



Universidade Federal de Pernambuco  
Centro de Ciências Exatas e da Natureza  
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

José Cleto Antonio Monte

EFEITO DA ADIÇÃO DE NIQUEL NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA GRANADA DE ÍTRIO E FERRO

Recife

2017

José Cleto Antonio Monte

EFEITO DA ADIÇÃO DE NIQUEL NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DAS GRANADA DE FERRO E  
ÍTRIO

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Co-orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Elaine Cristina de Freitas CRB 4-1790

M772e Monte, José Cleto Antonio  
Efeito da adição de níquel nas propriedades estruturais e magnéticas da granada de ítrio e ferro / José Cleto Antonio Monte . – 2017.  
72 f.: fig., tab.  
  
Orientador: Eduardo Padrón Hernández e Ramón Raudel Peña Garcia.  
Dissertação (Mestrado)– Universidade Federal de Pernambuco. CCEN.  
Física. Recife, 2017.  
Inclui referências.  
  
1. Magnetismo. 2. Física da Matéria. 3. Nanopartículas. 4. Medidas estruturais. I. Hernández, Eduardo Padrón (orientador). II. Garcia, Ramón Raudel Peña (orientador). III. Título

538

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2018-06

José Cleto Antonio Monte

EFEITO DA ADIÇÃO DE NIQUEL NAS PROPRIEDADES  
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA GRANADA DE FERRO E ÍTRIO

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-Graduação em Ciência de Materiais  
da Universidade Federal de Pernambuco,  
como requisito parcial para a obtenção do  
título de Mestre em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 30 / 10 / 2017

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>a</sup>. Juliana Angeiras Batista da Silva (Examinadora Externa)

Universidade Federal de Pernambuco

A Deus, meus pais, meu irmão e minha namorada.

## **AGRADECIMENTOS**

Quero agradecer primeiramente a Deus por mais esta vitória em minha vida, por nunca ter me deixado desistir dos meus sonhos, mesmo parecendo impossível o senhor me fez perseverar. Agradeço aos meus pais, Claudio Murilo e Isabel Cristina, pela paciência de sempre e por todo apoio, conselhos e carinho, sem vocês eu não teria obtido mais uma conquista. Ao meu irmão José Welton, pela amizade de 22 anos, pela paciência de elefante, quero agradecer-te por estar sempre ao meu lado me ajudado em tudo que preciso, saiba que admiro muito a sua força de vontade, fé em Deus que sua hora vai chegar. A minha morena tropicana Thaís Pessoa por dividirmos sonhos, conhecimentos e sentimentos, agradeço a você por toda sua ajuda, correções e dicas para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Eduardo Padrón, por toda a orientação, pois sei que lhe exigiu muita paciência e dedicação. Obrigado ao professor Ramón Raudel pelo acompanhamento durante toda execução do trabalho, pelas discussões dos resultados e correções desta dissertação. À universidade Federal De Pernambuco e ao programa de Pós-Graduação em ciência de materiais pela oportunidade concedida a me tornar como um futuro mestre.

.

"A vida me ensinou a nunca desistir  
Nem ganhar, nem perder, mas procurar evoluir."

Charlie Brown Jr.

## RESUMO

Neste trabalho apresentamos as propriedades magnéticas e estruturais do composto  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ ), obtido pelo método Sol-Gel. Para o estudo, utilizaram-se técnicas de caracterização estrutural, morfológica e magnética. Para a síntese das nanopartículas de  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , foram utilizados materiais à base de nitratos e água destilada como solvente. As temperaturas características da decomposição do material foram analisadas utilizando a técnica termogravimétrica e calorimetria diferencial de varredura. Este estudo mostrou que existem várias etapas na formação do material, relacionadas com as perdas de água, de materiais orgânicos e com a formação da fase cristalina. Os resultados obtidos a partir da Difração de Raios-X (DRX) mostraram a formação de uma única fase cristalográfica até  $x = 0,03$ , correspondente à granada de ferro e ítrio; enquanto uma fase secundária pertencente à Hematita foi observada para  $x = 0,05$ . O aumento observado no parâmetro de rede está relacionado com o maior raio iônico do  $Ni^{2+}$  em relação ao do  $Fe^{3+}$ . A morfologia dos grãos foi determinada utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), mostrando formatos alongados e aglomerados. A análise mediante Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX) mostrou um incremento na intensidade dos picos característicos do Ni, com o aumento da sua concentração. As Espectroscopias de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Raman confirmaram os resultados de DRX e indicaram a substituição de Fe por Ni em sítios tetraédricos. As medidas magnéticas complementam nossos resultados com as mudanças do momento total e coercividade para diferentes concentrações de dopagem.

Palavras chave: Sol-gel. YIG. Nanopartículas. Medidas estruturais. Raman. FTIR

## ABSTRACT

In this work we present the magnetic and structural properties of the compound  $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ , ( $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ ), obtained by the Sol-Gel method. For the study, techniques of structural, morphological and magnetic characterization were used. Nitrate-based materials and distilled water were used for the synthesis of the nanoparticles of  $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ . The characteristic temperatures of the material decomposition were analyzed using the thermogravimetric technique and differential scanning calorimetry. This study showed that there are several steps in the formation of the material, related to water losses, organic materials and the formation of crystalline phase. The results obtained from the X-ray Diffraction (XRD) showed the formation of a single crystallographic phase up to  $x = 0.03$  corresponding to the yttrium iron garnet; while a secondary phase belonging to the Hematite was observed at  $x = 0.05$ . The observed increase in the lattice parameter is related to the higher ionic radius of  $\text{Ni}^{2+}$  in relation to that of  $\text{Fe}^{3+}$ . The grain morphology was determined using the Scanning Electron Microscopy (SEM) technique, showing elongated and agglomerated forms. The analysis by X-ray Dispersive Energy Spectroscopy (EDX) showed an increase in the intensity of the characteristic peaks of Ni, with the increase of its concentration. Fourier Transform Infrared (FTIR) and Raman Spectroscopies confirmed XRD results and indicated the replacement of Fe by Ni in tetrahedral sites. Magnetic measurements complement our results with changes in total momentum and coercivity for different concentrations of doping.

Keywords: Sol-gel. YIG. Nanoparticles. Structural measurements. Raman. FTIR

## LISTA DE FIGURAS

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 2. 1 Representação da estrutura da granada natural $Mg_3 + Al_2 (SiO_4)_3$ [26]. ...                                                                                                                                                                                                         | 21 |
| Figura 2. 2 Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [31]......                                                                                                                                                                           | 22 |
| Figura 2. 3 Arranjos de cátions na granada de ério e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [31] .....                                                                                                                             | 22 |
| Figura 2. 4 Comportamento magnético para os momentos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.[33] .....                                                                                                                                              | 24 |
| Figura 2. 5 Ciclo de histerese de um material magnético, onde H é o campo magnético aplicado e M é a magnetização do material [33]. .....                                                                                                                                                           | 28 |
| Figura 2. 6 Estrutura magnética Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária de YIG [44]. .....                                                                                                                                                                              | 29 |
| Figura 2. 7 representação do processo bidimensional do spin canting [48]. .....                                                                                                                                                                                                                     | 31 |
| Figura 2. 8 Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b). .....                                                                                                                                                                                   | 36 |
| Figura 2. 9 Fluxograma descritivo da rota sintetizada do Sol Gel. ....                                                                                                                                                                                                                              | 37 |
| Figura 3. 1 Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ ( $x = 0; 0,01; 0,03$ e $0,05$ ). Três famílias de amostras foram preparadas a partir dos resultados obtidos mediante as curvas de TG-DSC. ....                                                | 40 |
| Figura 3.2 (a) Esquema da Difração de raios X por planos de átomos; (b) Representação do funcionamento do difratômetro de raios X em uma amostra cristalina. O feixe incidente faz um ângulo $\theta$ com amostra (S) e o feixe difratado é captado pelo detector num ângulo $2\theta$ [103]. ..... | 42 |
| Figura 3. 3 Representação esquemática das partes que compõem um Microscópio Eletrônico de Varredura[108]. .....                                                                                                                                                                                     | 44 |
| Figura 3. 4 Esquema representativo do mecanismo de espectroscopia Raman. Adaptado [113]. ....                                                                                                                                                                                                       | 47 |
| Figura 3. 5 Diagrama esquemático da Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM) [21]. .....                                                                                                                                                                                                             | 48 |
| Figura 4. 1 Curvas de TG–DSC mostrando as perdas de massa do gel no intervalo de temperatura entre 40 – 1200°C. a) YIG1, b) YIG3, c) YIG5. ....                                                                                                                                                     | 50 |
| Figura 4. 2 Imagens obtidas por Difração de raio-X (DRX) para as amostras: a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5. ....                                                                                                                                                                                 | 51 |

|                                                                                                                                                                                                                                       |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 4. 3 a) Parâmetro de rede versus concentração de Ni, b) Deformação da rede e Tamanho de cristalito em função da concentração de Ni. ....                                                                                       | 52 |
| Figura 4. 4 Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura, a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5. ....                                                                                                                                  | 54 |
| Figura 4. 5 Imagens obtidas por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X(EDX), a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5. ....                                                                                                        | 55 |
| Figura 4. 6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ ( $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ ). ....                                                                        | 56 |
| Figura 4. 7 Espectroscopia Raman para composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0,0, 0,01, 0,03$ e $0,05$ ) em condição normal. a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5. ....                                                          | 58 |
| Figura 4. 8 Vista ampliada de dois modos Raman activos ( $T_{2g}$ ) para a amostra de YIG pura e dopada com íons de Ni. As linhas vermelhas pontilhadas indicam uma mudança nas posições dos modos Raman para todas as amostras. .... | 60 |
| Figura 4.9 Momento Magnético em função do Campo Aplicado (M–H) das amostras de YIG dopadas com $Ni^{2+}$ tratadas a 900 °C por 2 horas. a) YIG0, b)YIG1, c)YIG3, d) YIG5. ....                                                        | 61 |
| Figura 4. 10 a) Magnetização em função do Campo do Magnético Aplicado a 300 K, b) Magnetização de Saturação em função da Concentração de $Ni^{2+}$ . ....                                                                             | 61 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

|                                                  |       |
|--------------------------------------------------|-------|
| Granada de Ítrio e Ferro                         | YIG   |
| Microscopia Eletrônica de Transmissão            | MET   |
| Microscopia Eletrônica de Varredura              | MEV   |
| Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X | EDX   |
| Magnetometria da Amostra Vibrante                | VSM   |
| Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X         | XPS   |
| Difração de Raios-X                              | DRX   |
| Espectroscopia de Retro difusão de Rutherford    | RBS   |
| Nitrato de Alta Entropia                         | HEAN  |
| Efeito Hall de Spin Inverso                      | ISHE  |
| Calorimetria Diferencial de Varredura            | DSC   |
| Análise Térmica Diferencial                      | DTA   |
| Termogravimetria Diferencial                     | DTG   |
| Coefficiente de Expansão Térmica                 | CET   |
| Corrente Alternada                               | AC    |
| Termogravimetria                                 | TG    |
| Longitudinal Óptico                              | LO    |
| Transversal Óptico                               | TO    |
| Metal Alcóxido                                   | M(OR) |
| Revoluções por minuto                            | rpm   |

## LISTA DE SÍMBOLOS

|                     |           |
|---------------------|-----------|
| Ítrio               | Y         |
| Ferro               | Fe        |
| Íon Oxigênio        | $O^{2-}$  |
| Níquel              | Ni        |
| Zinco               | Zn        |
| Silício             | Si        |
| Germânio            | Ge        |
| Manganês            | Mn        |
| Cálcio              | Ca        |
| Zircônio            | Zr        |
| Itérbio             | Yb        |
| Térbio              | Tb        |
| Bismuto             | Bi        |
| Molibdênio          | Mo        |
| Índio               | In        |
| Cério               | Ce        |
| Érbio               | Er        |
| Platina             | Pt        |
| Cobre               | Cu        |
| Disprósio           | Dy        |
| Argônio             | Ar        |
| Gas carbônico       | $CO_2$    |
| Cloreto             | $Cl_2$    |
| Dióxido de enxofre  | $SO_2$    |
| Molécula Nitrogênio | $N_2$     |
| Molécula Hidrogênio | $H_2$     |
| Molécula Oxigênio   | $O_2$     |
| Água                | $H_2O$    |
| Hematita            | $Fe_2O_3$ |
| Theta               | $\theta$  |

|                                                  |                    |
|--------------------------------------------------|--------------------|
| Ganma                                            | $\gamma$           |
| Razão giromagnética                              | $\gamma$           |
| Comprimento de onda                              | $\lambda$          |
| Frequência cíclica                               | $\omega$           |
| Constante de Plank                               | $h$                |
| Velocidade da luz                                | $c$                |
| Parâmetro de rede                                | $a$                |
| Magnéton de Bohr                                 | $\mu_B$            |
| Permeabilidade máxima                            | $\mu_m$            |
| Permeabilidade inicial                           | $\mu_i$            |
| Susceptibilidade                                 | $\chi$             |
| Constante de amortecimento intrínseca de Gilbert | $\alpha$           |
| Constantes de anisotropia cúbica                 | $K_1, K_2$         |
| Parâmetros de ajuste                             | $C_1, C_2$ e $C_3$ |
| Factor de forma                                  | $A$                |
| Largura na meia altura do pico de difração       | $B$                |
| Largura de linha de ressonância ferromagnética   | $\Delta H$         |
| Amortecimento Gilbert                            | $G$                |
| Energia livre                                    | $E$                |
| Fluxo                                            | $\Phi$             |
| A Força eletromotriz                             | $f_{em}$           |
| Temperatura                                      | $T$                |
| Temperatura de Néel                              | $T_N$              |
| Temperatura de Curie                             | $T_c$              |
| Magnetização de Saturação                        | $M_s$              |
| Magnetização                                     | $M$                |
| Campo de anisotropia                             | $H_a$              |
| Campo Máximo                                     | $H_{max}$          |
| Campo coercitivo                                 | $H_C$              |
| Campo magnético estático                         | $\vec{H}_0$        |
| Campo Molecular                                  | $H_m$              |
| Campo magnético efetivo                          | $\vec{H}_{ef}$     |
| Campo de ressonância                             | $H_R$              |

|                                               |                               |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| Raio                                          | R                             |
| Fator de perfil                               | $R_p$                         |
| Fator de perfil ponderado                     | $R_{wp}$                      |
| Valor estatisticamente esperado para $R_{wp}$ | $R_e$                         |
| Qualidade de ajuste                           | $F_g$                         |
| Índices de Miller                             | hkl                           |
| Diâmetro médio                                | $D_{hkl}$                     |
| Modo vibracional                              | $T_{2g}$                      |
| Nanômetro                                     | nm                            |
| Micrômetro                                    | $\mu\text{m}$                 |
| Centímetro                                    | cm                            |
| Angstrom                                      | $\text{\AA}$                  |
| Kelvin                                        | K                             |
| Graus Celsius por minuto                      | $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ |
| Miliwatts                                     | mW Kilo                       |
| Ampère por metro                              | kA/m                          |
| Oersted                                       | Oe                            |
| Gigahertz                                     | GHz                           |

## SUMÁRIO

|     |                                                                                                                                                            |    |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1   | <b>INTRODUÇÃO</b> .....                                                                                                                                    | 17 |
| 2   | <b>REFERÊNCIAL TEÓRICO</b> .....                                                                                                                           | 20 |
| 2.1 | Introdução.....                                                                                                                                            | 20 |
| 2.2 | Estrutura Cristalina da Granada de ferro e ítrio. ....                                                                                                     | 20 |
| 2.3 | Alguns tipos de magnetismo. ....                                                                                                                           | 23 |
| 2.4 | Propriedades magnéticas da granada de ítrio e ferro.....                                                                                                   | 28 |
| 2.5 | Estado da arte da granada de ítrio e ferro.....                                                                                                            | 31 |
| 2.6 | Princípios básicos do método sol gel.....                                                                                                                  | 36 |
| 3   | <b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....                                                                                        | 39 |
| 3.1 | Introdução.....                                                                                                                                            | 39 |
| 3.2 | Síntese do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ através do método sol gel .....                                                                            | 39 |
| 3.3 | Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).....                                                                                   | 40 |
| 3.4 | Difração de Raios-X (DRX). ....                                                                                                                            | 41 |
| 3.5 | Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....                                                                                                            | 43 |
| 3.6 | Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....                                                                                    | 45 |
| 3.7 | Espectroscopia Raman.....                                                                                                                                  | 46 |
| 3.8 | Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....                                                                                                               | 47 |
| 4   | <b>RESULTADOS E DISCURSÕES</b> .....                                                                                                                       | 49 |
| 4.1 | Introdução.....                                                                                                                                            | 49 |
| 4.2 | Análise termogravimétrico (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0,01; 0,03$ e $0,05$ ). .... | 49 |
| 4.3 | Caracterização estrutural .....                                                                                                                            | 51 |

|     |                                                                                                  |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 4.4 | Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)..... | 53 |
| 4.5 | Análise por espectroscopia Raman.....                                                            | 57 |
| 4.6 | Caracterização magnética.....                                                                    | 60 |
| 5   | <b>CONCLUSÕES</b> .....                                                                          | 64 |
| 5.1 | Perspectivas.....                                                                                | 67 |
|     | <b>REFERÊNCIAS</b> .....                                                                         | 66 |

## 1 INTRODUÇÃO

No contexto histórico, entende-se que a evolução das sociedades está profundamente associada à sua competência de esclarecer a constituição da matéria. Efetivamente, as civilizações antigas foram intituladas pelo seu nível de desenvolvimento em relação aos materiais (Idade da pedra, do bronze, do ferro etc.). Esse interesse, constatado desde a antiguidade, é mantido até os dias de hoje, encaminhando a comunidade científica a criar novos métodos e técnicas que tragam novas informações sobre os materiais.

Nas últimas décadas, verificou-se um particular avanço na aplicação de materiais cerâmicos com aplicações magnéticas e dielétricas. Alguns dos motivos que conduziram a isso são: alta estabilidade química e baixo custo de obtenção. Certa categoria de óxidos mistos, como as granadas, tem sido intensivamente investigada. A granada de ítrio e ferro (YIG) é um material ferrimagnético, atrai muita atenção devido à sua aplicação em dispositivos de microondas [1]. Hoje em dia, apesar da notável utilidade em mídia de gravação, ímãs permanentes, dispositivos de microondas, se faz necessário uma compreensão completa das suas propriedades magnéticas. As granadas têm estrutura cúbica (grupo espacial Ia-3d) com parâmetro de rede  $a = 12.3738 \text{ \AA}$ , cada célula contém oito moléculas  $R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ . O íon  $R^{3+}$  não pode ocupar os locais octaédricos e tetraédricos devido ao seu grande raio iônico, de modo que o íon  $R^{3+}$  só pode ocupar sítios dodecaédricos que tem local maior. No caso da granada ferrimagnética  $R_3Fe_5O_{12}$ , a estrutura de distribuição iônica pode ser representada escrevendo a fórmula da granada como  $\{R_3\} [Fe_2] (Fe_3) O_{12}$ ;  $\{ \}$ ,  $[ ]$  e  $( )$  representado 24c (dodecaédricos), 16a (Octaédricos) e 24d (tetraédricos), respectivamente. O YIG é o composto mais representativo e conhecido entre as granadas de ferro e terras raras, e vários valores de magnetização podem ser obtidos com a substituição de diferentes íons [2]. A Granada de ítrio e ferro é um material cerâmico versátil que tem alto ponto de fusão, propriedades electromagnéticas interessantes, alta temperatura, baixa expansão térmica e alta condutividade térmica [3]. As propriedades desejáveis para algumas aplicações específicas podem ser aprimoradas pelo controle adequado dos parâmetros da reação de síntese, bem como pela adição de dopantes na estrutura de YIG. O interesse nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do YIG têm sido relacionadas ao

de que todas essas propriedades podem ser amplamente variadas por substituições dopantes [4,5].

Nos últimos anos, várias pesquisas relataram a possibilidade de encontrar íons  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura do YIG [6 - 11]. A presença de ferros divalentes no YIG foi discutida por vários autores. O trabalho mais antigo foi relatado para YIG policristalino, por *Gibbons e col.* [12]. Três tipos de pontos de vista sobre o mecanismo de ocupação de  $\text{Fe}^{2+}$  na estrutura YIG são relatados. Zhou e col. [9] assumiram que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam o sítio 16a, levando a uma diminuição da magnetização saturada. O momento magnético dos íons  $\text{Fe}^{2+}$  é de  $4\mu_B$  que é menor do que os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , que apresenta o momento magnético de  $5\mu_B$  [10]. *Kang e col.*, [11] acreditam que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam os sítios 24d, o que leva a um aumento do momento magnético. *Dumont e col.*, [10, 12] revelam que  $\text{Fe}^{2+}$  deve se distribuir em ambos os sítios 16a e 24d com uma certa proporção na abordagem Néel, o que também leva à diminuição da magnetização saturada porque o número de sítios 16a é maior que o de sítios 24d.

Apesar disso, há poucos artigos relatando a inclusão destes íons na estrutura YIG [13 - 21]. Geller [16] mostrou que alguns íons divalentes de metais de transição podem entrar na granada em pequena quantidade. Recentemente, Garcia e col. [17] mostraram a formação de YIG monofásico dopado com íons divalentes de Zn, para amostras sinterizadas a 900 °C. Em outro trabalho, os autores relataram a formação de fase secundária para o YIG dopado com Zn sinterizado a 1000 °C [18]. Geller e col. [13] estudaram o efeito do Ni e Ge em YIG co-dopado ( $\text{Y}_3\text{Ni}_x\text{Fe}_{5-2x}\text{Ge}_x\text{O}_{12}$ ). Krishnan [19, 20] relatou em um estudo por ressonância ferromagnética a possibilidade de ocupação de íons Ni em locais tetraédricos na estrutura do YIG. Nesses trabalhos o Ge foi usado para compensação de carga. Mesmo assim, pouco se sabe sobre as modificações das propriedades físicas do YIG dopado com íons de níquel.

Hoje em dia, com o desenvolvimento da microeletrônica, ferritas com altas propriedades gyromagnéticas ainda são de grande interesse. Graças às substituições isomórficas amplamente permitidas na estrutura YIG, diferentes propriedades poderiam ser alcançadas através da incorporação de novos elementos, condicionados a um bom controle microestrutural. Novas propriedades e aplicações podem ser obtidas através de pequenas substituições de Fe por Ni na granada de ferro e ítrio.

A perspectiva de produzir novos materiais que possuam características relacionadas com demandas tecnológicas específicas é um fator de motivação para as pesquisas atuais. Logo, das questões descritas neste texto, o presente trabalho tem como objetivo geral:

- A síntese e caracterização de nanopartículas de YIG dopadas com  $\text{Ni}^{2+}$  utilizando o método sol-gel

A partir disto, têm-se os seguintes objetivos específicos.

- a) Investigar a influência do  $\text{Ni}^{2+}$  nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do YIG.
- b) Verificar o sítio de ocupação do  $\text{Ni}^{2+}$  dentro da estrutura da granada de ítrio e ferro.

A motivação de ter selecionado este método é devido às consideráveis vantagens que oferece tais como boa mistura dos materiais de partida e ótima homogeneidade química no produto final [22]. Além disso, a mistura do nível molecular e a tendência de espécies parcialmente hidrolisadas para formar redes estendidas facilitam a evolução da estrutura, reduzindo assim a temperatura de cristalização, a evolução da microestrutura e as características magnéticas dos compostos sintetizados também são discutidas [23].

No trabalho aqui apresentado, dividimos o material em 5 Capítulos. No Capítulo I, se apresenta a introdução, onde se expõe de maneira sucinta a importância de fabricar novos materiais, com novas propriedades e utilizando o método baratos. No Capítulo II, se descrevem as generalidades das granadas de ítrio e ferro, assim como a estrutura cristalina, e alguns conceitos fundamentais do magnetismo, além de uma breve descrição do método sol gel. Detalhes das técnicas utilizadas e do método de preparação das nossas amostras se apresentam no Capítulo III. Em seguida, no Capítulo IV, se mostram e se discutem os principais resultados obtidos para as nanopartículas dopadas com  $\text{Ni}^{2+}$ . Por último, no Capítulo V se apresentam as conclusões gerais referentes aos resultados obtidos, assim como sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REFERÊNCIAL TEÓRICO

### 2.1 Introdução

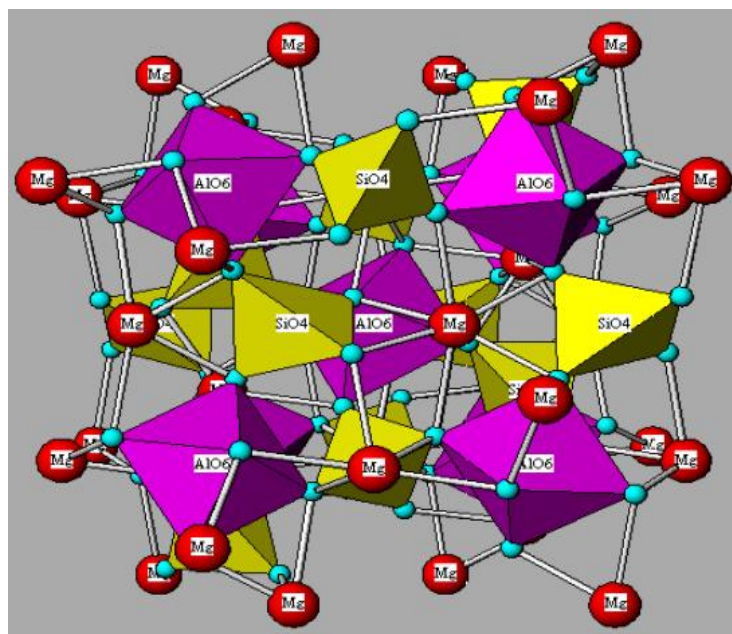
Neste capítulo está apresentada uma análise breve da estrutura cristalina do composto conhecido como granada de ferro e ítrio. Alguns conceitos são fundamentais como antiferromagnetismo, diamagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e paramagnetismo. Do mesmo modo se apresenta uma descrição sobre histerese magnética. As propriedades magnéticas do YIG são descritas, assim como a influência dos dopantes. Além disso, também é feita uma análise sobre os princípios mais importantes do método de síntese sol-gel.

### 2.2 Estrutura Cristalina da $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

As granadas naturais pertencem a uma família de rochas chamadas de ígneas isomórficas de diferentes silicatos com estrutura complexa, na qual participa uma grande classe de minerais com a fórmula química  $\text{M}_3^{2+}\text{M}_2^{3+}\text{Si}_3^{4+}\text{O}_{12}$ , em que M equivale a um cátion metálico bivalente ou trivalente. Seguindo essa ordem temos que as granadas podem formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem envolver a estrutura do cristal e tem estrutura cristalina com simetria cubica, pertencente ao grupo espacial  $\text{O}_h^{10}$  (Ia-3d) [24]. Dispondo de Ítrio ou algum outro tipo de terra Rara e não necessariamente contendo ferro, constatou que muitos outros compostos isoestruturais poderiam ser sintetizados:  $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (EuLG),  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (GdLG),  $\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  (YGaG), e outros [25]. A **Figura 2.1** representa a estrutura cristalina de uma granada natural do tipo  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ .

Existem oito fórmulas moleculares por célula unitária (160 átomos) que podem ser descritas como uma distribuição espacial de 96 íons com cátions nas "lacunas". A estrutura cristalina e as dimensões da célula unitária das granadas de ferro e terras raras foram reportadas pela primeira vez por *Bertaut e col.* [26] e, em seguida, por *Geller e col.* [28] e *Gilleo e col.* [29, 30]. Os íons metálicos estão compartilhados entre três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons maiores ocupam 24 sítios dodecaédrico representados por {c}, enquanto os íons de raio atômico menor, como o  $\text{Fe}^{3+}$  por exemplo, estão distribuídos em 16 sítios tetraedrais, representados por [a], e em 24 sítios octaedrais representados por (d). A fórmula química genérica neste caso é dada por  $\text{R}_3^{3+}\text{Fe}_5^{3+}\text{O}_{12}$ , sendo  $\text{R}^{3+}$  um íon trivalente, pertencente ao grupo de terras raras. O

membro mais representativo dos compostos com esta estrutura é a granada de ferro e ítrio ou ( $Y_3Fe_5O_{12} \rightarrow YIG$ ), na qual o cátion  $R^{3+}$  corresponde a íons de  $Y^{3+}$ .

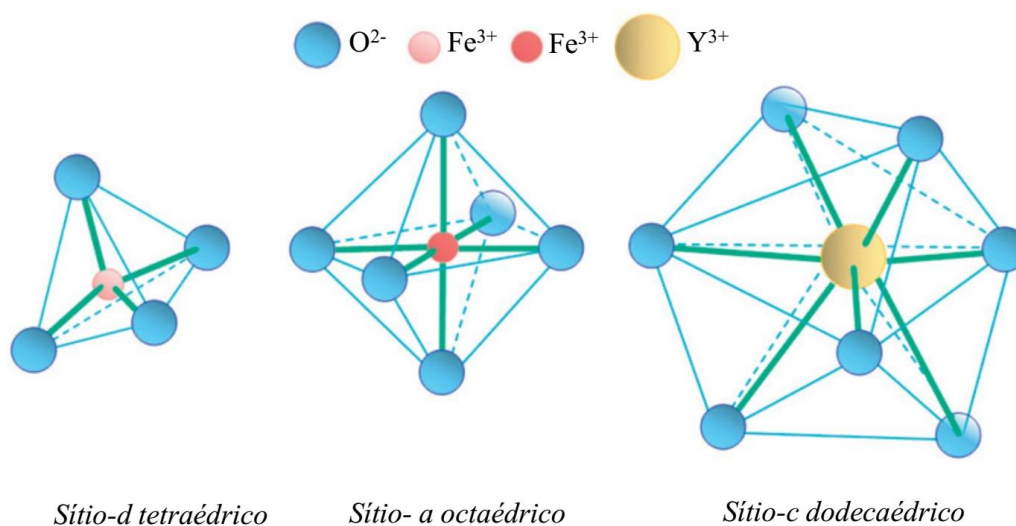


**Figura 2. 1** Representação da estrutura da granada natural  $Mg_3 Al_2 (SiO_4)_3$  [26]

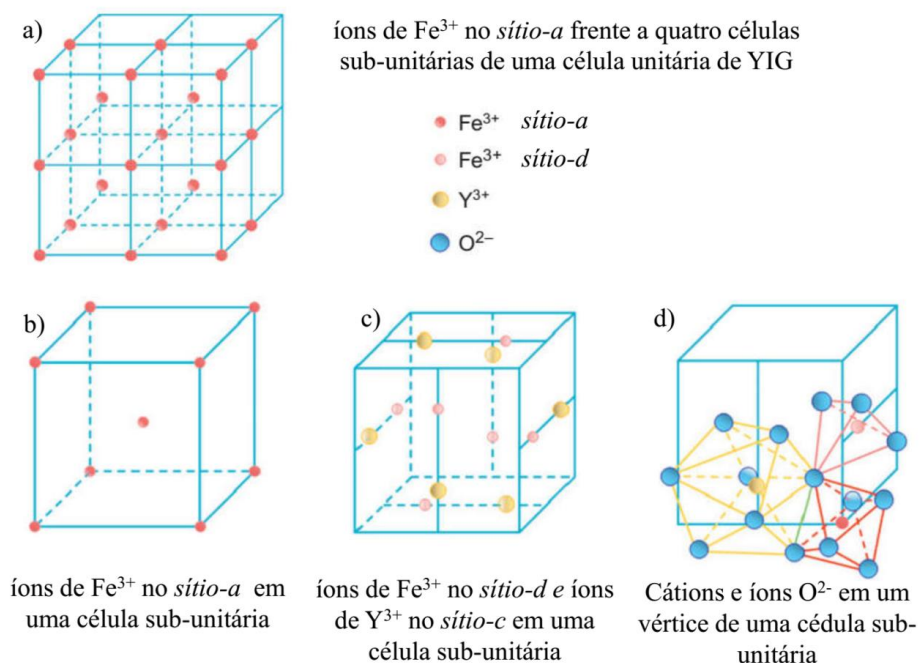
Em relação à granada de ítrio e ferro observa-se três tipos diferentes de sítios ocupados pelos cátions, cada cátion tem quatro íons de oxigênio ( $O^{2-}$ ) como vizinhos mais próximos, apresentando as estruturas: 2 dodecaédricos, 1 octaédrico e um tetraédrico. Para cada íon de oxigênio pertencem simultaneamente a 2 dodecaedros, 1 octaedro e 1 tetraedro conforme a **Figura 2.2a** mostra. Por sua vez, o compartilhamento de cátions pode ser identificado considerando que cada octante da célula unitária têm os íons octaédricos nos vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado. Simultaneamente, o tetraédrico e o dodecaédrico se encontram no plano bisetor de cada uma das faces do cubo [31, 32]. O arranjo de cátions em uma célula unitária de *YIG* pode ser representado de acordo com a imagem simplificada mostrada na **Figura. 2.3** [32]. A **Figura 2.3a** indica a posição dos íons de  $Fe^{3+}$  no sítio 16a em frente a quatro octantes da célula unitária de *YIG*, mas a **Figura 2.3b** apresenta a posição dos mesmos íons em um único octante.

Observando que os íons de  $Fe^{3+}$  no sítio 16a em cada octante formam uma célula sub-unitária cúbica de corpo centrado e de borda tendo em vista que a célula unitária é o dobro da célula sub-unitária do *YIG*. **Figura 2.3c** então mostrando as posições dos íons

de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio 24d e íons de  $\text{Y}^{3+}$  no sítio 24c em uma célula sub-unitária, Estes íons estão nas linhas que dividem em duas partes perpendiculares a célula sub-unitária, sendo um quarto de uma extremidade e três quartos da borda oposta.



**Figura 2. 2** Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [31].



**Figura 2. 3** Arranjos de cátions na granada de étrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [31]

Por último, a **Figura 2.3d** apresenta as localizações dos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio 16a, íons de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio 24d e íons de  $\text{Y}^{3+}$  no sítio 24c no vértice frontal inferior direito de uma célula sub-unitária, assim como todos os íons  $\text{O}^{2-}$  ao redor deles. Observando o íon  $\text{O}^{2-}$  no ponto onde os três poliedros se encontram parece estar envolvido por três cátions. Contudo, o íon  $\text{O}^{2-}$  os cátions se apresenta ao seu redor. A **Figura 2.3d** mostra, além dos três cátions, os íons de  $\text{Y}^{3+}$  na superfície inferior da célula sub-unitária. Podemos observar o íon  $\text{Y}^{3+}$  na **Figura 2.3c**, porém o íon  $\text{Y}^{3+}$  não é observado na **Figura 2.3d**.

### 2.3 Alguns tipos de magnetismo e como se comporta.

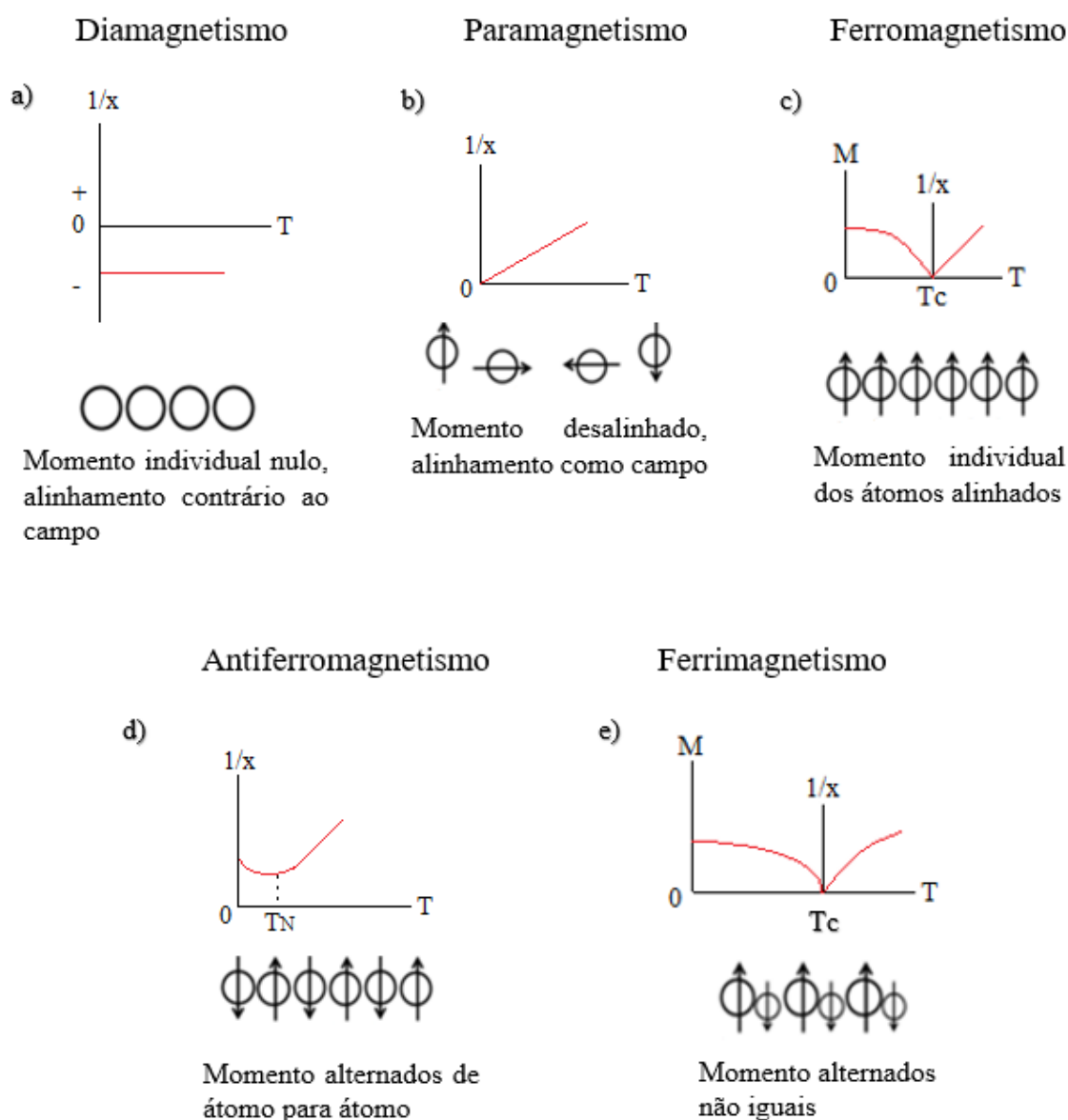
Tudo começa pela estrutura eletrônica de cada átomo que da origem às propriedades magnéticas dos materiais. Pelos conceitos clássicos, existe uma classificação que define dois tipos de movimento associados ao elétron; que podem explicar de forma simple a origem do momento magnético: o momento angular de “spin” do elétron e o momento angular orbital do elétron [33-38]. Assim diversos átomos comportam como dipolos magnéticos naturais e podem ser considerados como pequenos ímãs. Isto decorre de um somatório de dipolos magnéticos intrínsecos devido ao spin dos elétrons [33, 34, 36, 38]. Sabe-se que dois dipolos próximos e de igual intensidade anulam seus efeitos se estiverem alinhados antiparalelamente e se estiverem alinhados paralelamente seus efeitos serão somados; portanto, apenas os elétrons desemparelhados contribuem para o momento magnético do átomo. Alguns parâmetros importantes descrevem o comportamento magnético dos materiais. Por exemplo, a susceptibilidade magnética. A susceptibilidade magnética linear é dada pela relação:

$$\chi = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_{H \rightarrow 0} \quad (2.1)$$

Em que M é denominada magnetização e H é o campo aplicado. A partir do comportamento da susceptibilidade magnética, inferimos como um sistema reage ao campo magnético aplicado [33, 34, 36, 38]. Dependendo da origem microscópica das interações internas, os materiais são comumente classificados em: i) diamagnéticos; ii) paramagnéticos; iii) antiferromagnético; iv) ferromagnéticos; v) ferrimagnéticos.

Uma das características dos diamagnéticos está no fato dos átomos ou moléculas não possuir um momento magnético diferente de zero. Os momentos magnéticos dos elétrons no interior de cada camada atômica se anulam, de modo que o momento magnético resultante é zero. Portanto, segundo a lei de Lenz quando geramos um campo

magnético, as correntes induzidas se opõem ao aumento do fluxo gerado. Sendo assim, os momentos magnéticos induzidos terão direção contrária ao campo aplicado, na **Figura 2.4a**, o momento individual nulo, que a susceptibilidade magnética indica valores moderados e negativos,  $10^6 < \chi < 10^5$ . Os efeitos diamagnéticos [33-38] acontecem em todos os materiais.



**Figura 2. 4** Comportamento magnético para os momentos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo.[33]

Em relação ao paramagnético pode-se dizer que seus efeitos são muito mais fracos, quer dizer que seus momentos orbitais e de spin se somam vetorialmente, ocasionando em um momento total nulo. Os materiais paramagnéticos [34-38] se definem quando os

momentos magnéticos dos átomos isolados uns dos outros. Tem campo magnético nulo, materiais paramagnéticos possuem magnetização nula, desse modo seus momentos magnéticos são orientados de forma aleatória, **Figura 2.4b**.

Contudo, ao aplicarmos um campo magnético externo, uma pequena magnetização é observada, pois os momentos magnéticos tendem a se alinhar no sentido do campo. Neste caso, a susceptibilidade do material é positiva. O comportamento dos materiais paramagnéticos com a temperatura pode ser descrito pela lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}, \quad (2.2)$$

C é a constante de Curie [39] dada por:

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3k_B}, \quad (2.3)$$

no qual  $k_B$  é a constante de Boltzman e  $\mu_B$  é magnéton de Bohr cujo valor é  $1,38062 \times 10^{-23}$  J/K e  $9,274 \times 10^{-24}$  no SI. O momento total do átomo tem diversas contribuições em relação ao momento efetivo do átomo:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B, \quad (2.4)$$

onde J é o momento angular total,  $J = L + S$ , sendo L o momento angular total orbital e S o momento angular total de spin. O termo g é conhecido como fator de Landè e obtido através da equação:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (2.5)$$

Podemos observar o comportamento de M e  $\chi^{-1}$  para um material paramagnético na **Figura 2.4b**. Ao tentarem se alinhar ao campo aplicado, os momentos magnéticos encontram resistência devido à agitação térmica. Portanto, ocorre uma diminuição da magnetização,  $M \rightarrow 0$  quando  $T \rightarrow \infty$ .

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por apresentar magnetização mesmo na ausência de um campo magnético aplicado, chamada magnetização espontânea. Ao propor um modelo teórico, P. Weiss afirma que cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos. A **Figura 2.4a** ilustra um arranjo ferromagnético entre spins. Estes interagem entre si através de um

campo magnético interno deixando os momentos alinhados. O campo molecular é dado por

$$H_m = \gamma M, \quad (2.6)$$

Em que  $\gamma$  é a constante de campo molecular. Logo, o campo total ( $H_T$ ) que age nos átomos do material é dado pela soma do campo molecular com o campo externo  $H$

$$H_T = H_m + H. \quad (2.7)$$

Usando a Lei de Curie da equação 2.2 cujo campo total, agora dado pela equação 2.7, obtemos:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta}, \quad (2.8)$$

conhecida como Lei de Curie-Weiss e  $\theta = \gamma C$  [40]. Em materiais ferromagnéticos,  $\theta$  é positivo, resulta que  $H_m$  e  $M$  estão na mesma direção. O valor da magnetização diminuindo com o aumento da temperatura e torna-se nulo acima da temperatura crítica  $\theta = T_C$ , chamada temperatura de Curie. Ao aquecer uma substância ferromagnética a temperaturas suficientemente altas, a magnetização espontânea deixa de ocorrer e o material se comportará como um material paramagnético.

Outra característica do ferromagnetismo é que quando  $H$  aumenta,  $M$  acompanha esse crescimento até atingir um valor máximo (Magnetização de Saturação -  $M_s$ ), no qual todos os momentos estão alinhados com o campo. A variação de  $M$  e de  $\chi^{-1}$  com a temperatura está apresentada na **Figura 2.4c**, quando  $T = 0 \rightarrow M = M_s$ , pois, todos os momentos estão alinhados. O valor de  $\theta$ , indica como se dá a interação de troca ( $J$ ) entre os momentos, no entanto, no caso do ferromagnetismo  $\theta > 0 \rightarrow \gamma > 0$ .

O material é antiferromagnético quando os spins adjacentes se orientam em sentidos contrários ( $J < 0$ ), **Figura 2.4c**, de forma que a magnetização resultante é nula. Pode-se entender esse mecanismo como se a *rede* fosse formada por sub-redes antiparalelas entre si, com spins paralelos em cada sub-rede. A Lei de Curie-Weiss, também é válida para os materiais antiferromagnéticos, com valores de  $\theta$  e  $\gamma$  negativos, implicando que  $H_m$  se orienta no sentido oposto ao do campo aplicando.

Assim no ferromagnetismo, em altas temperaturas, o ordenamento antiferromagnético é destruído a partir da temperatura  $T_N$ , chamada temperatura de Néel. Para valores maiores que  $T_N$  a material passa a ser paramagnético. A **Figura 2.4c** mostra

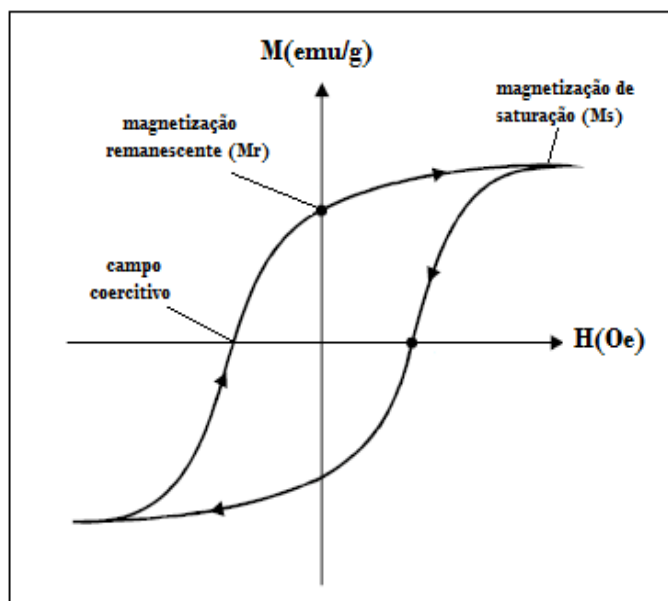
o comportamento de  $M$  e  $\chi^{-1}$  em função da temperatura para compostos antiferromagnéticos. Acima da temperatura de transição, a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é uma reta, representando o estado paramagnético. Abaixo de  $T_N$ , a orientação oposta dos spins vai aumentando quando a temperatura diminui até  $T = 0K$ , em que o arranjo antiparalelo é perfeito [41].

Assim como no antiferromagnetismo, os ferrimagnéticos apresentam constante de interação  $J$  negativa na troca, ou seja, os spins tendem a se alinhar na mesma direção e em sentidos opostos. Nestes materiais, porém, os momentos das sub-redes antiparalelas não possuem a mesma magnitude, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero. Quanto às propriedades macroscópicas, os ferrimagnetos se assemelham aos ferromagnéticos. A **Figura 2.4d** ilustra o ordenamento ferrimagnético, o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um ferrimagnético.

A caracterização macroscópica dos materiais ferromagnéticos é feita pelas curvas de magnetização ( $M \times H$ ) ou de Indução ( $B \times H$ ), que normalmente apresentam uma histerese e por isto também conhecidas por curvas de histerese, apresentada na **Figura 2.5**. O valor de magnetização no campo nulo é chamado de magnetização remanescente ( $M_r$ ). O campo coercitivo ( $H_c$ ) é o campo magnético necessário para anular a magnetização do material. Para uma amostra macroscópica, o momento magnético é muito menor que o de saturação, sendo necessário a aplicação de um campo externo para saturar a amostra. Isto ocorre tanto em policristais como em monocristais. Cada cristal é composto de pequenas regiões chamadas de domínios magnéticos, em que todos os momentos  $\mu_i$  estão alinhados dando um momento magnético total de cada domínio grande, mas fazendo-se a soma sobre todos os domínios seu valor resultante fica próximo de zero. Diz-se que a amostra se encontra desmagnetizada. O processo de magnetização envolve mudanças na estrutura de domínios (movimento das paredes que separam os domínios) e na direção da magnetização de cada domínio (rotação de domínios).

A variação da magnetização de um material em função da intensidade do campo aplicado  $H$  é um fenômeno complexo que remete à atuação de diversos mecanismos microscópicos. Uma amostra de material ferromagnético e ferrimagnético é formado, em geral, por um conjunto de domínios magnéticos que podem, sob a influência do campo aplicado, mudar de volume ou girar sua magnetização. A forma da curva de magnetização é afetada pela presença de impurezas locais, defeitos e fronteiras de grãos; estas são

camada relevantes para o surgimento de domínios com magnetização oposta (nucleação), para o aprisionamento de domínios etc.[42].

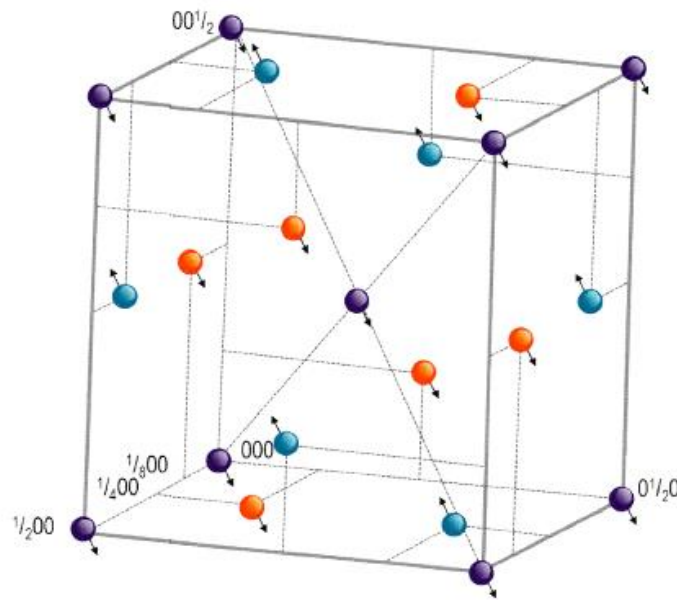


**Figura 2. 5** Ciclo de histerese de um material magnético, em que  $H$  é o campo magnético aplicado e  $M$  é a magnetização do material [33].

#### 2.4 Propriedades magnéticas da granada de ítrio e ferro.

As granadas pertencem à família de materiais ferrimagnéticos caracterizados pela presença de duas ou mais sub-redes magnéticas com magnetizações antiparalelas entre si e sem compensação total. De um ponto de vista teórico, este comportamento é explicado pela interação de troca indireta que ocorre entre os cátions através dos orbitais  $p$  dos íons de oxigênio da rede [43]. Esta interação será mais forte quanto mais próximos se encontrem os cátions e depende do ângulo formado pela estrutura cátions - oxigênio - cátions. Como os cátions envolvidos têm a camada  $3d$  completa, a interação de troca indireta tenta alinhar de forma antiparalela os momentos magnéticos de spin. Por outro lado, quando a interação é fraca e prevalece a interação de troca, os momentos de spin são alinhados paralelamente. Ao analisar a orientação dos momentos magnético da célula unitária em um octante, podemos observar que cada íon de  $Fe^{3+}$  apresenta uma configuração eletrônica  $3d^5$ , o momento magnético a 0 K é  $5\mu_B$ , que pode ser observado na **Figura 2.6**. Vários autores obtiveram os mesmos resultados repetidamente [2, 9, 10]. O ferrimagnetismo do YIG, fundamentado no alinhamento antiparalelo das sub-redes

octaédrica e tetraédrica, verificou-se definitivamente em experimentos de difração de nêutrons, realizados por *Prince e col.*[45]. Além disso, uma representação mais precisa da magnetização do YIG em função da temperatura, foi obtida por *Anderson e col.* [46], sobre a base do modelo de duas sub-redes de Néel [47].



**Figura 2. 6** Estrutura magnética Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária de YIG [17].

Para ferrimagnetismo a teoria de Néel expressa a dependência das magnetizações de cada sub-rede com a temperatura podendo ser representadas em termos de funções de Brillouin:  $M_i(T) = M_i(0)B_{Si}(x_i)$ , em que o índice  $i$  refere-se à sub-rede  $i$ . No caso específico do YIG, só são consideradas as sub-redes octaédricas (a) e tetraédricas (d), que, em princípio, contém somente os íons  $Fe^{3+}$  como íons magnéticos. Os ajustes realizados por Anderson [46] foram realizados com exatidão, com exceção para obtenção da proximidade do ponto de Curie ( $\sim 560$  K), onde a magnetização espontânea se iguala a zero. De acordo com Anderson, o que diferencia o YIG das outras granadas considerando apenas uma das características, é que não apresenta temperatura de compensação, ou seja, a temperatura na qual as magnetizações das duas sub-redes são iguais e a magnetização total é zero. Isso ocorre quando a posição dodecaédrica da granada é preenchida por íons de terras raras ( $Gd^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  e etc.) no lugar de um íon diamagnético,  $Y^{3+}$ . Assim, a sub-rede (c) passa a ter uma magnetização espontânea e é caracterizada por um alinhamento antiparalelo com a sub-rede (d).

O comportamento do YIG quando uma quantidade de íons não magnéticos é substituída por íon  $Fe^{3+}$  em ambas as posições, sejam elas (octaédrica ou tetraédricas), vem sendo estudado por físicos experimentais e teóricos vem estudando. Os estudos são realizados na tentativa de entender a evolução da magnetização  $M$  (T) e da temperatura de Curie ( $T_c$ ) em função da quantidade de íons do dopante. No instante que a concentração de íons não magnéticos em uma das sub-redes ultrapassa um determinado valor, ocorre uma redução no momento magnético efetivo do íon  $Fe^{3+}$  ocorre uma diminuição da outra sub-rede. O motivo dessa diminuição é denominado *canting* dos momentos magnéticos devido à interação antiferromagnética entre os íons da mesma sub-rede, ou seja, os momentos não são rigorosamente antiparalelos, porém alguns deles são levemente inclinados. Na **Figura 2.7** pode-se observar uma representação do processo do *spin canting* na sub-rede octaédrica, quando um íon diamagnético substitui um íon  $Fe^{3+}$ , situado na sub-rede tetraédrica [48].

O momento efetivo do íon  $Fe^{3+}$  na posição (a) começa a diminuir quando pelo menos 1,9 íons  $Fe^{3+}$  nas posições (d) são substituídos [44]. No entanto, para os íons de ferro que se encontram nas posições (d) o momento magnético efetivo começa a diminuir imediatamente. Isso ocorre de forma lenta, com a substituição de íons  $Fe^{3+}$  em posições (a) e mais rápido, quando a quantidade da referida substituição for maior que 0,7 por fórmula unidade. Este fenômeno é mais pronunciado para substituições octaédricas que tetraédricas [49]. No instante em que os íons de ferro são substituídos, incluindo mesma quantidade e mesma posição, a redução que ocorre rapidamente desses momentos, nestes lugares não é levada em consideração até que a substituição seja no mínimo 0,95. Contudo, caso ocorra um aumento no parâmetro de rede provoca um crescimento na interação intra sub-rede em relação à interação inter sub-redes e vice-versa. Vale destacar que o *spin canting* não só ocorre quando íons diamagnéticos são incorporados nas sub-redes magnéticas, porém também quando o material é submetido a campos magnéticos suficientemente fortes. Mesmo no caso do YIG que contém duas sub-redes intensamente unidas, este fenômeno ocorre com campos muito fortes que tentam a orientar os spins paralelamente.

Por fim, o YIG é caracterizado por apresentar anisotropia magnetocristalina cúbica com um eixo fácil ao longo da direção (111). As constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordem à temperatura ambiente são  $K_1 = -6100 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = -260 \text{ erg/cm}^3$ , respectivamente. Em cristais de YIG a largura de linha por ressonância

ferromagnética (FMR), proveniente do amortecimento intrínseco, é cerca de 0,2 Oe em 10 GHz [50, 51]. Esta largura de linha corresponde a uma constante de amortecimento intrínseca de Gilbert ( $\alpha$ ) de aproximadamente  $3 \times 10^{-5}$ ; uma ordem de grandeza menor do que em ferritas de bário hexagonais [52] e cerca de duas ordens de grandeza menor do que em metais ferromagnéticos [53, 54]. É esta constante de amortecimento extremamente pequena que faz do YIG o material perfeito para estudos de ondas de spin bem como para aplicações em spintrônica.

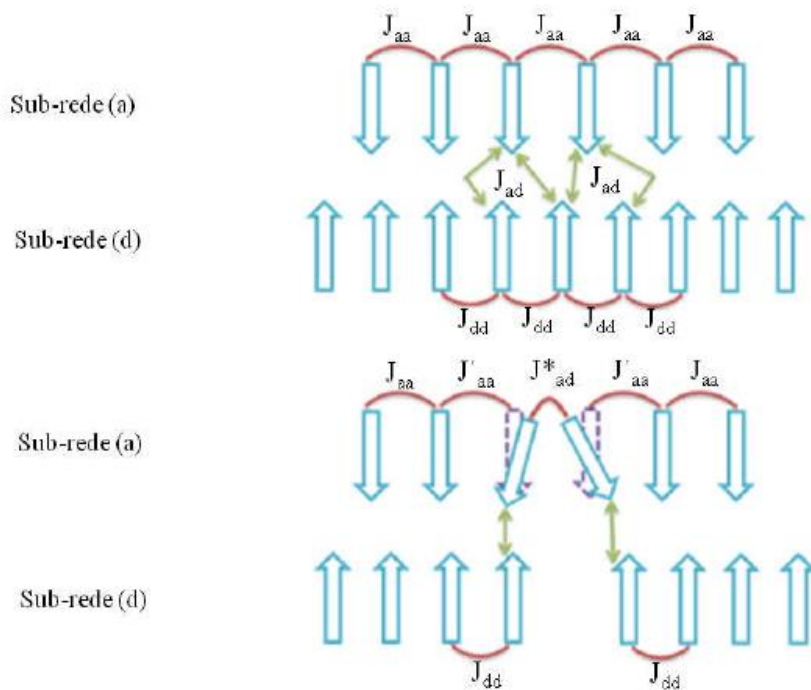


Figura 2. 7. Representação do processo bidimensional do *spin canting* [17].

## 2.5 Estado da arte da granada de ítrio e ferro.

Nos últimos anos, tem sido de muito interesse o estudo de ferritas com diferentes tipos de estrutura, porém a granada de ferro e ítrio (YIG) tem despertado muito interesse. O YIG é o candidato perfeito para várias aplicações na eletrônica de micro-ondas, transporte de spin, dispositivos ópticos, dispositivos de memória magnético-óptica [50, 51 – 58]. Na estrutura do YIG, os íons  $Fe^{3+}$  estão presentes em locais octaédricos e tetraédricos [29, 30, 59, 60]. Vários estudos relataram a presença de íons  $Fe^{2+}$  em YIG [61-67]. Existem três pontos de vista sobre a ocupação de  $Fe^{2+}$  na estrutura do YIG. *Zhou e col* [64] estudaram as alterações na magnetização de saturação que foram associadas à

presença de vacância de oxigênio. O  $\text{Fe}^{2+}$  ocupando locais tetraédricos leva a uma diminuição de  $M_s$ , porque o momento magnético de  $\text{Fe}^{2+}$  ( $4 \mu_B$ ) é menor que o de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $5 \mu_B$ ) [65]. Kang e col [66] assumiram que os íons  $\text{Fe}^{2+}$  ocupam sítios octaédricos, aumentando de  $M_s$ . Dumont e col. [67] propuseram que  $\text{Fe}^{2+}$  poderia estar nos locais tetraédrico e octaédrico, levando também a diminuir de  $M_s$ . A presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$  no YIG pode estar fortemente associada à possibilidade de estados de valência de Fe ( $3+$  e  $2+$ ). Dois mecanismos são: (i) criação de vagas de oxigênio em sítios ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$ , (ii) ou mudança de  $\text{Fe}^{3+}$  para  $\text{Fe}^{2+}$  e liberação de um elétron. O doping do YIG com íons divalentes não é muito comum na literatura [68, 69]. Existem atualmente diversos artigos que analisam as propriedades tanto de nanopartículas como de filmes finos de YIG. Muitos desses estudos são sobre os métodos de obtenção ou sobre como alterar as propriedades magnéticas e magneto-ópticas quando são introduzidos diferentes íons na estrutura do YIG. A seguir são referenciados alguns dos mais importantes desses estudos.

R. Krishnan.[70] Descreveram as propriedades do YIG dopado com íons de  $\text{Cu}^{2+}$ . O crescimento e a composição química destes cristais foram descritas, e foram analisadas através das propriedades de ressonância magnética. Ao avaliar as amostras, teria um favorecimento no Sítio 16a, embora há possibilidade de encontrar uma pequena fração deles no Sítio 24d, contudo, não foi destacado na fase atual deste trabalho. Sendo assim, o nível orbital do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em um campo cúbico. No entanto, para um íon de  $\text{Cu}^{2+}$  em um local tetraédrico, o nível orbital terrestre seja cada vez mais degenerado e ainda possa contribuir com constante de anisotropia  $K_1$  (com íon  $\text{Ni}^{2+}$ ), embora possivelmente com um sinal oposto. Assim, se uma estimativa quantitativa da contribuição dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  para  $K_1$  for feita negligenciando os íons  $\text{Cu}^{2+}$  no sítio 24d, um valor um pouco menor deveria resultar, a variação líquida em K medida sendo a soma da contribuição de íons  $\text{Cu}^{2+}$  para os sítios 16a e 24d. No entanto, pode ser negligenciado sem afetar muito os resultados finais, pois a concentração de íons  $\text{Cu}^{2+}$  no sítio 24a seria muito pequena. Com base nos argumentos acima, a contribuição de  $\text{Cu}^{2+}$  Para a anisotropia ( $\Delta K_1$ ) foi calculada subtraindo-se do  $K_1$  de YIG dopado com CuO, o de  $\text{Fe}_{4.82}\text{O}_{12}$  uma composição que, na opinião do autor, é mais apropriada do que YIG do ponto de vista do conteúdo  $\text{Fe}^{3+}$ , apesar do fato de que no último apenas o  $\text{Fe}^{3+}$ . Contudo, foi pela primeira vez que os íons  $\text{Cu}^{2+}$  podem contribuir para a energia anisotrópica dando em YIG um  $K_1$  em  $T = 0 \text{ K}$ . Essa magnitude não pode ser negligenciada e deve ser levado em consideração na interpretação da energia anisotrópica em ferritas de cobre.

*N. Somaiah e col.*[71] analisaram os resultados do DSC, e observam a formação de uma fase bem definida a 900 °C. Indo de encontro especialmente, *Garcia e col* que relatar YIG dopado com Zn, propondo a formação da fase primária a 1000 °C [23]. A fabricação de material usando um tratamento térmico a 900 °C e a 1000 °C. Estas novas propostas permitiram formar uma fase única sem a presença de uma fase secundária. Além de uma nova proposta para as condições de tratamento térmico, apresentam a espectroscopia Raman para verificar a posição dos íons Zn. O YIG Zn dopado favorece a substituição de Fe por Zn. O trabalho visava a síntese da fase única constituída por YIG dopado com íons Zn usando o método sol-gel usando um tratamento térmico a 900 °C. Analisaram a influência dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  nas propriedades estruturais e magnéticas dos compostos obtidos, a ferrita de cobalto ( $x = 0,1$ ) com derivada de deformação elevada pode ser um material potencial para a aplicação do sensor de estresse.

*S. Khanra e col.*[72] Esses autores realizaram estudos envolvendo substituição dos íons de ferro tetraédrico e octaédrico por íons  $\text{Mo}^{6+}$  para aumentar as atividades magnéticas. No caso, os íons  $\text{Mo}^{6+}$  foram escolhidos preferencialmente como um candidato para dopagem do  $\text{Fe}^{3+}$  porque tem algumas qualidades inerentes que o tornam um perfeito dopante no YIG. Mo tem valência de + 6 e seu raio iônico de 0,068 nm, enquanto que o ferro tem uma valência de + 3 e seu raio iônico de 0,077 nm. Assim, Mo Pode substituir o ferro. Os autores relatam que está substituição pode causar uma mudança notável nas propriedades elétricas e uma pequena mudança, as Propriedades magnéticas dependendo das concentrações das dopantes. Mo irá alterar o YIG para um material semicondutor tipo n. Os autores também relatam que a diferença de electronegatividade entre o átomo de Fe e Mo é apropriada para substituição. Durante a fabricação do YIG são criadas vagas por conta do número considerável de oxigênio, durante o processo de alta temperatura que introduz uma mudança no momento magnético do dipolo ocorre uma interação de íons de Fe e O, fazendo com que aumente a dinâmica magnética da amostra.

*Wang e col* [73]. Neste trabalho apresentaram a preparação e caracterização de YMnIG dopado com Mn, a partir da fórmula  $\text{Y}_3\text{Mn}_x\text{Fe}_{5-x-\delta}\text{O}_{12}$ , ( $x = 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, \delta = 0.15$ , YMnIG), foram sintetizaram pelo método de Sol-Gel nanopartículas de YIG dopadas com  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{Za}^{4+}$  e estudaram a evolução da fase e as propriedades magnéticas do composto. O efeito da adição de Mn na microestrutura e nas propriedades eletromagnéticas do YIG foi investigado por meio de técnicas como difração de raios X, microscópio

eletrônico de varredura, analisador de rede, histerigrafia, balanço magnético e espectrometria de ressonância paramagnética eletrônica. A fase de granada pura de  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  foi identificada para todas as amostras, com exceção da menor fase  $\text{YFeO}_3$  que aparece na amostra com  $x = 0,06$ . A adição de Mn mostrou pouca influência na constante dielétrica de YIG, que variou entre 14,2 e 14,5. A substituição  $\text{Mn}^{n+}$  por  $\text{Fe}^{n+}$  no YIG diminuiu a quantidade total de íons de Fe, inibiu a redução de  $\text{Fe}^{3+}$  e promoveu o crescimento de grãos da fase granada, o que levou à diminuição da perda dielétrica e coercividade. Como a quantidade de íons  $\text{Mn}^{3+}$  em locais octaédricos aumentou com a concentração de Mn, a magnetização de saturação mostrou uma ligeira diminuição em primeiro lugar e, em seguida, aumentou notavelmente. Portanto, a dopagem Mn em YIG com quantidade adequada pode melhorar as propriedades eletromagnéticas de YIG significativamente.

*Sadhana e col* [74]. Neste trabalho foi usado como dopante o  $\text{Sm}^{3+}$ , a partir da fórmula  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( $x = 0-3$ ) foram preparados utilizando nanopartículas via sol-gel. Modificação da estrutura cristalina e a morfologia, foram confirmadas por difração de raios X e microscopia de força atômica. As nanopartículas foram sinterizadas a  $950^\circ\text{C}$  / 90 min utilizando o método de sinterização microondas. Os parâmetros da rede e a densidade das amostras aumentaram com um aumento de  $\text{Sm}^{3+}$  na concentração. As constantes dielétricas ( $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ) e propriedades magnéticas ( $\mu'$  e  $\mu''$ ) foram medidas na faixa de frequência até 20 GHz numa temperatura ambiente. Os estudos foram realizados usando o magnetômetro de amostra vibratório usando o arquivo de 1,5 T. Os resultados do VSM mostram que a saturação e a magnetização remanescente de  $\text{Y}_{3-x}\text{Sm}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (0-3) diminui ao aumentar a concentração de Sm ( $x$ ). Os valores baixos de propriedades magnéticas ( $\mu'$  e  $\mu''$ ) tornam-se bons candidatos para dispositivos de microondas, que podem ser operados na faixa de alta frequência.

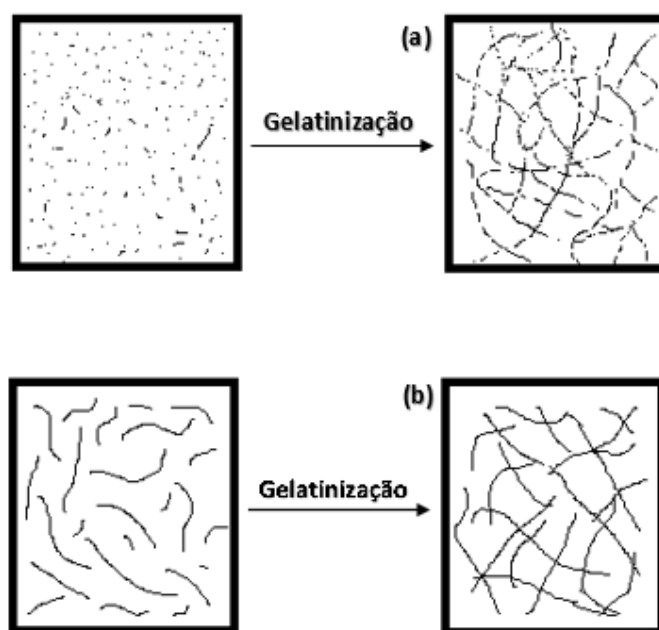
*Hanju e col* [75]. Eles investigaram o processo de cristalização da granada de ítrio e ferro substituído com bismuto ( $\text{Bi}_x\text{Y}_{3-x}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ;  $x = 0, 1, 2$ ) em pó preparado pelo método de decomposição metal-orgânico no qual foram utilizadas várias temperaturas de sinterização. A fase de granada pura foi observada para  $x = 1$ , a uma temperatura de sinterização de  $900^\circ\text{C}$ , enquanto com  $x = 0,2$  apresentou fases secundárias. com  $x = 0$  mostrou um processo de cristalização semelhante ao do método de reação de estado sólido. Para  $x = 1,2$  os pós, têm em vista que a redução da temperatura de cristalização seja devida à estabilidade reduzida da fase intermediária. A espectroscopia infravermelha

e as propriedades magnéticas também foram investigadas. A fase de granada pura apresentou três bandas de absorção localizadas em 563, 598, 655  $\text{cm}^{-1}$  que se deslocaram para 555, 588, 639  $\text{cm}^{-1}$  juntamente com um aumento da concentração de bismuto. Os valores máximos de magnetização de saturação e remanência e o valor mínimo de coercitividade foram observados para  $x = 1$  o pó sinterizado a 900 °C, que era de 20,8 emu/g, 2,67 emu/g e 31,9 Oe respectivamente. *Haitao e col* [76]. Neste trabalho foi examinado as propriedades magnéticas das nanopartículas YIG dopadas com óxido de bismuto, que apresenta formula estrutural  $(\text{Y}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12})$ , preparadas pelo o método sol-gel, com partículas que apresentavam tamanho entre 48 a 67 nm. Ele cita uma relação entre o aumento do diâmetro das partículas com o aumento da temperatura de aquecimento. Sob a influência da estrutura do domínio magnético e do efeito de rotação da superfície, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) é aumentada com o aumento do diâmetro da partícula ( $D$ ). O substituto conduziu a uma grande mudança na estrutura cristalina da amostra e na estrutura magnética dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios 16a e 24d, devido ao raio iônico  $\text{Bi}^{3+}$  maior do que o íon  $\text{Y}^{3+}$  ( $1,11 \text{ \AA} > 0,892 \text{ \AA}$ ).

*Ftema e col* [77]. À vista deste trabalho, observaram uma diminuição na interação antiferromagnética nos sítios 16a e 24d devido à remoção de íons  $\text{Fe}^{3+}$  em granada de  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$ , levando a um colapso drástico do campo hiperfino atuando no núcleo de ferro para  $x > 0,8$ . *Thongmee e col.* [78] descobriram que a magnetização de saturação e a coercividade do  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  substituído diminuíram com o conteúdo de  $\text{Al}^{3+}$ . Ravi et al. [79] observaram que a magnetização de saturação de temperatura ambiente e a temperatura de Curie de Al-YIG diminuíram à medida que o conteúdo de Al aumentou quando o pó Al-YIG foi pulverizado através de plasma térmico. Além disso, como o revestimento  $\text{YFe}_{3,8}\text{Al}_{1,2}\text{O}_{12}$  pulverizado possui uma  $M_s$  de 6.2 kA/m, que foi observado para aumentar para 7.3 kA/m após o tratamento térmico pós-deposição em 1000 °C/1 h. *Kim et al.* [80] granel fabricado  $\text{Y}_3\text{Al}_x\text{Fe}_{5-x}\text{O}_{12}$  usando um método sol-gel. Observaram o impacto do alargamento regular da linha nos espectros de Mössbauer que se aproximam do  $T_N$  à medida que a temperatura aumentou de 20 para 700 K, que se originou das diferentes dependências de temperatura do campo hiperfino magnético em muitos íons de ferro, conseqüências da distribuição ( $6C_n$ ) de  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Al}^{3+}$  Em locais tetraédricos. Além disso, eles relataram que, de acordo com os deslocamentos do isómero, os íons de ferro eram férricos nos locais octaédricos sítio-16a e tetraédricos sítio-24d.

## 2.6 Princípios básicos do método sol gel

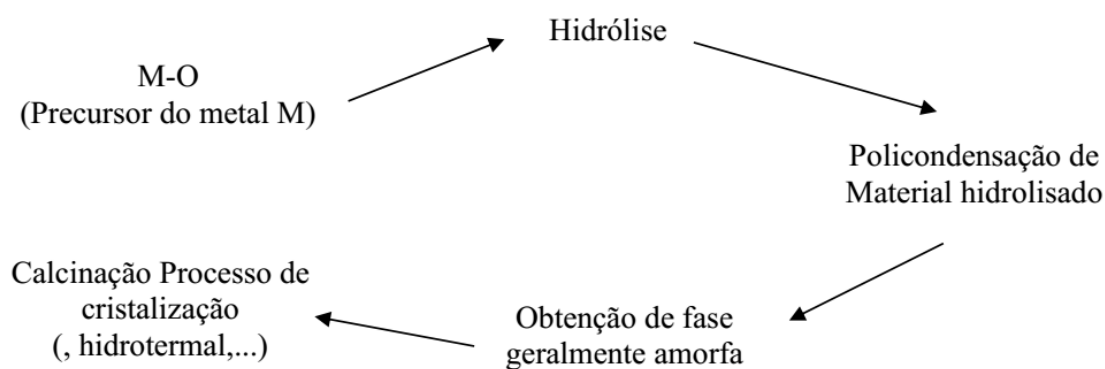
Descoberto em 1800, teve seu estudo iniciado no início de 1930 e intensificados em 1970 [81]. Nomeado como sol gel, possui significados individuais respectivamente: Sol é definido como uma dispersão de partículas coloidais (Dimensão entre 1 e 100 nm) estável em um fluido, enquanto que o Gel é definido como Sistema formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (Gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (Gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios[82]. Desta forma, a agregação linear das partículas primárias são resultados dos géis coloidais que ocorrem pela alteração apropriada das condições físico-químicas da suspensão. No entanto os géis poliméricos em geral, são preparados a partir de soluções onde provocam reações de polimerização. Na **Figura 2.6.1** apresenta uma ilustração da gelatinização para sistemas coloidais e poliméricos.



**Figura 2. 8.** Esquema ilustrativo do processo de gelatinização para sistemas coloidais (a) e poliméricos (b).

O processo Sol-Gel envolve a evolução de redes inorgânicas através da formação de uma suspensão coloidal (sol) e gelificação do sol para formar uma rede e uma fase líquida contínua. O material usado para a síntese destes colóides é formado por um metal ou um metalóide cercado por vários ligantes reativos[83]. Os alcóxidos de metais são os mais utilizados nesse processo devido à sua facilidade de reagir com a água. O TEOS

(Tetraetoxisilano) é um exemplo de alcóxido. Podemos descrever o processo sol-gel em três reações: Hidrólise, condensação e secagem. I) Hidrólise: prepara-se uma solução com um alcóxido substituído, sendo a água o solvente comum. A reação de hidrólise substitui os grupos alcóxidos (OR) por grupos hidroxilas (OH), que levam à formação de grupos silanol (SiOH). (II) Condensação: O processo formado através das reações de condensação envolvendo os grupos silanol produzirão ligações siloxano (Si-O-Si) incluindo os subprodutos de água ou álcool. O gel de sílica formada por esse processo é formado por partículas de sol agregadas, formando uma rede gelatinosa composta por microporos. O tempo de condensação, pode ser chamado também de tempo de envelhecimento e tem uma duração de 24 horas ou mais [84]. (III) Secagem: deve ser feito em pressão atmosférica, e durante esse período o líquido solvente é removido e ocorre um encolhimento substancial do material final, nomeado xerogel. No momento da remoção do solvente que ocorre em condições supercríticas, a rede não encolhe e tem uma textura bastante porosa, de baixa densidade e passa a ser nomeado aerogel. Ao colocarmos um xerogel sob altas temperaturas ocorrerá uma sinterização viscosa e efetivamente transforma o gel poroso em um vidro denso. Alcoxidos também chamados de alcoolatos são os compostos do tipo ROM, R um grupo alquila ou um átomo de oxigênio e M é um íon de metal ou outros cátions. **Figura 2.9** descreve o fluxograma da rota sintetizada do sol gel de acordo com explicação.



**Figura 2. 9.** Fluxograma descritivo da rota sintetizada do Sol-Gel.

Alguns fatores podem alterar as etapas da formação do Sol-Gel, são eles: pH, solvente, temperatura, tempo, reação gerando calor, catalisadores e Agitação. Se tratando de química coloidal envolvendo água, é evidente a sensibilidade quanto ao pH, se tratando da formação do gel de sílica isso ocorre na etapa da hidrólise do precursor (Sílica) que resultam em grupos silanóis que se unem para produzir nanopartículas e eventualmente

formando a pasta gelatinosa [85-87]. O solvente se faz necessário, pois as moléculas que polimerizam em nano partículas precisam de solvente para manter as nanopartículas dissolvidas e não ocorre precipitação. O solvente também auxilia a manter as nanopartículas unidas. Dessa forma o solvente para manter a pasta de gel unida.

A cinética das diversas reações químicas que envolvem as formações de nanopartículas e a sua montagem em uma pasta de gel é acelerada através da temperatura, interferindo diretamente no resultado final. Se a temperatura estiver muito abaixo do ideal a gelificação tem seu tempo prolongado por semanas, chegando em alguns casos até meses. Se a temperatura estiver muito alta, as reações que fazem a junção das nanopartículas para formar a pasta de gel ocorrem quase de forma instantânea, formando assim o gel em pouco tempo [88]. Podemos trabalhar em diferentes formas e escalas de tempo, isso vai depender do tipo de gel a ser feito e suas diferentes etapas de processo. No entanto, recomenda-se fazer o processo mais lento se tratando do Sol-gel. Ao adiantar o processo podemos não obter a pasta de gel e sim a formação de precipitado causando um gel nublado e fraco.

Reação gerando calor é comum, liberado devido às próprias reações químicas envolvendo a formação de nanopartículas e as pastas de gel. Poderá este servir como base para a solução e podendo liberar ainda mais calor acelerando ainda mais a reação [89]. O catalisador é uma substancia que é utilizada para acelerar uma reação química, porém não indica utilizar em química sol-gel, ambos já são catalisadores: Os ácidos ( $H^+$ ) e bases ( $OH^-$ ). Como já citado anteriormente, devemos deixar a formação do gel em seu tempo normal, então se deve ter atenção ao utilizar uma substancia que tenha como função ser catalisador como, por exemplo: fluoreto ( $F^-$ ) pode catalisar a formação de gel, como se explora uma habilidade especial de silício temporariamente para formar cinco ligações. Pequenas quantidades de catalisadores, na ordem de miligramas por dezenas de mililitros de solução, podem causar mudanças drásticas no tempo de gel em muitos casos, reduzir o tempo de gel de horas, dias ou semanas para minutos [90]. Em alguns casos essa etapa pode atrapalhar no processo de formação do sol-gel. Ao misturar um sol com um gel se faz necessário ter a garantia de que as reações químicas ocorram em soluções uniformes e que todas as moléculas possam receber um suprimento adequado de produtos químicos na qual necessitam para que as reações possam ocorrer corretamente.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Introdução.

Neste capítulo, abordaremos o método de preparação de amostras e as técnicas utilizadas na caracterização do material: Termogravimetria e Calorimetria Diferencial de Varredura (TG/DSC), Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (MEV/EDX), Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Espectroscopia Raman e Magnetometria da Amostra Vibrante (VSM).

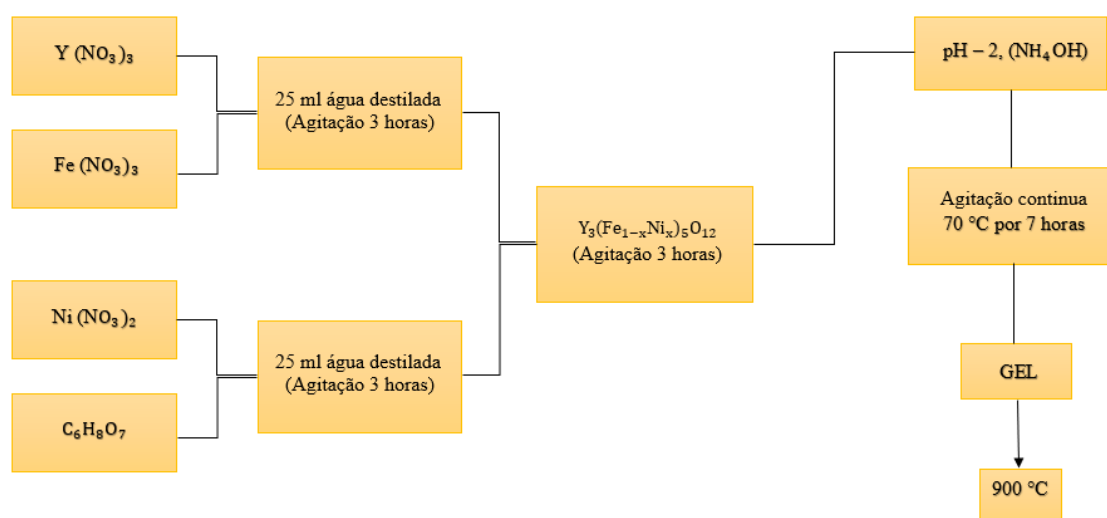
#### 3.2 Síntese do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ através do método sol gel

Para a preparação das amostras de  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$  com diferentes concentrações ( $x = 0; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ , nomeadas como YIG0, YIG1, YIG3 e YIG5) foram utilizadas quantidades estequiométricas de nitrato de ítrio hexahidratado,  $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ ; 99,95% de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ ; 98% de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de níquel hexahidratado  $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  (Sigma-Aldrich) e ácido cítrico anidro  $[C_6H_8O_7]$ ; 99,5% de pureza] (Sigma-Aldrich) foram utilizados como matérias-primas.

Na **Figura 3.1** é apresentado um fluxograma das etapas de síntese do material, bem como de todos os procedimentos desenvolvidos durante o tratamento térmico. Inicialmente, os nitratos de  $Y(NO_3)_3$  e  $Fe(NO_3)_3$ , foram dissolvidos em 25 mL de água destilada para favorecer a mistura Y-Fe. Por outro lado, o nitrato de  $Ni(NO_3)_2$  e 0,1 mol de ácido cítrico foram dissolvidos em 25 mL de água destilada. Depois de 3 horas sob agitação, a solução foi agregada gradualmente à mistura de Y-Fe. O valor do pH-2 foi mantido constante por 2 horas pela adição de hidróxido de amônia ( $NH_4OH$ ), devido a que este valor é crítico para o controle da homogeneidade química das partículas. Segundo os trabalhos de *Vaqueiro e col.* [91, 92] o controle do pH tem um papel fundamental na obtenção de materiais pelo método Sol-Gel. Valores muito elevados de pH, quando são preparados géis com ácido cítrico, não são adequados, já que é muito provável que ocorra a precipitação da solução.

A solução foi aquecida a 70 °C com agitação contínua durante 7 horas, com a finalidade de obter o gel. Após esta etapa, o material foi mantido em repouso durante 24 horas à temperatura de 22 °C. Um tratamento térmico até 150 °C por 36 horas com uma

rampa de 0,5 °C/min foi realizado para a secagem do gel. Estudos feitos por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria diferencial de varredura (DSC) permitiram definir as temperaturas para a sinterização das amostras. Primeiro, o gel seco de cada composição foi separado em diferentes quantidades, em seguida, um tratamento térmico foi realizado de forma independente. O estudo começou com aquecimento até a temperatura de 350 °C com uma rampa de 1 °C/min que foi mantida durante 30 min. Este tratamento se realizou com o objetivo de queimar os compostos orgânicos presentes em nossas amostras devido à utilização dos nitratos e do ácido cítrico. As amostras foram sinterizadas a 900 °C, a rampa utilizada na amostra foi de 1°C/min e o tempo de patamar foi de 2 horas. Finalmente, um resfriamento lento até 22 °C realizou-se com uma rampa de 1 °C/min. Até obter um pó cristalino de cor verde-amarelo.



**Figura 3. 1** Representação esquemática do processo de síntese do composto  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$  ( $x = 0; 0,01; 0,03$  e  $0,05$ ). Três famílias de amostras foram preparadas a partir dos resultados obtidos mediante as curvas de TG-DSC.

### 3.3 Termogravimetria (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC).

Análise Térmica abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de um material, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função da temperatura ou tempo, enquanto a temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a uma programação controlada. Para que uma técnica possa ser considerada termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos: i) uma propriedade física tem que ser medida, ii) a medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura, iii) a medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura.

As técnicas térmicas mais difundidas e utilizadas são: Análise Termogravimétrica (TG), Termogravimetria Diferencial (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) [93 - 96].

A análise Termogravimétrica (TGA) pode ser dita como a técnica termoanalítica que acompanha a variação da massa da amostra, em função da programação de temperatura. Alguns fatores podem influenciar o aspecto das curvas TG. Estes podem ser instrumentais e/ou ligados às características da amostra. Dentre os fatores instrumentais, tem-se razão de aquecimento do forno, atmosfera do forno, estrutura geométrica do suporte da amostra e do forno. Dentre os fenômenos físicos detectados por esta técnica podem-se destacar: desidratação, vaporização, sublimação, adsorção, dessorção e absorção. Em relação aos fenômenos químicos, pode-se destacar: quimiossorção, dessolvatação, decomposição, degradação oxidativa e reações em estado sólido [97,98].

A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) pode ser definida como a técnica termoanalítica na qual as variações de entalpia da amostra são monitoradas em relação a um material de referência termicamente inerte, enquanto ambas são submetidas a uma programação controlada de temperatura [99]. De acordo com o método de medição utilizado, há duas modalidades: calorimetria exploratória diferencial com compensação de potência e calorimetria exploratória diferencial com fluxo de calor. Quando uma amostra sofre algum tipo de mudança de estado físico ou químico, ocorre a liberação ou absorção de calor. Contudo, a DSC mede as variações de energia térmica para manter em equilíbrio as temperaturas da amostra e do material de referência, durante o evento térmico [100].

O equipamento usado para as análises neste trabalho foi um Analisador Térmico Simultâneo, modelo STA 449 F3 de marca JUPITER/ NETZSCH instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). A atmosfera do forno utilizada foi um fluxo de Nitrogênio 99,99%, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, desde 40 °C até a temperatura máxima de 1200 °C.

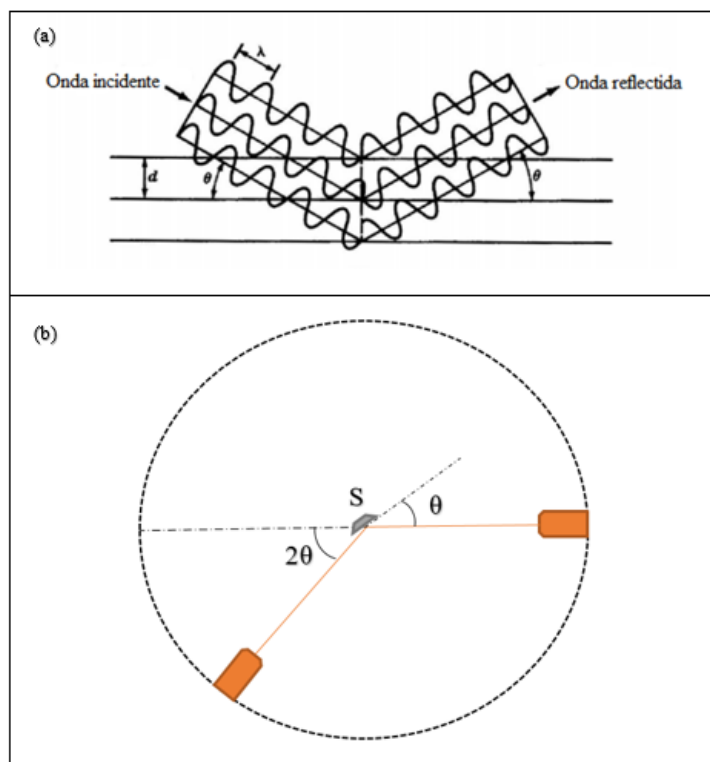
### 3.4 Difração de Raios-X (DRX).

Um sólido cristalino se comporta como uma rede natural de difração para raio-X, uma vez que a distância entre os planos em uma estrutura cristalina é comparável com o comprimento de onda desta radiação. Isso foi verificado pela primeira vez pelo físico alemão Max Von Laue em 1912. [101]. Na **Figura 3.2a** temos dois planos cristalinos com

os mesmos índices de Miller  $h$ ,  $k$  e  $l$  separados por uma distância  $d$ . Quando a onda de raio X de comprimento de onda  $\lambda$  incide sobre esses planos, formando um ângulo  $\theta$ , ocorre o espalhamento da onda por parte dos átomos do material, gerando um padrão de interferência. A interferência será construtiva quando a diferença entre as distâncias percorridas pelos feixes de raios X é dada pela lei de Bragg [102]:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1,2,3) \quad (3.1)$$

em que  $n$  é a ordem de difração.



**Figura 3.2** (a) Esquema da Difração de raios X por planos de átomos; (b) Representação do funcionamento do difratômetro de raios X em uma amostra cristalina. O feixe incidente faz um ângulo  $\theta$  com amostra (S) e o feixe difratado é captado pelo detector num ângulo  $2\theta$ [103].

A **Figura 3.2(b)** mostra o esquema básico para a medida típica de difração de raios X em uma amostra cristalina. O feixe incidente atinge o alvo formando um ângulo  $\theta$  com a amostra e o feixe difratado é coletado num ângulo  $2\theta$  pelo detector. A amostra rotaciona com metade da velocidade angular do detector de forma que o ângulo entre os feixes incidente e difratado fique fixo [103]. As nossas medidas de difração foram realizadas

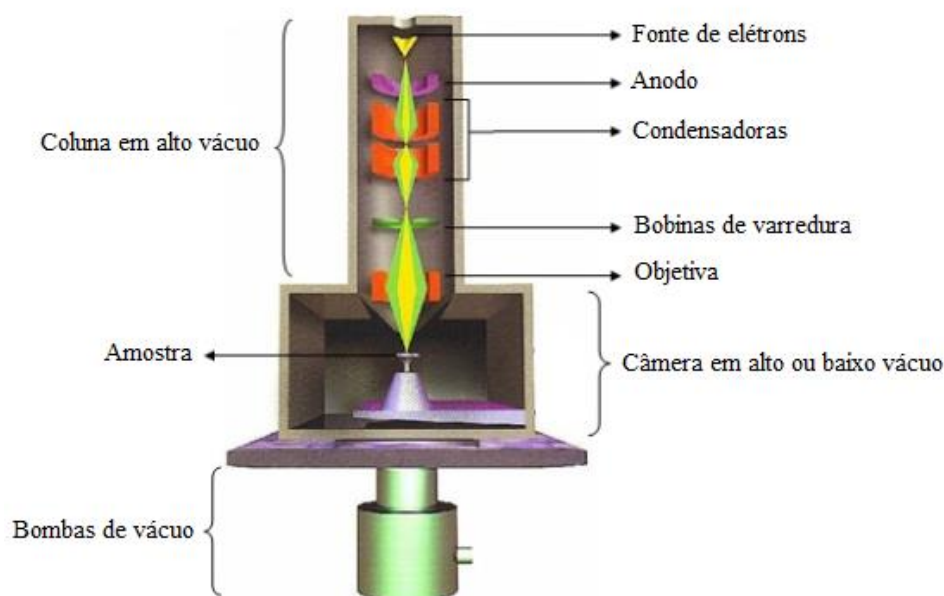
num difratômetro de raios-X marca Bruker, modelo D8 Advance instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Radiação de Cu K (alfa) e filtro de níquel para o caso específico dos pós, foi utilizado em um intervalo de varredura  $2\theta$  entre 10 e 80 graus com passo de 0.03 graus e taxa de aquisição de 1 segundo. Foi adotado, um intervalo de varredura entre 10° e 80° graus, com passo de 0,03 graus e taxa de aquisição de 10 segundos.

Com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes em todas as amostras, realizou-se o refinamento pelo método Rietveld. Os dados iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas (x, y, z) foram retirados do banco de dados COD (*Crystallography Open Database*). A partir desses parâmetros usados como referencial, realizou-se o refinamento para obter o perfil do difratograma calculado. Uma importante vantagem do método é a obtenção de um padrão de difração por modelos matemáticos, eliminando a necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos. A introdução de modelos matemáticos ajuda também à correção de efeitos de aberrações sistemáticas provenientes da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios-X.

### 3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), que também é conhecido pela sua sigla em inglês SEM (Scanning Electron Microscope), é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos [104]. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é de fácil interpretação. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura está sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra. Neste volume, os elétrons e as ondas eletromagnéticas produzidos são utilizados para formar as imagens ou para realizar

análises físico-químicas do material. Atualmente quase todos os MEV são equipados com detectores de raios-X, já que, devido à confiabilidade e principalmente à facilidade de operação, a grande maioria faz uso do detector de energia dispersiva (EDS) [105 - 107]. O MEV, conforme pode ser visto na **Fig. 3.7.1**, consiste basicamente da coluna otico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização da imagem.



**Figura 3. 3** Representação esquemática das partes que compõem um Microscópio Eletrônico de Varredura[108].

O canhão de elétrons é usado para a produção do feixe de elétrons com energia e quantidade suficiente para ser captado pelos detectores. Esse feixe eletrônico é então demagnificado por várias lentes eletromagnéticas condensadoras, cuja finalidade é produzir um feixe de elétrons focado com um pequeno diâmetro numa determinada região da amostra. Ao MEV pode ser acoplado o sistema de EDS (Energy Dispersive Spectnoscopy), o qual possibilita a determinação qualitativa e semiquantitativa da composição das amostras, a partir da emissão de raios X característicos. O limite de detecção é da ordem de 1%, mas pode variar de acordo com as especificações utilizados durante a análise, como o tempo de contagem, por exemplo. Dentre as vantagens do sistema EDS destaca-se os perfis e mapas químicos que possibilitam o estudo da zonação das amostras. Uma das vantagens da utilização do MEV/EDS é a rapidez e facilidade na caracterização das amostras, que depende do objetivo da pesquisa.

Finalmente, as imagens de MEV apresentadas neste trabalho para o pó de YIG puro e dopado com íons de Ni, foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), usando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG 20, FEI Company. As imagens foram adquiridas na Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) usando um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL-JSM5900. De forma geral, esta técnica foi de muita importância em nosso trabalho, permitindo observar a morfologia das partículas, o que, por sua vez, ajudou na hora de discutir alguns dos resultados observados nas caracterizações realizadas.

### 3.6 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

A espectroscopia FTIR, (Fourier Transform InfraRed), estuda a vibração dos átomos da molécula quando recebe uma radiação. O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação de (IV) através da amostra e determina a radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada pico num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de parte da molécula da amostra. Para que uma molécula apresente absorção infravermelha, deve possuir características específicas: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração [109].

A espectroscopia FTIR, é o método de espectroscopia infravermelho mais utilizado, a elevada sensibilidade, resolução e a rapidez de registro apresentam-se como as grandes vantagens do FTIR, sendo as desvantagens lideradas pela complexidade dos instrumentos e seu elevado custo. Um espectrograma no infravermelho apresenta dimensão bidimensional de uma molécula. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando um interferograma. Um interferograma é o registro do sinal produzido pela combinação das frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. Estas características de absorção aparecem no espectrograma como bandas ou picos, e pode ser descrito através de três variáveis: posição, intensidade e formato. Os dois primeiros podem ser expressos em números, enquanto que o terceiro é expresso em formato de banda. Na espectroscopia de infravermelho os espectros são normalmente representados como o inverso do comprimento de onda, expresso em  $cm^{-1}$ . Estes podem ser divididos em três regiões principais: I) a de infravermelho-distante ( $< 400\ cm^{-1}$ ), (II) de infravermelho-médio ( $400 < cm^{-1} < 4000$ ) e de infravermelho-próximo ( $4000 < cm^{-1} < 13000$ ) [108, 109].

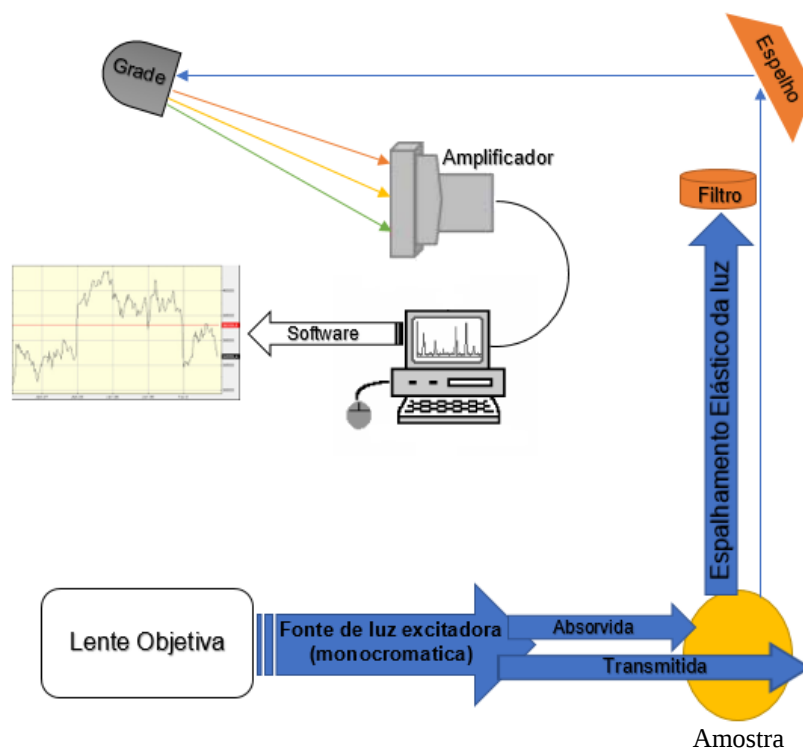
As imagens de Fourier Transformada Infravermelhos FTIR, apresentadas neste trabalho foram adquiridas na Universidade Federal do Piauí (UFPI), no Departamento de Física, os espectros de FTIR foram medidos na região espectral de  $400\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ , utilizando espectrômetro Agilent, modelo 630 CARY.

### 3.7 Espectroscopia Raman.

A Espectroscopia Raman é uma técnica que permite a identificação de materiais orgânicos e inorgânicos em poucos segundos. Fornece a informação química e estrutural do material e sua análise se baseia na emissão de uma onda eletromagnética que atinge a superfície de um meio, onde uma fração da luz é refletida enquanto que o resto é transmitida para dentro do material. Uma fração de radiação é absorvida na forma de calor e outra é retransmitida na forma de luz espalhada. A luz emergente apresenta em seu bojo uma pequena parcela composta de frequências diferentes daquele incidente; o processo recebe o nome de espalhamento Raman. É de grande importância ressaltar que a espectroscopia Raman leva somente em consideração o material analisado, não necessitou de preparação nem alteração da superfície que foram feitas a análise [112].

Existe uma classificação em relação aos processos de espalhamento inelástico que se dá por duas formas: I) se a frequência da radiação espalhada for menor que a frequência da radiação incidente, o processo de espalhamento absorve energia, que é retirada do campo de radiação e transformada no meio espalhador. Esse espalhamento é denominado Stokes, (II), porém, se a radiação espalhada tiver frequência maior que a da radiação incidente, o processo de espalhamento cede energia, que foi retirada do meio espalhador e transformada em energia do campo de radiação. Esse espalhamento recebe o nome de anti-Stokes. Para se realizar medidas de espectroscopia Raman são necessários, basicamente, três componentes. **Figura 3.9.1:**

- I. Uma fonte de luz excitadora;
- II. Um sistema dispersivo capaz de decompor a radiação espalhada pela amostra;
- III. Um fotodetector.



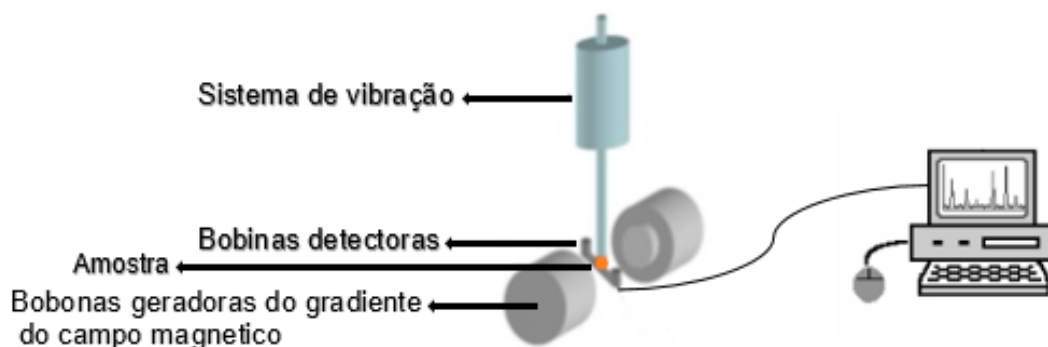
**Figura 3. 4** Esquema representativo do mecanismo de espectroscopia Raman. Adaptado [113].

Em nosso trabalho a técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para entender a incorporação de íons de  $\text{Ni}^{2+}$  na estrutura da granada de ítrio e ferro. Para isto, as medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco, usando um espectrômetro Modelo QE6500, com um laser de diodo e comprimento de onda 785 nm, sendo a potência utilizada de 359 mW.

### 3.8 Magnetometria de amostra vibrante (VSM).

O magnetômetro de amostra vibrante, (em inglês, *Vibrating Sample Magnetometer*, VSM), criado por S. Foner em 1955 [114], é dentre os magnetômetros o mais usado nos laboratórios de pesquisa, devido seu bom desempenho, simplicidade de funcionamento e uma sensibilidade de até  $10^{-8} \text{ Am}^2$  [115]. A técnica de magnetometria da amostra vibrante que se baseia na lei da indução de Faraday, permite coletar informação sobre o momento magnético de um material. Este método permite medir a magnetização ( $M$ ) de uma amostra em função de um campo magnético aplicado estático ( $H$ ). A técnica vem sendo utilizada como ferramenta essencial para a investigação magnética de pós nanocristalinos, sistemas macroscópicos em geral, antiferromagnetos, ímã permanentes,

vidros de spin. Sua sensibilidade, que pode ser da ordem de até  $10^{-5} \text{ emu}$ , depende de diversos fatores. Um VSM é geralmente um equipamento de laboratório usado para medir amostras com sinal magnético sobre um amplo intervalo de intensidade, facilmente indo da dezena de *emu* (elementary magnetic unit, a unidade de momento magnético comumente usada experimentalmente) até a dezena de  $\mu\text{emu}$  (um fator de um milhão). Para amostras com sinais menores que o *memu* (o que é comum para nanoestruturas magnéticas), o sinal diamagnético proveniente da haste usada como porta-amostra pode ser desprezível a campo alto ( $H > 1 \text{ T}$ ), o VSM tem esse nome porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio em frequências de 40-80 Hz. Isso faz variar o fluxo nas bobinas e gerar uma *fem* que é proporcional à magnetização da amostra [116, 117]. Para gerar o movimento do momento magnético, o VSM é constituído por uma haste que é presa a um transdutor (cabeçote) responsável por gerar o movimento. A amostra fica na outra extremidade da haste localizada no centro das bobinas de detecção, na **Figura 3.5**.



**Figura 3. 5** Diagrama esquemático da magnetometria de amostra vibrante (VSM) [21].

Para se obter o sinal da magnetização, faz-se vibrar a amostra perpendicularmente ao campo aplicado que, ao oscilar, produz uma variação do fluxo de campo magnético local, gerando uma corrente induzida alternada nas bobinas detectoras posicionadas em torno da amostra. As curvas de magnetização de todas as amostras contidas em esta tese foram medidas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca VersaLab, do programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE, o campo magnético máximo de 5 kOe e temperatura entre 50 K e 300 K.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Introdução.

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir da dopagem com íons de  $\text{Ni}^{2+}$  no composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . Todas as amostras aqui estudadas foram preparadas usando o método sol gel. A análise Termogravimétrica (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) foram de muita importância para determinar os tratamentos térmicos realizados. A caracterização estrutural foi feita usando difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X foram analisados usando a equação de Williamson Hall e refinamento de Rietveld. A partir desta análise foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos, bem como o parâmetro de rede. Foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para determinar a morfologia das partículas. Também foram feitas medições por EDX, FTIR, Raman e VSM. Este estudo magnético foi feito a partir de curvas de histerese em um intervalo de temperatura entre 50 K e 300 K.

### 4.2 Análise Termogravimétrico (TG) e Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) do composto $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ , ( $x = 0,01; 0,03$ e $0,05$ ).

Com o objetivo de investigar o efeito do níquel na formação de fase da granada; os géis foram caracterizados em ar seco via TG e DSC na faixa de temperatura de 40 – 1200 °C/min. Os resultados de *Garcia e col.* [118] mostraram que a formação de fase única da granada de ferro e ítrio ocorre perto de 800 °C; este resultado, também foi obtido por outros autores [122-124]. A **Figura 4.1** (a - c) exibe as curvas TG e DSC para as amostras dopadas a 0,01, 0,03 e 0,05 com Ni. Todas as curvas TG mostram uma perda de massa gradual de ~ 8% para a faixa de temperatura de 40 a 200 °C. Isto é atribuído à remoção de água residual presente no gel precursor. Uma perda de massa de ~ 42% no intervalo de 200 a 400 °C pode ser associada à reação de combustão dos nitratos e ácido cítrico, que leva à decomposição oxidativa do gel [119]. Na faixa de 400 a 600 °C ocorre uma perda em massa de ~14%, associada à queima dos resíduos orgânicos. Por outro lado, a perda de massa ~8% observada na região de 600 a 800 °C está relacionada à cristalização do óxido de ítrio e ferro ortorrômbico; seguido pela formação da fase YIG a uma temperatura mais elevada [118, 119]. No intervalo final de 800 a 1200 °C, todas as amostras apresentaram diferentes evoluções. A perda de massa para a amostra de YIG1 é

de  $\sim 5,5\%$  (**Figura 4.1a**),  $\sim 2,2\%$  para YIG3 (**Figura 4.1b**) e para a amostra de YIG5 é  $\sim 1,9\%$  (**Figura 4.1c**). As mudanças são causadas pela incorporação de íons de Ni na estrutura granada de ferro de ítrio. A substituição de Fe por Ni na estrutura YIG, modifica o ambiente químico, que pode ser atribuído a novas ligações químicas [118]. Nas curvas DSC (**Figura 4.1a, b, c**), os processos na região de 40 a 800 °C estão em correspondência com as perdas de massa observadas nas curvas TG e são atribuídos à eliminação de moléculas de água sofre uma perda de hidróxidos amorfos em óxidos ordenados. Finalmente, a região de 800-1200 °C mostra a possível formação de fase, mais evidente para temperaturas acima de 950 °C. Com base em nossas medidas TG-SDC, as amostras definitivas foram calcinadas a 900 °C.

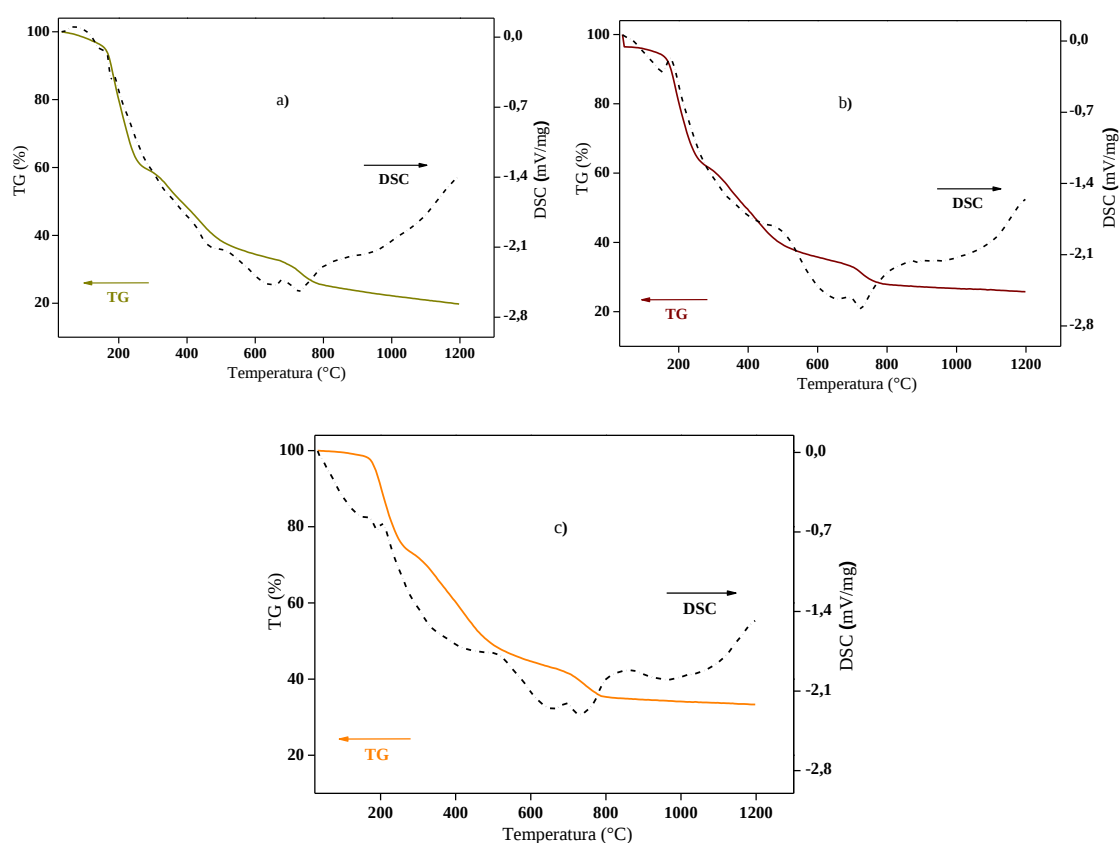


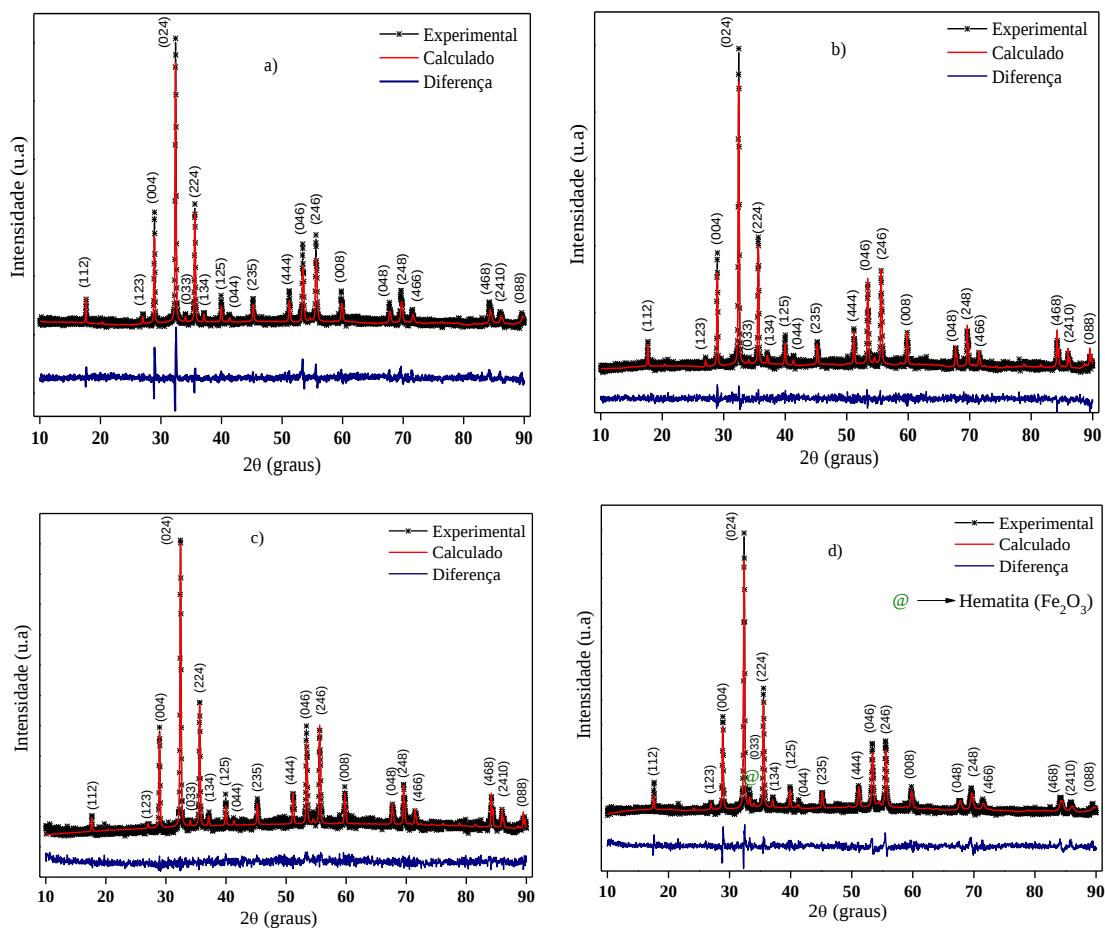
Figura 4. 1 Curvas de TG–DSC mostrando as perdas de massa do gel no intervalo de temperatura entre 40 – 1200°C. a) YIG1, b) YIG3, c) YIG5.

As análises termogravimétricas foram de muita importância em nosso trabalho por nos permitirem obter informações sobre a estabilidade térmica e a composição das amostras. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades durante o processo térmico. Também, as medidas de calorimetria

diferencial de varredura forneceram informação qualitativa em relação às mudanças físicas e químicas que relaciona processos endotérmicos e exotérmicos ou mudanças de massa em nossas amostras. O estudo destas técnicas ajudou a definir um parâmetro importante, que foi a temperatura de calcinação.

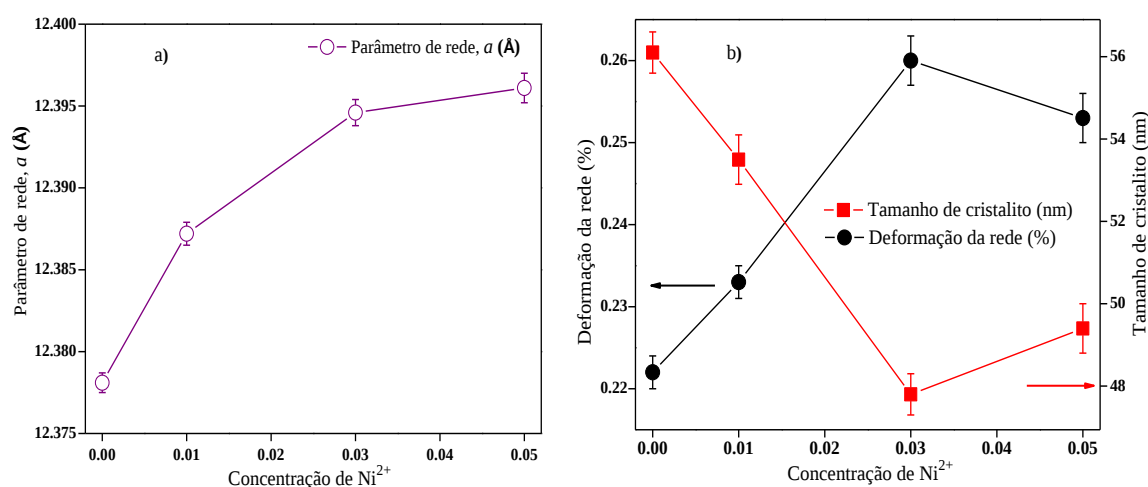
### 4.3 Caracterização estrutural

A **Figura 4.2** mostra os padrões de difração de raios-X para as amostras de  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0, 0,01, 0,03$  e  $0,05$ ), tratadas termicamente a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 2 horas. O padrão calculado de XRD (linha vermelha) usando a análise Rietveld e o perfil de diferença (linha azul) também são apresentados para todas as amostras na **Figura 4.2**. A análise de fase foi feita combinando os dados dos difractogramas medidos e o registro padrão do Crystallography Open Database (COD).



**Figura 4.2** Imagens obtidas por difração de raio-X (DRX) para as amostras: a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5.

Os dados XRD mostraram que para  $x = 0,00, 0,01$  e  $0,03$ , temos uma única fase correspondente à estrutura da granada; pertencendo ao grupo espacial (Ia-3d) e confirmado pelo código de referência (CoD 96-100-8629). Para  $x = 0,05$ , a amostra apresentou fases misturadas de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e YIG. Isso mostra que o conteúdo máximo de Ni para a obtenção de uma única fase é próximo de 3%. A fase de hematita foi confirmada pelo código de referência (CoD 96-901-5066). O parâmetro de rede, para a fase  $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$  com  $x = (0,0, 0,01, 0,03 \text{ e } 0,05)$  foi determinado usando o refinamento Rietveld. Foi observado um aumento do parâmetro de rede de  $12,3807 \text{ \AA}$  para  $12,3961 \text{ \AA}$ , à medida que a concentração de Ni aumenta de  $x = 0$  a  $0,05$ , **Figura 4.3a**. O aumento das células de cristal pode ser atribuído à substituição de Fe (íons menores) por Ni (íons maiores) na estrutura de granada de ítrio e ferro, em vista de que os raios iônicos para  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Ni}^{2+}$  são  $0,64 \text{ \AA}$  e  $0,69 \text{ \AA}$ , respectivamente [125]. O aumento contínuo no parâmetro de rede é um indicativo de que o Ni substitui alguns átomos de Fe. A substituição de átomos de Y é descartada, porque o raio iônico de  $\text{Y}^{3+}$  ( $0,89 \text{ \AA}$ ) é maior que o de  $\text{Ni}^{2+}$  ( $0,69 \text{ \AA}$ ). A evolução do tamanho do cristal e da tensão da rede em função da concentração de Ni é mostrada na **Figura 4.3b**.



**Figura 4.3** a) Parâmetro de rede versus concentração de Ni, b) Deformação da rede e Tamanho de cristalito em função da concentração de Ni.

Podemos observar uma diminuição no tamanho do cristalito até  $x = 0,03$ , enquanto ocorre um pequeno aumento para  $x = 0,05$ . Este efeito é devido ao estresse interno (tensão de rede) causada pela adição de Ni na estrutura de YIG, induzindo mudanças na constante de rede, limitando o crescimento de cristalitos [118]. É por isso que o tamanho do cristalito para as amostras dopadas com Ni, é menor que o da amostra YIG pura. Nossos

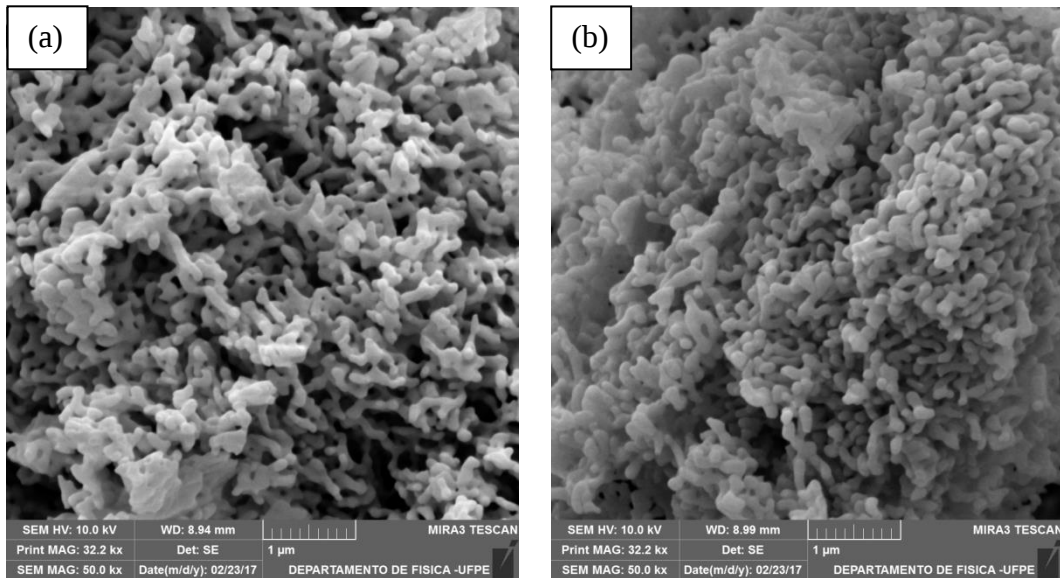
resultados indicam que a tensão do trecho e a variação do tamanho do cristalito são fortemente dominadas pela substituição de Ni na estrutura cúbica do YIG. A tensão da rede e o tamanho do cristalito foram determinados pela equação de Williamson e Hall:

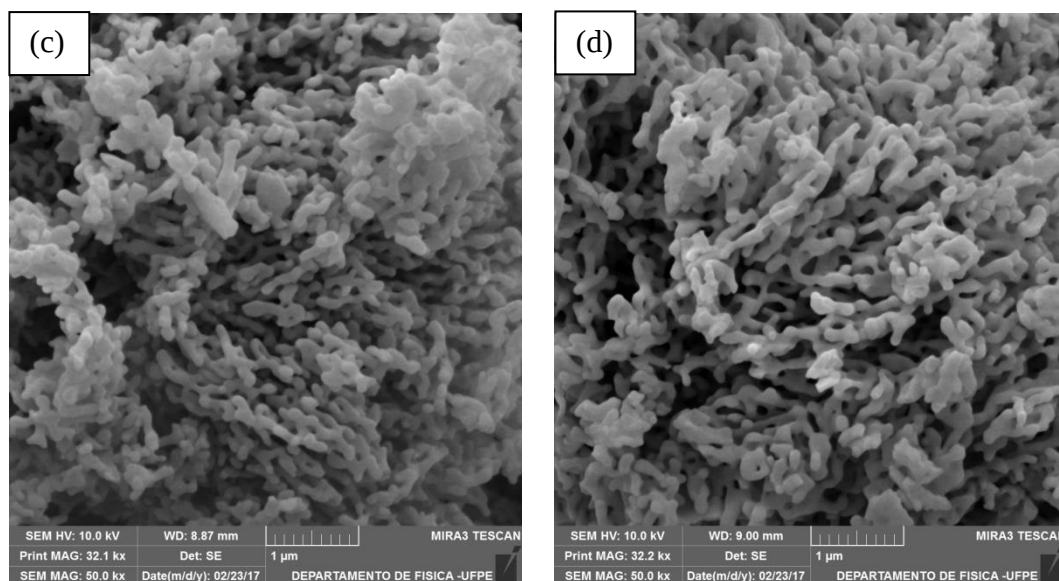
$$\beta_{hkl} \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta , \quad (4.1)$$

Em que  $\beta_{hkl}$  é a largura total no meio máximo (FWHM) corrigido para o alargamento instrumental dos picos de XRD e  $\theta$  é o ângulo de difração.  $D$  é o tamanho cristalino,  $K$  é o fator de forma (0,9),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação Cu- $\alpha$  e  $\varepsilon$  que é a deformação induzida por imperfeição e deformação da rede.

#### 4.4 Microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDx)

As imagens por Microscopia Electrónica de Varredura (MEV) para o composto  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0,0, 0,01, 0,03$  e  $0,05$ ) sinterizadas a  $900^\circ\text{C}$  durante 2 horas são apresentadas na **Figura 4.4** (a - d).

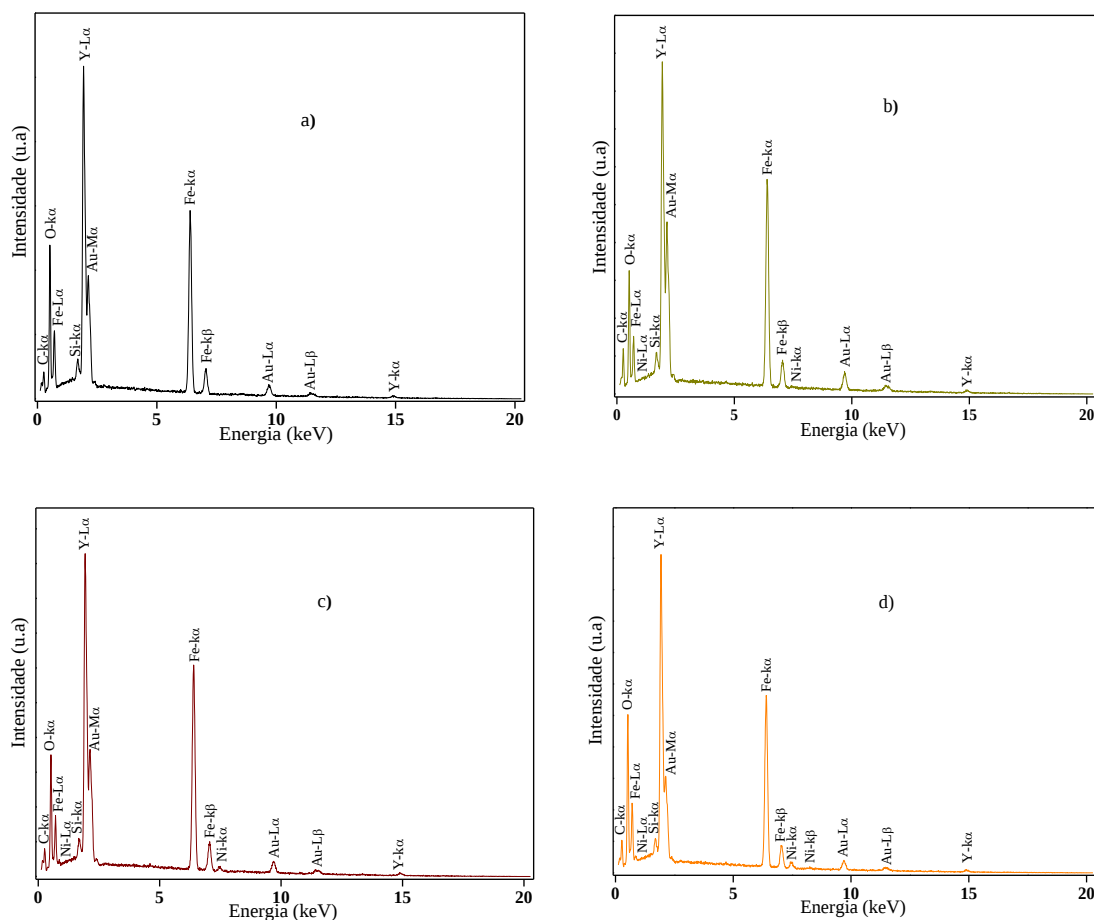




**Figura 4.** 4 Imagens de Microscopia eletrônica de Varredura, a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5.

Para todas as amostras, as partículas são aproximadamente cilíndricas e agregadas. Vários pontos de vista foram relatados sobre a forma e o formato das nanopartículas YIG. *Niyafar e col.* [126] propuseram que a aglomeração possa aparecer devido a uma interação de partículas de dipolo-dipolo magnético de longo alcance. *Naik e col.* [127] sugerem que a morfologia das partículas de YIG é condicionada pela formação de partículas secundárias formadas a partir da aglomeração de partículas primárias menores. A partir de nossos resultados de MEV, podemos concluir que a substituição de íons de Fe por íons de Ni no YIG não interferiu significativamente na morfologia das partículas. Finalmente, as imagens mostram uma natureza porosa mesmo que a sinterização tenha sido realizada a 900 °C.

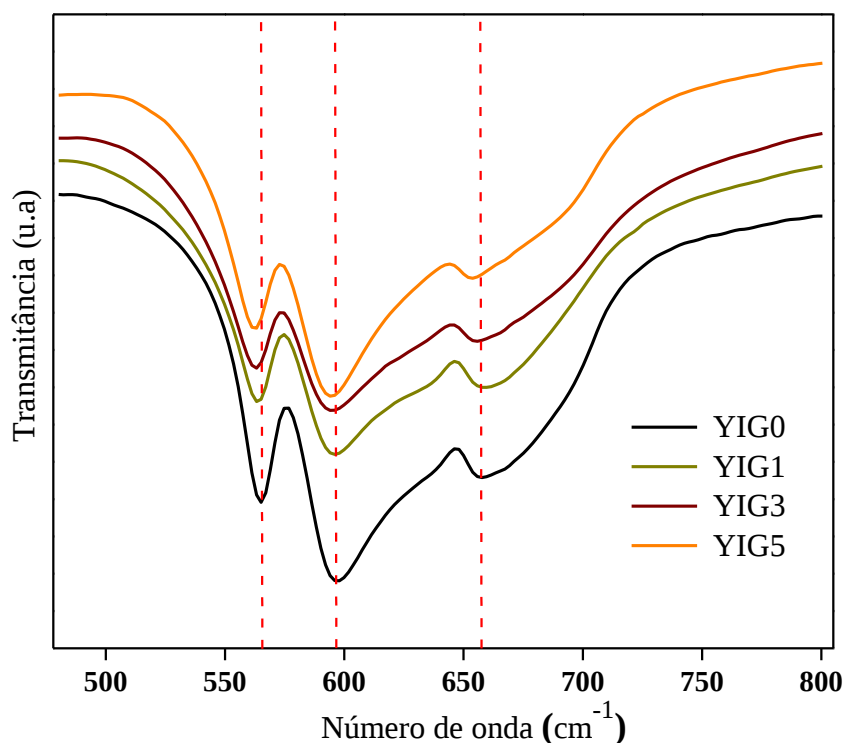
Para analisar a presença de íons de níquel dentro das amostras de YIG, apresentamos os resultados de Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS) na **Figura 5** (a-d). Os picos de Au estão relacionados ao revestimento feito na preparação das amostras para a análise. Os picos C e Si são devido ao suporte da amostra e ao detector de raios-X. Em cada análise, a presença de Y, Fe e O é mostrada. O resultado mais relevante dessa medida é o aumento de picos característicos como aumento da dopagem com Ni. A intensidade desses picos é muito baixa, devido à pequena concentração de íons Ni na estrutura YIG. Resultados semelhantes foram relatados por *Garcia e col.* em YIG dopado com Zn [17].



**Figura 4. 5** Imagens obtidas por Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5.

#### 4.5 Análise por FTIR

Para estudar os modos de vibração das amostras, utilizamos a análise FTIR pelo modo Atenuado Reflexão Total (ATR). De acordo com a análise do grupo, 17 modos de vibração são esperados na estrutura da granada [128]. Esses 17 modos de IR estão constituídos por três modos de alongamento assimétricos dos sítios tetraédricos, três modos de flexão assimétrica e uma flexão simétrica, duas rotações / libertações do tetraedro, dois modos tetraedro, três modo dos cátions dodecaédricos e três traduções de Cátions octaédricos. Concentramos nossa análise no intervalo do espectro com modos mais representativos para YIG e as bandas de IR abaixo de  $400\text{ cm}^{-1}$  não foram registradas. A **Figura 4.6** mostra os espectros FTIR de YIG puros e dopados com Ni, sintetizados a  $900^\circ\text{C}$  por 2 horas.



**Figura 4.** 6 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) das amostra  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ ).

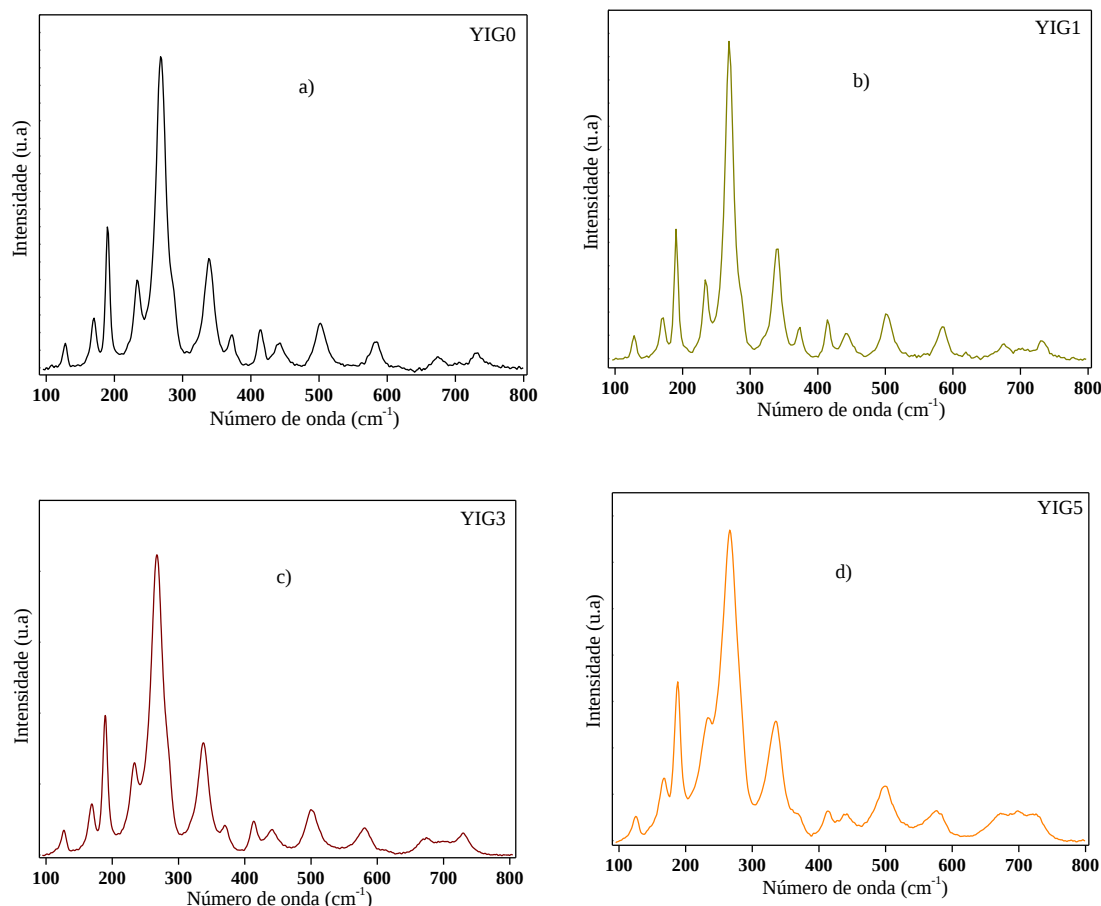
As bandas de absorção localizadas na faixa de 400 a 800  $cm^{-1}$  correspondem a vibrações das ligações metal-óxido e são representativas da estrutura granada. As intensidades observadas nas bandas sugerem a alta cristalinidade de nossos compostos, devido ao tratamento térmico, como demonstraram os resultados de XRD. Três bandas de absorção aparecem em 563  $cm^{-1}$ , 595  $cm^{-1}$  e 656  $cm^{-1}$ , atribuídas ao alongamento assimétrico da ligação Fe–O do tetraedro na estrutura granada [126]. Nos espectros de infravermelho, podemos ver uma pequena mudança para números de onda menores. A mudança aumenta à medida que a concentração de dopante aumenta. Por outro lado, verificamos a diminuição da largura da banda para o número de onda de 595  $cm^{-1}$ , mais evidente para a amostra dopada com 5% de Ni. As variações das bandas em baixas frequências ocorrem quando o tamanho da célula unitária aumenta pela substituição de um íon ( $Fe = 0,65 \text{ \AA}$ ) por um maior ( $Ni = 0,69 \text{ \AA}$ ) [125]. Além disso, a electronegatividade do níquel é maior que a do ferro, o que pode aumentar o amortecimento e, portanto, diminuir as intensidades de vibração para comprimentos de onda menores. Portanto, atribuímos esses efeitos à substituição de íons de Fe por Ni nos sítios tetraédricos da estrutura YIG [118, 120]. Para  $x = 0,05$ , a largura da banda decrescente em 595  $cm^{-1}$  é

atribuída à presença da fase hematita, conforme confirmado pelos nossos resultados de XRD. A análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) em combinação com o aumento do parâmetro de rede confirma a substituição de íons de Fe por Ni na estrutura YIG. Além disso, os estudos de FTIR sugerem que os locais tetraédricos são os preferidos para serem ocupados pelos íons Ni [119, 120].

#### 4.6 Análise por espectroscopia Raman

Para comprovar os resultados de XRD e FTIR sobre a substituição de Fe tetraédrico por íons Ni no YIG, as medições por espectroscopia Raman foram realizadas para todas as amostras. Esta técnica é muito sensível para obter informações sobre a estrutura cristalina. Sabemos que a estrutura cúbica de corpo centrado da granada de ítrio e ferro pertence ao grupo espacial  $O_h^{10}$  - Ia-3d. O espectro Raman de granadas foi geralmente interpretado assumindo que os diferentes modos poderiam ser atribuídos às vibrações dos locais tetraédrico, octaédrico e dodecaédrico. No entanto, a atribuição de cada modo Raman a um único sitio não é direta, porque as vibrações de diferentes poliedros estão fortemente acopladas entre si. De acordo com a teoria de grupo, espera-se 25 modos Raman ativos ( $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$ ) no espectro do YIG, com o tetraedro como unidade elementar. Os 3 modos totalmente ativos simétricos Raman são um trecho tetraédrico, uma curva tetraédrica e um modo interno. As frequências de alongamento simétricas tetraédricas na célula unitária primitiva se distribuem entre as representações de grupos de fatores [129]. A **Figura 4.7** mostra o espectro de dispersão Raman para compostos  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0,0, 0,01, 0,03$  e  $0,05$ ) em condição normal. Além disso, são mostrados os ajustes realizados usando uma função de ajuste de pico gaussiano e Lorentziano. Devido à presença de três sub-reticências diferentes na estrutura da granada, está envolvida muita complexidade na indexação dos sinais observados. Apenas 14 dos 25 modos vibratórios Raman-ativos teoricamente previstos foram observados no espectro entre  $100\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros dos compostos investigados são bastante semelhantes para todas as concentrações de Ni, enquanto as diferenças podem ser observadas nas intensidades relativas e largura total a meio máximo (FWHM). A modificação estrutural devido à concentração de dopagem, observada por XRD e FTIR, é agora confirmada novamente pelos espectros Raman.



**Figura 4. 7** Espectroscopia Raman para compostos  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ , ( $x = 0,0, 0,01, 0,03$  e  $0,05$ ) em condição normal. a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5.

Claramente, é indicativo que o Fe seja substituído por íons Ni, perturbando os modos vibracionais YIG originais e relacionados à concentração de dopagem e à distribuição das posições ocupadas por íons Ni na estrutura granada. Na região de baixa frequência, o primeiro modo  $E_g$  em  $127,6 \text{ cm}^{-1}$  corresponde aos movimentos de translação dos sítios dodecaédricos. Os três modos  $T_{2g}$  a  $169,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $190,1 \text{ cm}^{-1}$  e  $233,6 \text{ cm}^{-1}$  são principalmente relacionados aos movimentos translacionais dos locais tetraédricos. O modo  $T_{2g}$  em  $268,2 \text{ cm}^{-1}$  para o granada de ítrio e ferro segue do princípio de Franck-Condon, que afirma que em uma transição eletrônica, a mudança de um nível de energia vibracional para outro é mais provável de ocorrer se as duas funções de onda vibracional se sobrepõem mais significativamente [130]. Este modo vibracional está relacionado a uma vibração translacional característica de cátions nos sítios tetraédricos e dodecaédricos na rede de cristal da granada. Por outro lado, os modos  $E_g$  e  $T_{2g}$ , com posições em  $338,9 \text{ cm}^{-1}$  e  $371,7 \text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, podem ser associados à vibração dos íons Y e Fe nos locais dodecaédrico e tetraédrico. O modo  $E_g$  em  $414,3 \text{ cm}^{-1}$  é

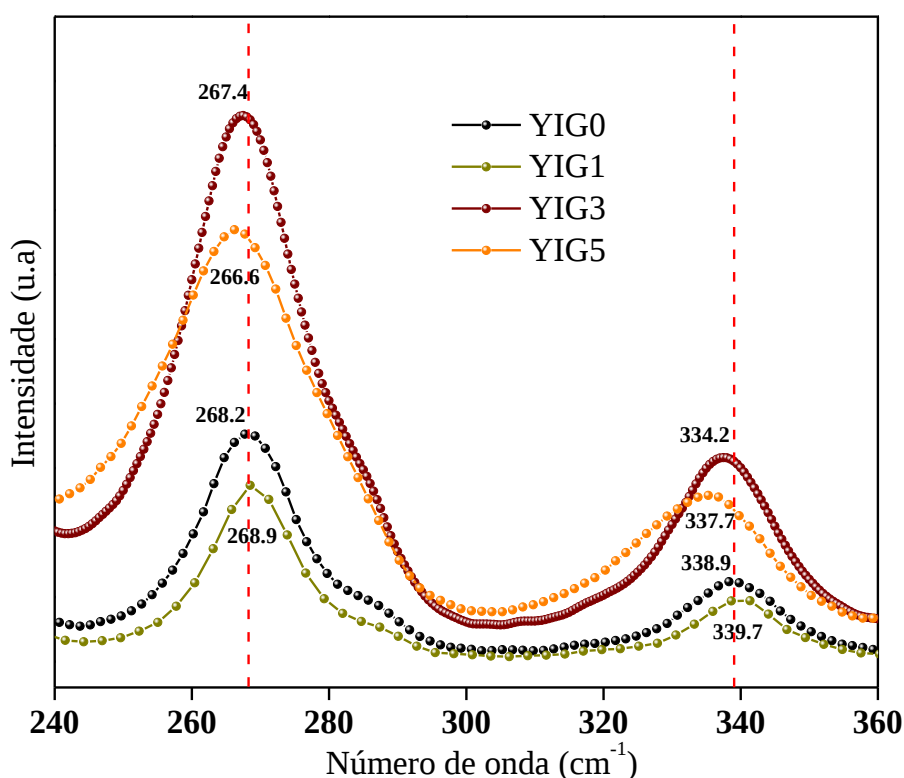
atribuído ao movimento de tradução dos íons Y dentro do cubo distorcido com oito íons de oxigênio nos cantos. Os modos de vibração  $T_{2g}$  em  $441,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g}$  em  $502,3\text{ cm}^{-1}$ ,  $T_{2g}$   $582,7\text{ cm}^{-1}$ ,  $E_{1g}$  em  $675,1\text{ cm}^{-1}$  e  $A_{1g} + E_{1g}$  em  $731,2\text{ cm}^{-1}$ , com altos números de onda correspondem ao alongamento simétrico modo de sítios tetraédricos e octaédricos em anti-fase entre si [131].

A partir dos resultados obtidos pela espectroscopia Raman, FTIR e DRX, acreditamos que o Fe é substituído por íons Ni nos locais tetraédricos da estrutura granada de ítrio e ferro. À medida que a dopagem aumenta, as posições tetraédricas são preenchidas com íons Ni nos cristais YIG. A maior massa do íon Ni torna os tetraedros mais pesados do que antes (sem dopagem), assim, enfraquece as vibrações da rede e provoca uma diminuição nas intensidades relativas medidas nos espectros Raman. Do ponto de vista macroscópico, espera-se que o esforço de tração diminua as frequências vibracionais dos modos e vice-versa. Conforme observado na **Figura 4.8**, há uma mudança nos modos de vibração ativos Raman, aumentando com a concentração de Ni. Isso pode ser explicado com base em tensões de tração desenvolvidas pela estrutura de granada de ferro de ítrio, o que aumenta a constante de rede, portanto, contribui para as mudanças Raman. Por outro lado, pequenas substituições de Fe por Ni nos locais tetraédricos, condicionam o deslocamento nos modos Raman. Como mencionado acima, os modos  $T_{2g}$  a  $268,2\text{ cm}^{-1}$  e  $E_g$  a  $338,9\text{ cm}^{-1}$  são típicos da vibração translacional para cátions nos locais tetraédrico e dodecaédrico.

O deslocamento observado na **Figura 4.8** correspondente aos modos  $T_{2g}$  e  $E_g$  e confirma nossos resultados na análise FTIR. No entanto, é importante observar uma pequena mudança para a direita para a amostra dopada a 1%, diferente da dopagem de 3% e 5%.

A mudança de aproximadamente 1 número de ondas na amostra 900YIG1 em relação à amostra 900YIG0, pode ser explicada pelos estresses de compressão gerados na rede cristalina, devido a menor dopagem. Para a dopagem baixa, alguns locais tetraédricos são preenchidos e podem causar estresses internos na rede cristalina que afetam a vibração de translação de cátions nos locais tetraédrico e dodecaédrico. À medida que a concentração de dopagem é aumentada, mais locais tetraédricos são preenchidos pelos íons Ni, causando a mudança para a posição esquerda no espectro Raman. Isto implica que a dopagem com íons de Ni dá origem à distorção estrutural do tetraedro, o que poderia alterar as interações de super-troca entre íons de Fe em locais octaédricos e tetraédricos e

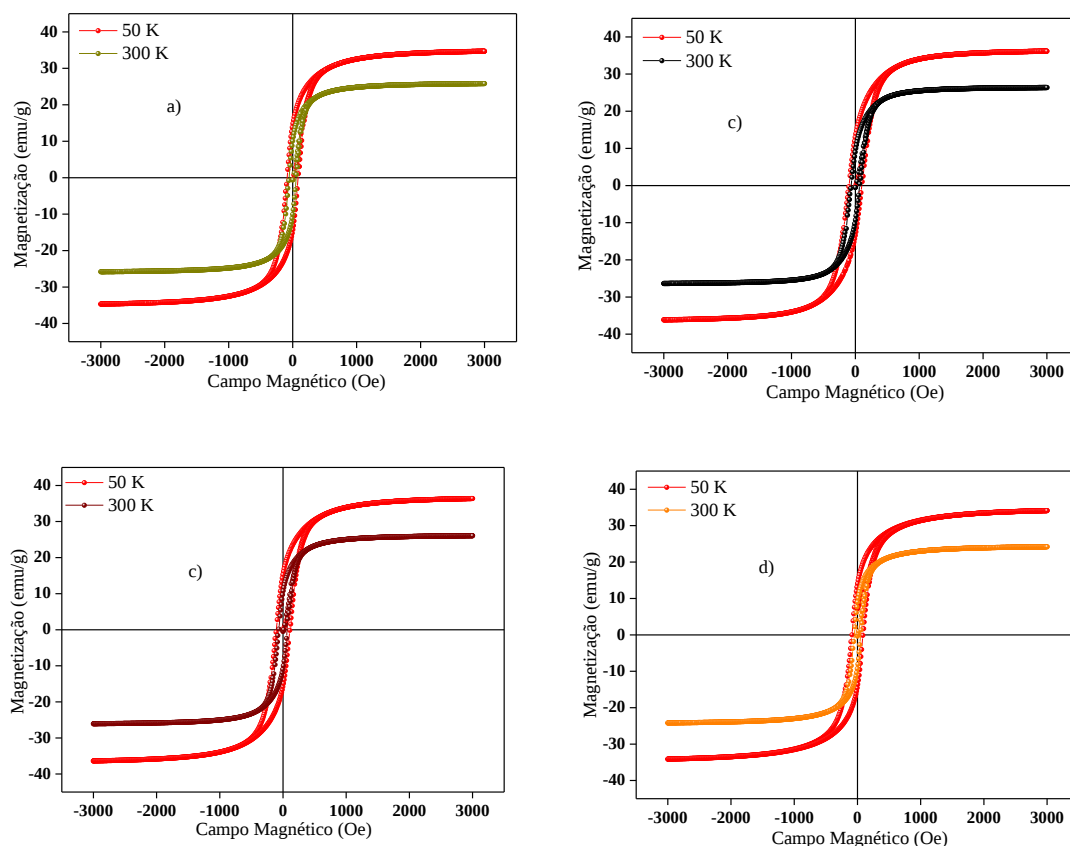
afetando as propriedades magnéticas de  $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ . Ao mesmo tempo, os locais agora ocupados por íons de níquel (devido à substituição de ferros) têm um novo valor de momento magnético. Nossos resultados são correspondentes aos estudos de Krishnan [119, 120] em monocristais de YIG co-dopados com Ni e Ge.



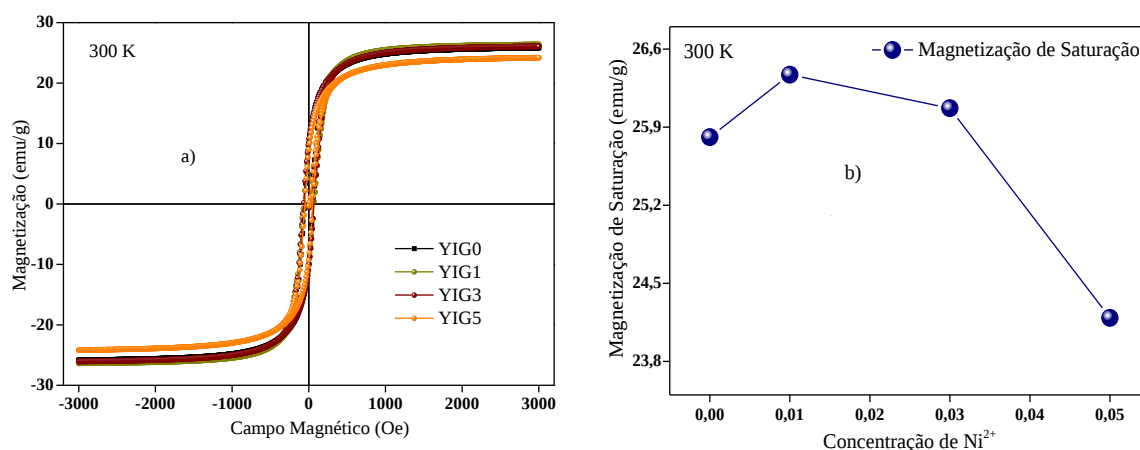
**Figura 4.8.** Vista ampliada de dois modos Raman ativos ( $T_{2g}$ ) para a amostra de YIG pura e dopada com íons de Ni. As linhas vermelhas pontilhadas indicam uma mudança nas posições dos modos Raman para todas as amostras.

#### 4.7 Caracterização magnética

Parâmetros como composição, estrutura de cristal, tamanho de grão, densidade, porosidade e temperatura causam modificações nas propriedades magnéticas dos materiais. A **Figura 4.9** apresenta os dados de dependência de campo magnético para magnetização  $M$  (H), medido em 300 K para compostos YIG puros e dopados com Ni. À temperatura ambiente (300 K), todas as amostras exibem laços de histerese estreitos, típicos de um ímã macio, a magnetização atinge a saturação acima de 500 Oe. A tendência da magnetização de saturação variando a concentração de dopante é mostrada na **Figura 4.9** e os valores estão presentes na **Tabela 1**



**Figura 4.9** Momento Magnético em função do Campo Aplicado ( $M-H$ ) das amostras de YIG dopadas com  $\text{Ni}^{2+}$  tratadas a 900 °C por 2 horas. a) YIG0, b) YIG1, c) YIG3, d) YIG5.



**Figura 4.10** a) Magnetização em função do Campo do Magnético Aplicado a 300 K, b) Magnetização de Saturação em função da Concentração de  $\text{Ni}^{2+}$ .

Conforme observado, há uma alteração nos valores de magnetização de saturação ( $M_s$ ) para amostras dopadas em diferentes concentrações de Ni. Esta é uma indicação de que Fe é substituído por íons Ni na estrutura do granada de ítrio e ferro. O valor de  $M_s$  apresentado pela amostra pura é de 25,81 emu/g enquanto se observa um aumento para a

menor concentração de dopante de Ni. A  $M_s$  atinge o máximo de 26,37 emu/g para  $x = 0,01$ , depois diminui. Para  $x = 0,03$  a magnetização de saturação apresenta um valor de 26,07 emu/g e para dopagem com  $x = 0,05$   $M_s$  é 24,19 emu/g, os valores estão presentes na **Tabela 1**.

**Tabela 1.** Parâmetros físicos de  $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$  para diferentes valores de  $x$

| Amostras | $M_s$<br>(emu/g) | $M_r$<br>(emu/g) | $H_c$<br>(Oe) |
|----------|------------------|------------------|---------------|
| YIG0     | 25,81            | 10,06            | 55,72         |
| YIG1     | 26,37            | 9,07             | 66,45         |
| YIG3     | 26,07            | 10,55            | 66,31         |
| YIG5     | 24,19            | 8,92             | 49,43         |

Esses valores estão no intervalo relatado por Wang e col. Para YIG co-dopado com Ca e Zr [68] e por Garcia e col. Para Zn dopado YIG [17]. Em ambos os trabalhos, também é mostrado um aumento em  $M_s$  até um certo valor de dopagem, seguido de uma diminuição dessa magnitude. O momento magnético total em YIG resulta do acoplamento anti-paralelo entre duas sub-redes magnéticas, isto é, posições octaédricas (Sítio-16a) e tetraédricas (Sítio-24d) ocupadas por íons  $Fe^{3+}$  [17, 68, 118]. De acordo com nossas análises do XRD, Raman e FTIR (**Figuras 4.3, 4.6-8**), os íons Ni estão situados nos locais tetraédricos. Teoricamente, a substituição do ferro pelo níquel nos locais tetraédricos diminui o momento magnético total do YIG, pois cada  $Fe^{3+}$  contribui com 5  $\mu B$  e cada  $Ni^{2+}$  com 2  $\mu B$ . Nossos resultados para  $x = 0,01$  e  $x = 0,03$  são contrários e podem ser entendidos devido à existência de vagas de oxigênio geradas pela presença de íons de níquel divalentes. A interação de troca direta entre as vagas de oxigênio e os íons magnéticos nos locais tetraédricos ( $Fe^{3+}$  e  $Ni^{2+}$ ) é forte. Isso anula em grande parte os efeitos térmicos (medições 300 K) e contribui para um aumento local no momento magnético da sub-rede tetraédrica, levando ao aumento observado para  $x = 0,01$  e  $x = 0,03$ . Resultados semelhantes foram observados por Nazlan e col. [132] em amostras de YIG dopadas com baixas concentrações de índio, obtidas pelo método sol-gel.

A magnetização de saturação para  $x = 0,01$  é maior que a de  $x = 0,03$ . Aumentando o dopante, um enfraquecimento da interação de troca média ocorre devido às distorções estruturais (o raio iônico do níquel é maior que o do ferro). Em seguida, a energia térmica é capaz de desorientar os momentos com maior facilidade, portanto, ocorre a diminuição em  $M_s$  para a amostra de  $x = 0,03$ . Além disso, as substituições de Fe por íons Ni induzem arranjo de rotação não colinear levando ao mecanismo de rotação giratória [17, 118, 127]. Além disso, devido à substituição dos íons originais (Fe), há uma desordem da rede cristalina. Alguns sítios podem existir sem interação de intercâmbio, diminuindo o valor de  $M_s$ . Finalmente, para  $x = 0,05$ , o valor de magnetização de saturação inferior de 24,19 emu/g pode ser atribuído ao mecanismo de giro de rotação e à contribuição da fase secundária, relatada em dados XRD. Para  $x = 0,05$ , observou-se a presença de hematite, cuja magnetização de saturação é de 0,3 emu/g [133].

Os valores de remanência ( $M_r$ ) e coercividade ( $H_c$ ) (**Tabela 1**) têm uma forte dependência com a concentração de Ni. Os valores de remanência estão entre 8,92 e 10,55 emu / g com flutuações se comparados a cada composição. A coercividade para amostra pura é de 55,72 Oe e aumenta para 66,45 Oe para  $x = 0,01$ . De acordo com a Figura 3 b), o tamanho médio de cristalito para YIG puro é de 56,1 nm e para  $x = 0,01$  é de 53,5 nm. Além disso, o tamanho crítico para configuração de domínio único no YIG é de 35 nm [134]. Então, espera-se o crescimento da coercividade em  $x = 0,01$ . Além disso, em vista dos resultados de magnetização de saturação, o aumento no campo coercivo em  $x = 0,01$  é justificado. Sob os mesmos argumentos, devemos esperar que a coercitividade para  $x = 0,03$  seja maior, pois neste caso, o tamanho médio de cristal é de 47,8 nm. Por outro lado, o mecanismo de giro de rotação destrói localmente a configuração de domínio único e favorece uma diminuição no valor de coercitividade para 66,31 Oe. A diminuição para 49,43 Oe para  $x = 0,05$  é justificada nos mesmos argumentos, porque o tamanho médio de cristalito nesta composição aumenta para 49,4 nm, o que novamente causaria uma diminuição na coercitividade. Outros mecanismos importantes estão presentes para  $x = 0,05$ , devido a mais centros de desordem e o menor momento magnético condicionado pela presença da fase secundária.

## 5 CONCLUSÕES

Nesta dissertação, foi apresentado o método sol gel para sintetizar nanopartículas de YIG dopadas com íons  $\text{Ni}^{2+}$ . A análise térmica do composto  $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Ni}_x)_5\text{O}_{12}$ , ( $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$ ) mostrou que as temperaturas ideais para a calcinação do material encontram-se no intervalo entre 900 °C e 1000 °C. As amostras dopadas mostraram uma queda na curva de TG com a temperatura à medida que a concentração de dopante aumenta, indicando a presença de um composto metaestável. A análise estrutural das amostras ( $x = 0; 0,01$  e  $0,03$ ) sinterizadas a 900 °C mostraram a formação de uma fase cristalográfica cúbica, pertencente à granada de ítrio e ferro, em quanto a  $x = 0,05$  a amostra apresentou fases misturadas de hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) e YIG. Isso mostra que o conteúdo máximo de Ni para a obtenção de uma única fase é próximo de 3%, e um aumento no parâmetro de rede com o incremento de íons  $\text{Ni}^{2+}$ .

A morfologia das partículas é alongada e a EDS mostrou a presença do  $\text{Ni}^{2+}$  dentro da estrutura, observando-se um aumento na intensidade do pico característico. A espectroscopia Raman confirmou os resultados de XRD e FTIR sobre a substituição de Fe por Ni nos sítios tetraédrico do YIG.

A caracterização magnética mostrou diminuição na Ms com o incremento da dopagem, associado com a substituição dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelos íons de  $\text{Ni}^{2+}$  e com as fases secundárias observadas por DRX, enquanto que os valores obtidos do ajuste pela lei de Bloch mostraram resultados semelhantes aos reportados na literatura para o YIG dopado com outros íons.

### 5.2 Perspectivas

Devido ao grande número de variáveis durante a síntese dos compostos estudados nesta dissertação, se faz necessário um estudo mais detalhado utilizando diferentes tratamentos térmicos assim como outros valores de pH na solução precursora. Estes parâmetros podem ser determinantes na caracterização dos íons dopantes.

Para verificar com maior certeza a existência de íons de níquel nos sítios tetraédricos sugerimos fazer análise utilizando a técnica de espectroscopia Mossbauer e EELS.

Cabe também para estudos futuros a dopagem com outros íons divalentes com o objetivo de verificar a formação de única fase assim como a influência nas propriedades magnéticas e estruturais.

## REFERÊNCIAS

1. J. W. Lee and J. H. Oh, *J. Magn. Magn. Mater.* 272–276, 2230 (2004).
2. S. Mandal and S. Phadtare, *Curr. Appl. Phys.* 5, 118 (2005).
3. W. F. F. W. Ali, M. Othman, M. F. Ain, N. S. Abdullah, Z. A. Ahmad. *Journal of the European Ceramic Society.* 33 (2013) 1317.
4. S. Khanra, A. Bhaumik, Y.D. Kolekar, P. Kahol, K. Ghosh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* 369 (2014) 14.
5. N. Rodziah, M. Hashim, I. R. Idza, I. Ismayadi, A. N. Hapishah, M. A. Khamirul. *Applied Surface Science.* 258 (2012) 2679.
6. Y. Dumont, N. Keller, O. Popova, D. S. Schmool, F. Gendron, M. Tessier, M. Guyot. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **869** (2004) 272.
7. Y. Dumont, N. Keller, E. Popova, D. S. Schmool, S. Bhattacharya, B. Stahl, M. Tessier, M. Guyot. *Journal of Applied Physics.* **97** (2005) 10G108.
8. X. T. Zhou, W. Cheng, F. Lin, X. Ma, W. Shi. *Applied Surface Science.* **253** (2006) 2108.
9. Q. H. Yang, H. W. Zhang, Q. Y. Wen, Y. L. Liu, J. Q. Xiao. *Journal of Applied Physics.* **105** (2009) 07A507.
10. V. V. Mesilov, V.R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, N. I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A. R. Cioroianu, M. Neumann. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena.* **185** (2012) 598.
11. S. Khanra, A. Bhaumik, Y. D. Kolekar, P. Kahol, K. Ghosh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials.* **369** (2014) 14.
12. D. Gibbons, V. G. Chirba. *Physical Review.* **110** (1958) 770.
13. S. Geller, H. J. Williams, R. C. Sherwood, G. P. Espinosa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* **23** (1962) 1525.
14. S. Geller, H. J. Williams, G. P. Espinosa, R. C. Sherwood. *Physical Review.* **136** (1964) A 1650.
15. M. D. Sturge, E. M. Gyorgy, R. C. Lecraw, J. P. Remeika. *Physical Review.* 180 (1969) 413.
16. S. Geller. *Journal of Applied Physics.* **31** (1960) 30S.
17. R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, G. Duarte, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón-Hernández. *Materials Research Express.* **4** (2017) 016103.

18. R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. *Physica Status Solidi A. Applications and Materials Science (Print)*. **213** (2016) 2485.
19. R. Krishnan. *Physica Status Solidi*. **18** (1966) K53.
20. R. Krishnan. *IEEE Transactions on Magnetism*. **2** (1966) 467.
21. R. Krishnan. *Journal of Applied Physics*. **40** (1969) 1557.
22. J. C. Rehspringer and J. Bursik, *J. Magn. Magn. Mater.* 211, 291 (2000).
23. Y. Y. Song and S. C. Yu, *J. Magn. Magn. Mater.* 177–181, 257 (1998).
24. G. Menzer, Z. Kristallogr. Zeitschrift fur Kristallographie. 63 (1926) 157.
25. A. S. HUDSON, "Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.3, p. 251-268, 1970.
26. S. C. ZANATA, "Síntese das granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia". Tese (Doutorado em Física). Departamento de Física, UEM. Maringá, 2006.
27. E. F. Bertaut, F. Forrat. *Comptes Rendus*. 242 (1956) 382.
28. S. Geller, M. A. Gilleo. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 3 (1957) 30.
29. M. A. Gilleo, S. Geller. *Journal of Applied Physics*. 29 (1958) 380.
30. M. A. Gilleo, S. Geller. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 10 (1959) 187.
31. A. B. Harris. *Physical Review*. 132 (1963) 2398.
32. G. Winkler. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, 1981.
33. MATHEW, S. D.; JUANG, R. S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, v. 129 p. 51–65, 2007.
34. C. Kittel. [S.l.]: Reverte. 1993.
35. A. Aharoni. [S.l.]: Claredon Press. 1996.
36. M. Getzlaff. [S.l.]: Springer. 2008.
37. G. Bertotti. [S.l.]: Academic Press. 1998.
38. H. Kronmüller, S. Parkin. [S.l.]: John Wiley & Sons, v. 2, Ltd, 2007.
39. B. D. CULLITY and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*, John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 2009.
40. A. P. Guimarães, *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*, John Wiley & Sons, Inc., 1998.
41. K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*, Kluwer Academic Publishers, 2004.

42. Cullity et al., 2009; Smit et al., 1959
43. P. W Anderson. *Physical Review*. 79 (1950) 350.
44. M. A Gilileo, Wohlfarth Editor. North-Holland. vol.3, cap.1, 1982.
45. E. Prince. *Acta Crystallography*. 10 (1957) 787.
46. E. E. Anderson. *Physical Review*. 134 (1964) 1581.
47. L. Néel. *Annales de Physique*. 3 (1948) 137.
48. G. F. Dionne. *Journal of Applied Physics*. 41 (1970) 4874.
49. I. Nowik. *Journal of Applied Physics*. 40 (1969) 5184.
50. M. Sparks. McGraw Hill, New York, 1964.
51. A. G. Gurevich, G. A. Melkov. CRC Press, Boca Raton, 2000.
52. Y. Y. Song, S. Kalarickal, C. E. Patton. *Journal of Applied Physics*. 94 (2003) 5103.
53. Z. Celinski, B. Heinrich. *Journal of Applied Physics*. 70 (1991) 5935.
54. S. S. Kalarickal, P. Krivosik, M. Wu, C. E. Patton, M. L. Schneider, P. Kabos, T. J. Silva, J. P. Nibarger. *Journal of Applied Physics*. 99 (2006) 093909.
55. R. S. Hiratsuka, C. V Santilli, S. C. Pulcinelli. *Química Nova*. 18 (1995) 80.
56. W. Xiaodong, S. Fang, G. Xiaoxia, F. Caimei, H. Wei, F. Xianshe. *Thin Solid Films*. 548 (2013) 34.
57. S. M. Rezende. *Boletim de SBF* (1998).
58. S. W. Ishak. *IEEE Proceeding*. 76 (1988) 171.
59. H. M. Widatallah, C. Johnson, S. H. Al-Harthi, A. M. Gismelseed, A. D. Al-Rawas, S. J. Stewart, M. E. Elzain, I. A. Al-Omari, A. A. Yousif. *Hyperfine Interactions*. 183 (2008) 87.
60. Q. H. Yang, H. W. Zhang, Q. Y. Wen, Y. L. Liu, J. Q. Xiao. *Journal of Applied Physics*. 105 (2009) 07A507.
61. N. Rodziah, M. Hashim, I. R. Idza, I. Ismayadi, A. N. Hapishah, M. A. Khamirul. *Applied Surface Science*. 258 (2012) 2679.
62. X. Zhou, W. Cheng, F. Lin, X. Ma, W. Shi. *Applied Surface Science*. 253 (2006) 2108.
63. V. V. Mesilov, V. R. Galakhov, B. A. Gizhevskii, N. I. Lobachevskaya, M. Raekers, C. Taubitz, A. R. Cioroianu, M. Neumann. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. 185 (2012) 598.
64. Y. M. Kang, S. H. Wee, S. L. Baik, S. G. Min, S. C. Yu, S. H. Moon, Y. W. Kim, S. I. Yoo. *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 10A319.

65. Y. Dumont, N. Keller, O. Popova, D. S. Schmool, F. Gendron, M. Tessier, M. Guyot. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 869 (2004) 272.
66. Y. Dumont, N. Keller, E. Popova, D. S. Schmool, S. Bhattacharya, B. Stahl, M. Tessier, M. Guyot, *Journal of Applied Physics*. 97 (2005) 10G108.
67. S. Geller, H. J. Williams, R. C. Sherwood, G. P. Espinosa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 23 (1962) 1525.
68. L. Wang, Z. Huang, H. Zhang, R. Yu. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 395 (2015) 73.
69. A. M. Kumar, M. C. Varma, C. L. Dube, K. H. Rao, S. C. Kashyap. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 320 (2008) 1995.
70. R. Krishnan. *Journal of Applied Physics* 40, 1557 (1969); 10.1063/1.1657762.
71. N. Somaiah, T. V. Jayaraman, P. A. Joy, D. Das. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 324 (2012) 2286.
72. T. Arun, M. Vairavel, S. Gokul Raj, R. Justin. *Joseyphus / Ceramics International* 38 (2012) 2369–2373
73. W. Jiaqian, Y. Jian, J. Yulong, Q. Tai. *Journal of Rare Earths*. 10.1016/S1002-0721(10)60498-X.
74. K. Sadhana, S. R. Murthy, K. Praveena. *J Mater Sci*. 10.1007/s10854-014-2282-7
75. H. Leea, Y. Yoona, H. Yooa, S. A Choi, K. Kima, Y. Choi, H. Melikyana, T. Ishibashi, B. Friedmanc, K. Lee. *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 9434–9440.
76. H. Xu, H. Yang, W. Xu, L. Yu. *Elsevier B.V.* 10.1016/j.cap.2007.04.002.
77. F. W. Aldbea, N.B. Ibrahim, M. Yahya. *Applied Surface Science* 321 (2014) 150–157.
78. S. Thongmee, P. Winotai, I.M. Tang, Local field fluctuations in the substituted aluminum iron garnets  $Y_3Fe_5-xAl_xO_{12}$ , *Solid State Commun.* 109 (1999) 471–476
79. B.G. Ravi, X.Z. Guo, Q.Y. Yan, R.J. Gambino, S. Sampath, J.B. Parise, Phase evolution and magnetic properties of Al substituted yttrium iron garnet nanopowders and plasma-sprayed coatings, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 597–7605.
80. C.S. Kim, B.K. Min, S.J. Kim, S.R. Yoon, Y.R. Uhm. *J. Magn. Magn. Mater.* 254–255 (2003) 553–555.
81. L. L. hemch, J. K. West. *Chemical Reviews*. 90 (1990) 33.

82. ILER, R.K. "The Chemistry of Silica", Wiley & Sons, New York, p.63, 1979.
83. H. Dislich, "Glassy and crystalline systems from gels, chemical basis and technical application", Journal of Non-Crystalline Solids, North-Holland, Amsterdam, ed.63, 1984, 237-241.
84. Armistead, C. G.; Tyler, A J.; Hambleton, F. H.; Mitchell, S. A.; Hockey, J. A; J. Phys. Chem. 1969, 73, 3947.
85. Brinker, C. J.; Scherer, G. W.; Sol-Gel Science - The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, Inc.: San Diego, 1990.
86. Hench, L. L.; West, J. K.; Chem. Rev. 1990, 90, 33.
87. Buckley, A. M.; Greenblatt, M.; J. Chem. Educ. 1994, 71, 599.
88. Schubert, U.; Husing, N.; Lorenz, A.; *Chem. Mater.* **1995**, 7, 2010.
89. Blaaderen, A. van; Vrij, A.; J. Colloid Interface Sci. 1993, 156, 1
90. J. M. F. Navarro, El Vidrio: constitución, fabricación, propiedades. Madrid, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Instituto de Cerâmica y Vidrio. 1985. 667p.
91. P. Vaqueiro, M. A. L. Quintela. Chemistry of Materials. 9 (1997) 2836.
92. P. Vaqueiro, M. P. Crosnier-López, M. A. López-Quintela. Journal of Solid State Chemistry. 126 (1996) 161.
93. M. Ionashiro. Araraquara: editorial Giz, 96p. 2004.
94. W. W. Wendlandt. John Willer & Sons, 1986.
95. R. C. Mackenzie. Academic Press, 1970.
96. C. Duval. Revised Edition. Elsevier, 2.ed, 1963.
97. GIOLITO, I. Desenvolvimento, classificação e aplicações dos métodos termoanalíticos. Revista Química Industrial, v.663, p. 12-20, 1988.
98. ARAÚJO, A. A. S. Análise térmica e determinação dos parâmetros cinéticos de preparações farmacêuticas e novas e novas especialidades de zidovudine. 225 f. Tese (Doutorado em Ciências Farmacêuticas)-Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2003.
99. WENDLAND, W. W. Thermal Analyses. 3. Ed. New York: John Wiley and Sons, 1986.
100. GIRON, D. Thermal- analysis and calorimetric methods in the characterization of polymorphs and solvates. Thermochemica Acta, v. 248, p.1-59, 1995.
101. W. D. J. Callister, *Fundamentals of Materials Science and Engineering*, John Wiley & Sons, Inc, 5<sup>th</sup> edition, 2001.

102. C. Kittel, *Introdução à Física dos Estados Sólidos*, LTC, 8th edition, 2006.
103. C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, oxford University press, 2nd edition, 2001.
104. M. Z. Knoll. *Technische Physik*. **16** (1935) 467.
105. L. Reimer. *Springer Verlag*, vol. 45, 1985.
106. J. I. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D.C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin. *Plenum Press* 2.ed. 1992.
107. A. M. Maliska Apostila:  
<[http://www.materiais.ufsc.br/lcm/webMEV/MEV\\_index.htm](http://www.materiais.ufsc.br/lcm/webMEV/MEV_index.htm)>. Acesso em: 09 mar. 2010.
108. MALISKA, Ana Maria. Microscopia eletrônica de varredura e micro análise. Santa Catarina: UFSC, 2004.
109. STUART, Barbara. H. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
110. BAKER, Mary, VAN DER REYDEN, Dianne, RAVENEL, Nancie. (1989). FTIR Analysis of Coated Papers, The Book and Paper Group, 8, The American Institute for Conservation.
111. CILIBERTO, E. e SPOTO, G. (2000). *Modern Analytical Methods in Art and Archaeology*. John Wiley & Sons.
112. RODRIGUES, A.G.; GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. *Rev. Bras. Ensino Fís.*, v. 34, n. 4, p. 1-9, 2012.
113. University of Maryland. Disponível em: <http://www.chem.umd.edu/sharedinstrumentation/surface-analysis-center/>. Acesso em 08/04/2016.
114. S. FONER, Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer, *Review of Scientific Instruments*, 30 (2004), pp. 548–557.
115. B. D. CULLITY AND C. D. GRAHAM, *Introduction to magnetic materials*, John Wiley & Sons, 2011.
116. S. Foner. *Journal of Applied Physics*. 79 (1996). 4740.
117. S. Foner. *Review of Scientific Instruments*. 27 (1956) 548.
118. R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. *Physica Status Solidi A. Applications and Materials Science (Print)*. **213** (2016) 2485.

119. R. Krishnan. *Physica Status Solidi*. **18** (1966) K53.
120. R. Krishnan. *IEEE Transactions on Magnetism*. **2** (1966) 467.
121. R. Krishnan. *Journal of Applied Physics*. **40** (1969) 1557.
122. S. H. Vajargah, H. R. M. Hosseini, Z. A. Nemati. *Materials Science and Engineering*. B **129** (2006) 211.
123. H. Yu, L. Zeng, C. Lu, W. Zhang, G. Xu. *Materials Characterization*. **62** (2011) 78.
124. O. Opuchovic, A. Beganskiene, A. Kareiva. *Journal of Alloys and Compounds*. **647** (2015) 189.
125. R. D. Shannon. *Acta Crystallographica*. **A32** (1976) 751.
126. M. Niyafar, H. Mohammadpour, M. Dorafshani, A. Hasanpour. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **409** (2016) 104.
127. S. R. Naik, A. V. Salker. *Journal of Alloys and Compounds*. **600** (2014) 137.
128. A. M. Hofmeister, K. R. J. Campbell. *Applied Physics*. **72** (1992) 638.
129. W. B. White, V. G. Keramidas. *Journal of the American Ceramic Society*. **54** (1971) 472.
130. E. Condon, *Physical Review*. **28** (1926) 1182.
131. H. Wu, F. Huang, T. Xu, R. Ti, X. Lu, Y. Kan, L. Xueliang, W. Zhu, J. Zhu. *Journal of Applied Physics*. **117** (2015) 144101.
132. R. Nazlan, M. Hashim, I. R. Ibrahim, F. M. Idris, I. Ismail, W. N. W. A. Rahman, N. H. Abdullah, M. M. M. Zulkimi, M. S. Mustaffa. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. **85** (2015) 1.
133. A. S. Teja, P. Y. Koh. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*. **55** (2009) 22.
134. R. D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. A. L. Quintela, D. Caeiro. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **247** (2002) 92.