OmegaH) / (OmegaH**2 - Omegak**2)
22
23
24 def nu(Omegak):
   return (OmegaM * Omegak) / (OmegaH**2 - Omegak**2)
25
26
27 def eta():
  resultado = kz/kx
28
29
   return resultado
30
31 def p1():
32
    return (1 + eta() * * 2)
33
34 def p2(Omegak):
   return (1 + kappa(Omegak))
35
36
37 def p3(Omegak):
    return (1 + eta()**2 + kappa(Omegak))
38
39
40 def fs(Omegak):
   resultado = p1() + 2* mt.sqrt(p1()) * mt.sqrt(p3(Omegak)/p2(Omegak)) * (
41
     p2(Omegak)) * (1/np.tanh(kx * d * mt.sqrt(p3(Omegak)/p2(Omegak)))) + (p2)
     (Omegak)**2) * (p3(Omegak)/p2(Omegak)) - nu(Omegak)**2
   return resultado
42
43
44 # Relacao de dispersao
45 VOmegakXk = []
46 VOmegakExpXk = []
47 Vkx = []
```

```
48 kz = 1 * (np.pi/Lz)
49 \text{ kx} = 1
50 while kx < 3000:
51
    try:
      kx = float(kx) # Convertendo o argumento kx para float
52
53
      sol = findroot(fs, H, tol= 1.e-5, solver='muller') # determinacao da
     raiz da equacao caracteristica
      Omegak = float(sol.real)
54
55
      VOmegakXk.append(Omegak)
56
      VOmegakExpXk.append(OmegakExp)
57
      Vkx.append(kx)
      kx += 0.5
58
59
    except:
      kx += 0.5
60
61
      pass
62
63 # Velocidade de grupo
64 fOmegak = np.interp(Vkx, Vkx, VOmegakXk) # Cria a funcao de interpolacao
65 vg = 2 * np.pi * np.gradient(fOmegak, Vkx)
66 Vvg = (vg.ravel().tolist())
67
68 # Graficos
69 plt.plot(Vkx, VOmegakExpXk, label=''r'$\omega kExp$', color="blue")
70 plt.plot(Vkx, VOmegakXk, label=''r'$\omega k$', color="red")
71 plt.xlabel('kx')
72 plt.title('Modos de superficie')
73 plt.legend()
74 plt.show()
75
76 plt.plot(Vkx, VOmegakXk, label=''r'$\omega k$', color="red")
77 plt.xlabel('kx')
78 plt.title('Relacao de Dispersao')
79 plt.legend()
80 plt.show()
81
82 plt.plot(Vkx, Vvg, label='Velocidade de Grupo', color="red")
83 plt.xlabel('kx')
84 plt.ylabel('vg')
85 plt.legend()
86 plt.show()
87
88 #Exportar os dados para pasta
89 resultado_dispersao = list(zip(Vkx, VOmegakXk))
90 df = pd.DataFrame(resultado_dispersao, columns=['kx', ''r'$\omega k$'])
91 df.to_csv("dispers_superficie.csv")
92 resultado_velocidade = list(zip(Vkx, Vvg))
93 df2 = pd.DataFrame(resultado_velocidade, columns=['kx', 'vg'])
94 df2.to_csv("velocidade_superficie.csv")
```