



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

WEMERSON JOSÉ DE SOUSA

**Influência da Temperatura nas propriedades magnéticas de nanopartículas de YIG
dopadas e co-dopadas.**

Recife

2023

WEMERSON JOSÉ DE SOUSA

Influência da Temperatura nas propriedades magnéticas de nanopartículas de YIG dopadas e co-dopadas.

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais.

Orientador (a): Eduardo Padrón Hernández

Coorientador (a): Ramón Raudel Pena Garcia

Recife

2023

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S725i Sousa, Wemerson José de
Influência da temperatura nas propriedades magnéticas de nanopartículas de YIG dopadas e co-dopadas / Wemerson José de Sousa. – 2023.
73 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2023.
Inclui referências.

1. Física da matéria condensada e de materiais. 2. Lei de Bloch. 3. YIG. 4. Magnetização de saturação. 5. Nanopartículas magnéticas. 6. Anisotropia cúbica. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

530.41 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 138

WEMERSON JOSÉ DE SOUSA

**INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS DE YIG DOPADAS E CO-DOPADAS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada em: 07/07/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Michael Cabrera Baez
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Examinador Externo
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. João Maria Soares
Examinador Externo
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a todo ser humano com quem tive a chance de dividir um tempo durante cada instante de minha existência. Agradeço ao(s) ser(es) superior(es) (a tese é laica) que tem(têm) me dado forças em cada momento que parece ser impossível.

Agradeço à minha família, em especial à Dona Ana ("sem palavras, a senhora é uma rainha"). Se hoje eu pude escrever essa tese, foi por muitos trabalhos subalternos e sacrifícios realizados por ela, que deixou de estudar para que eu fosse o primeiro de nossa família a entrar em um curso superior, e assim tomar de volta esse espaço que nos foi roubado.

Agradeço imensamente à Anne Catharine, por cada momento de compreensão e apoio. Não poderia querer alguém melhor para dividir a vida.

Escrevendo esta tese parei inúmeras vezes lembrando de amigos que se foram e não puderam ter a mesma chance que tive e que de certa forma me deram muita força, especialmente nos inúmeros pensamentos de desistência e de não pertencimento ao local recuperado. Que estejam em paz.

A todos que estão nessa luta: ESSE ESPAÇO É NOSSO, OCUPEMOS!!!

É raro se conseguir um grupo de pesquisa e um orientador que entenda suas dificuldades, e lhe ajude a vencê-las. E fui abençoado com as duas coisas, então agradeço muito a meus companheiros do MESOMAG por todo conhecimento compartilhado, todos estresses e todas as risadas juntos. A meu orientador, Eduardo Padrón eu posso apenas desejar tudo o que há de melhor nesse universo. São quase 10 anos de orientação (desde a graduação) e posso falar, com certeza, que foi a pessoa que mais acreditou em mim em todo esse tempo, isso é raro de se achar. Se tivéssemos mais empatia e humanidade, nossa ciência e sociedade estariam em uma posição muito melhor. Enfim, muito obrigado pelos ensinamentos, cuidados, puxões de orelha e toda a vivência. Agradeço também a meu coorientador Ramon Raudel, por todo conhecimento partilhado.

Se temos dificuldades em nossas vidas, podemos ter também amigos para, pelo menos, sofrerem junto conosco. Assim sendo, sou extremamente grato pelo destino ter colocado o Emerson Freitas(meu irmão de pais diferentes) em minha trajetória. Foram muitos sábados, domingos, muitas noites, em que fui agraciado com a presença e auxílio dese grande ser, que mesmo com mil afazeres profissionais e familiares, esteve sempre disposto para dar uma força a um amigo. Agradeço imensamente a companhia de todos meus companheiros de curso, que

viveram e sofreram cada etapa desse processo.

Gostaria de agradecer também meus companheiros e companheiras, profissionais do estado de Alagoas, que dividiram um bom tempo comigo durante a escrita da tese, me dando apoio quando necessário.

A todos meus estudantes gostaria de deixar um agradecimento especial, pois são um dos meus principais pontos de motivação. Que tenham todos um futuro brilhante. Esta tese possui um pedacinho de cada um de vocês.

Agradeço aos funcionários e funcionárias do DF, sempre muito atenciosos e dedicados. Agradeço à Capes, CNPQ, FACEPE, FINEP, UFPE e à Central Multiusuário do Departamento de Física pelo suporte durante todo o trabalho.

RESUMO

Neste trabalho foram investigados o comportamento da magnetização de saturação, a constante de anisotropia cúbica e o campo de anisotropia em função da temperatura, de nanopartículas de YIG dopadas com Zinco, Cobalto, Níquel, Gadolínio, Lantânio e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio produzidas por Pena-Garcia *et.al* (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2018; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2018). Essas nanopartículas apresentam tamanho entre 40 nm e 121 nm e foram sintetizadas pelo método sol-gel. Neste trabalho, utilizamos os dados de caracterização estrutural e magnética obtidos através da difração de raios-X (DRX), magnetometria de amostra vibrante (VSM) e Physical Property Measurement System (PPMS – Quantum Design, Evercool II Model), onde foram obtidos os valores de magnetização em função de um campo magnético externo. Através desses dados pudemos investigar o ajuste com a lei de "Approach" adequada para obtenção da magnetização de saturação das curvas de histerese em temperaturas entre 2K e 300K. Com os dados obtidos através da lei de "Approach" foi possível obter as curvas de magnetização de saturação em função da temperatura e verificar o comportamento da constante de anisotropia cúbica. Foram observadas mudanças significativas nas propriedades magnéticas das amostras com a dopagem, a exemplo, a magnetização de saturação do YIG sofreu uma variação de aproximadamente 10 % com a dopagem por níquel a 5%. Utilizando uma das propostas de Cojocarú *et.al.* para o comportamento da curva $M_S \times T$, foram obtidas curvas da magnetização de saturação em função da temperatura. Utilizando os valores retornados dos ajustes por essa proposta, analisamos as características estruturais das partículas estudadas, buscando um método de uso mais apropriado. Visualizamos o comportamento da constante efetiva de troca com a temperatura, que sofreu variações entre 500 k e 9000 K. A proposta de Cojocarú se mostrou ser um bom auxílio na interpretação e análise de dados estruturais e de magnetização de nanopartículas.

Palavras-chaves: Lei de Bloch; YIG; Magnetização de Saturação; Nanopartículas Magnéticas; Anisotropia Cúbica.

ABSTRACT

In this work the saturation magnetization behavior, the cubic anisotropy constant, and the anisotropy field as a function of the temperature of YIG nanoparticles doped with Zinc, Cobalt, Nickel, Gadolinium, Lanthanum, and co-doped with Gadolinium and Lanthanum synthesized by Pena Garcia (PEñA-GARCIA et al., 2018; PEñA-GARCIA et al., 2019; PEñA-GARCIA et al., 2018) were investigated. The studied nanoparticles have a size between 40 nm and 121 nm and were synthesized by the sol-gel method. They were characterized using X-ray diffraction (XRD), vibrating sample magnetometry (VSM), and Physical Property Measurement System (PPMS - Quantum Design, Evercool II Model). With the data obtained, fitting was performed with the appropriate "Approach" law to obtain the saturation magnetization of the hysteresis curves at temperatures between 2K and 300K. With the data obtained through the "Approach" law it was possible to obtain the saturation magnetization curves as a function of temperature and verify the behavior of the cubic anisotropy constant. Significant changes were observed in the magnetic properties of the samples with the doping, for example, the saturation magnetization of YIG suffered a variation of approximately 10 % with nickel doping at 5 %. Using one of Cojocarú *et al.* proposals for the behavior of the $M_S \times T$, curves of the saturation magnetization as a function of temperature. Using the values returned from the fits by this proposal, we analyzed the structural characteristics of the studied particles, searching for a more appropriate method of use. We visualized the behavior of the effective exchange constant with temperature, which varied between 500 k and 9000 K. The Cojocarú proposal proved to be a good aid in the interpretation and analysis of structural and magnetization data of nanoparticles.

Keywords: Bloch's Law; YIG; Saturation Magnetization; Magnetic Nanoparticles; Effective Anisotropy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Forma geral de uma curva de histerese para materiais magnéticos.	16
Figura 2 – Representação da propagação de uma excitação em uma cadeia unidimensional de spins em vista superior a) e em vista lateral b).	17
Figura 3 – Representação geométrica da estrutura cristalina de uma célula unitária do YIG.	26
Figura 4 – Curvas de histerese para filmes de $Y_{3-x}Pr_xFe_5O_{12}$ sintetizados por Tejing Jiao <i>et.al.</i>	27
Figura 5 – Quadrante superior direito das curvas de histerese para amostras de $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, sintetizadas por Nguyen Phuc Duong <i>et.al</i> em temperaturas de a) 5K e b) 300K.	28
Figura 6 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de nanopartículas de YIG a) puro e dopado com zinco a b)1% c) 3% e d) 5%.	30
Figura 7 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras a) Ni1 b) Ni3 e c) Ni5.	32
Figura 8 – Imagens de MEV para as amostras a) YIG2 b) Gd3La1 e c) Gd3La5. Espectro EDS para d) YIG2 e e) Gd3La5.	35
Figura 9 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Zn1 b) Zn3 e c) Zn5.	38
Figura 10 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Ni1 b) Ni3 e c) Ni5.	39
Figura 11 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Co1,5 b) Co2,5 e c) Co3,5.	41
Figura 12 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) Ga3 e b) La3.	42
Figura 13 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) Gd3La1 b) Gd3La3 e c) Gd3La5.	43
Figura 14 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) YIG b) YIG2.	44

Figura 15 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopado com zinco para 0, 1, 3 e 5% de Zn. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos por meio da lei de approach.	46
Figura 16 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas com Zinco: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	49
Figura 17 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Parâmetro de Rede para as amostras de YIG dopadas com Zinco: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	51
Figura 18 – Dependência da constante de troca efetiva J em função da concentração de Zinco para todas as amostras.	53
Figura 19 – Valores da constante F' multiplicada pelos valores da constante de troca efetiva (J) para cada amostra em função da concentração de zinco.	54
Figura 20 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra de YIG e para as amostras de YIG dopadas com níquel em 1 %, 3% e 5%. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos através da lei de aproximação.	56
Figura 21 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas com Níquel: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	57
Figura 22 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Parâmetro de Rede para as amostras de YIG dopadas com Níquel: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	58
Figura 23 – Constante de Troca Efetiva em função da concentração de Níquel para todas as amostras Zn1, Zn3 e Zn5.	59

Figura 24 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra de YIG e para as amostras de YIG dopadas com cobalto em 1,5 %, 2,5% e 3,5%. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos através da lei de aproximação.	60
Figura 25 – Coeficientes da proposta de Cojocarú em função do Tamanho de Cristalito das amostras de YIG dopadas com Cobalto: a) Magnetização de Saturação, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	61
Figura 26 – Coeficientes da proposta de Cojocarú em função do Parâmetro de Rede das amostras de YIG dopadas com Cobalto: a) Magnetização de Saturação, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	62
Figura 27 – Constantes de Troca Efetiva J para as amostras de YIG dopadas com Cobalto.	62
Figura 28 – Magnetização de Saturação em função da temperatura para as amostras a) YIG2 e b) La3.	64
Figura 29 – Magnetização de Saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gd e La: a) Gd3, b) Gd3La1, c) Gd3La3 e d) Gd3La5.	64
Figura 30 – Coeficientes em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG co-dopado com Gadolínio e Lantânio: a) Magnetização de Saturação em zero Kelvin, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C''	66
Figura 31 – Constante Efetiva de Troca, obtida através da constante de B' da proposta de Cojocarú, em função da concentração de Gadolínio e Lantânio.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propostas alternativas à lei de Bloch.	23
Tabela 2 – Valores dos números de onda de mágnons para cada contorno considerado.	24
Tabela 3 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Zinco.	29
Tabela 4 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Níquel.	31
Tabela 5 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Cobalto.	33
Tabela 6 – Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio.	34
Tabela 7 – Valores dos coeficientes obtidos dos ajustes da proposta de Cojocarú aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Zn.	48
Tabela 8 – Valores dos coeficientes ajustados aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Ni.	56
Tabela 9 – Valores dos coeficientes obtidos da proposta de Cojocarú (em módulo) para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio.	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	TRABALHOS PUBLICADOS E EM REVISÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	15
2.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	15
2.2	INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO	16
2.2.1	<i>Ondas de Spin</i>	16
2.2.2	<i>Influências geométricas e de contorno na magnetização de nanopartículas magnéticas.</i>	23
2.3	A GRANADA DE ÍTRIO E FERRO, YIG	25
3	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	29
3.1	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM ZINCO.	29
3.2	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM NÍQUEL.	31
3.3	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM COBALTO.	33
3.4	CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS E CO-DOPADAS COM GADOLÍNEO E LANTÂNIO.	34
4	CONSTANTES DE ANISOTROPIA E CAMPO DE ANISOTROPIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	36
5	CURVAS DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	45
5.1	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM ZN	46
5.2	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM NI	55
5.3	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM COBALTO	59
5.4	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM YIG DOPADO E CO-DOPADO COM GADOLÍNEO E LANTÂNIO	63
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	68
	REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

Materiais magnéticos são utilizados a séculos, desde a descoberta da magnetita (Fe_3O_4), muito utilizada em bússolas, criadas primeiramente pelos chineses, os quais, acredita-se, criavam ímãs desde o século VI a.C. Willian Gilbert foi o responsável por tornar o magnetismo uma área da ciência, através de seu tratado do magnetismo, publicado em 1600. Porém, o estudo formal foi considerado apenas quando Christian Oesterd descobriu que um campo magnético pode ser gerado a partir de uma corrente elétrica (CULLITY; GRAHAM, 2011; REZENDE, 2004).

É impensável o mundo moderno sem a presença de materiais magnéticos. Isso, devido à ampla gama de aplicações a que estes materiais contém (motores, aparelhos de som, radares, geradores, aparelhos médicos, entre outros). Esses materiais são, portanto, de importância vital para a tecnologia moderna, se tornando um ramo de constante estudo em várias áreas do conhecimento (BUSCHOW, 2003; COEY, 2001).

As principais grandezas que caracterizam um material magnético a magnetização de saturação, M_S , o campo coercitivo, H_C e a magnetização remanente, M_r . Essas grandezas variam de acordo com a estrutura, tamanho e formato dos materiais, método de síntese e temperatura. Conhecendo o efeito dessas características nas grandezas anteriormente mencionadas, pode-se obter melhoras significantes em um determinado material, de acordo com a utilização desejada (LU et al., 2020; LI et al., 2020; BIEDERMANN et al., 2019; ZHANG et al., 2018; WANG et al., 2019; NIKOLIĆ et al., 2019).

Das três principais grandezas que caracterizam um material magnético, a mais estudada é a magnetização de saturação. Sabe-se que essa grandeza sofre grande influência da temperatura, tendo seu módulo decaindo até uma temperatura limite, a temperatura de Curie, T_C . Félix Bloch demonstrou, em 1930 (BLOCH, 1930), que a propagação da excitação de um spin quando transmitida a seus vizinhos se comporta como uma onda, a onda de spin. Bloch demonstrou que esse fenômeno influencia diretamente a magnetização de saturação dos materiais. Um aumento de temperatura pode, portanto, alterar a magnetização de saturação de um material, uma vez que esse aumento contribui com energia térmica para a excitação dos spins. Bloch demonstrou que a magnetização decai com a temperatura por um termo $T^{\frac{3}{2}}$. Sendo a função $M_S(T) \times T$ descrita por ele, conhecida como a lei de Bloch (RAHEEM, 2019). Contudo vários materiais mostraram comportamentos diferentes para a magnetização de saturação com a temperatura que o descrito pela lei de Bloch. Isso gerou uma série de questionamentos e buscas por outras

leis que descrevessem o comportamento dessa grandeza para estes materiais (DYSON, 1956; COJOCARU, 2011).

Em 2014, S. Cojocarú publicou uma proposta na qual parte de um modelo tri-dimensional do hamiltoniano de Heisenberg e deriva uma lei que leva em consideração o formato, tamanho finito e contorno a que nanopartículas estejam submetidas. Em sua proposta, a magnetização de saturação de um ferromagneto varia com termos $T^{\frac{3}{2}}$, $T \ln(T)$ e T , acompanhados por constantes que carregam algumas informações a respeito da estrutura da amostra estudada (COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014).

A granada de ítrio e ferro, YIG, é um material ferrimagnético, sintético, caracterizado magneticamente por sítios tetraédricos e octaédricos que abrigam íon Fe^{3+} em direções opostas e diferentes quantidades. A diferença desse íon nesses sítios e a interação de troca geram a magnetização espontânea desse material (BERTAUT; FORRAT, 1956). Primeiramente, o YIG chamou grande atenção por seu baixo amortecimento magnético, que o tornou um excelente material para estudar a propagação de ondas de spin (SERGA; CHUMAK; HILLEBRANDS, 2010; PRABHAKAR; STANCIL, 2009). Além disso, o YIG é um material muito versátil e demonstra melhoras significativas quando dopado com diferentes íons, o que causa mudanças em sua estrutura e conseqüentemente em suas características magnéticas (HOLGUÍN-MOMACA et al., 2019; ??; LEAL et al., 2019).

O objetivo deste trabalho é analisar a proposta de Cojocarú (COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014), buscando uma metodologia para melhor uso dessa proposta, bem como analisar as mudanças nas propriedades magnéticas de nanopartículas de YIG com diferentes dopantes e em diferentes concentrações de dopante.

1.1 TRABALHOS PUBLICADOS E EM REVISÃO

Saturation magnetization as a function of temperature in Zn doped YIG nanoparticles.

Magnetic Properties of Gd and La doping and co-doping YIG nanoparticles (em revisão).

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo são apresentadas as principais teorias para a compreensão deste trabalho, na seção 2.1 são apresentados conceitos básicos da teoria do magnetismo. Na seção 2.2 são apresentados os conceitos mais importantes sobre a magnetização de materiais e a influência da temperatura sobre esta grandeza. Por fim, na seção 2.3 é apresentada a granada de ítrio e ferro e suas principais propriedades e aplicações.

2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Propriedades magnéticas podem ser observadas em todos os materiais, porém existem aqueles em que essas propriedades são mais marcantes. Materiais que não necessitam da aplicação de um campo magnético externo para exibirem propriedades magnéticas são conhecidos como materiais magnéticos.

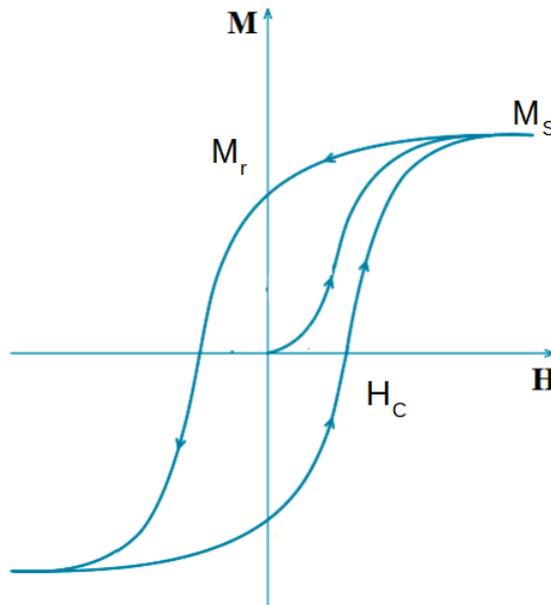
Existem materiais que após a retirada do campo magnético externo continuam com seus dipolos magnéticos alinhados. Esses materiais são denominados de ferromagnéticos, quando o alinhamento dos momentos magnéticos de todas as sub-redes é paralelo à direção de aplicação do campo externo e antiferromagnéticos quando a direção dos momentos magnéticos das sub-redes são antiparalelas, resultando em uma magnetização nula. Existem ainda os materiais ferrimagnéticos, nesses materiais duas sub-redes possuem momentos magnéticos antiparalelos e de módulos diferentes, o que causa uma magnetização espontânea diferente de zero. Em destaque entre os materiais ferrimagnéticos estão as ferritas e as granadas (CULLITY; GRAHAM, 2011; MAJLIS, 2000; WHITE, 2007; REZENDE, 2004; AHARONI et al., 2000).

Ao se aplicar um campo magnético externo a um material magnético inicialmente desmagnetizado e aumentar o módulo deste campo externo, será observado um aumento da magnetização desse material até um valor em que a magnetização não irá mais aumentar. O valor máximo da magnetização obtida através da aplicação de um campo magnético externo é chamado de magnetização de saturação (M_S). Na medida em que diminui-se o módulo do campo externo, a magnetização do material irá diminuir porém essa diminuição ocorrerá por um caminho diferente do percorrido até a magnetização de saturação devido a deslocamentos irreversíveis das paredes de domínio do material. O valor de magnetização no que equivale à retirada do campo externo é chamado de magnetização remanente (M_r). O valor

de campo externo no qual a magnetização do material volta a se anular é chamado de campo coercitivo (H_c).

Na figura 1 vemos se da o processo de magnetização de um material magnético, representado pela curva interna ao ciclo que é chamada de curva virgem, e o comportamento da curva característica $M \times H$ para esses materiais chamada curva de histerese.

Figura 1 – Forma geral de uma curva de histerese para materiais magnéticos.



Fonte: O autor (2023).

Veremos na próxima seção que a magnetização de saturação de um material ferromagnético decai com a temperatura, e a forma como esse decaimento ocorre é de suma importância para o entendimento das propriedades magnéticas e estruturais desses materiais. Existe ainda uma temperatura na qual a magnetização dos materiais passa a ser nula, essa temperatura é chamada de temperatura de Curie (T_C).

2.2 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO

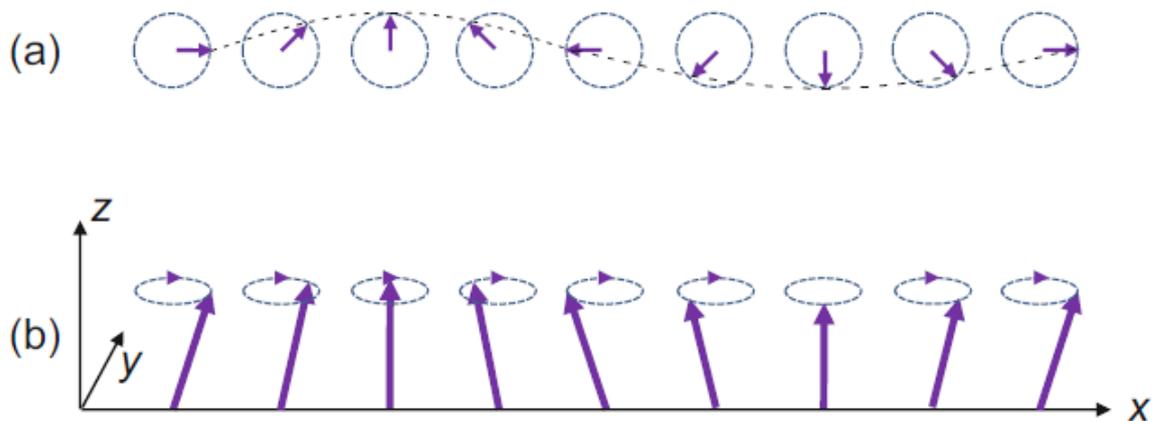
2.2.1 Ondas de Spin

Se consideremos um ferromagneto unidimensional em seu estado fundamental, todos seus spins estarão alinhados em uma única direção (considerando uma visão semiclássica). Ao ocorrer uma excitação em um desses spins, essa excitação pode ser transmitida para spins vizinhos, fazendo com que outros spins desviem-se de suas direções iniciais (REZENDE, 2020).

A propagação da excitação em um spin se dá devido à interação de troca entre eles, e a essa propagação é dado o nome de onda de spin, cuja teoria foi primeiramente mostrada por Félix Bloch (BLOCH, 1930).

Na Figura 2, vemos uma ilustração de uma onda de spin se propagando em uma cadeia de spins unidimensional. Vemos na Figura 2 a) como a propagação se dá no formato de uma onda ao tomarmos como referência a vista superior da cadeia. A Figura 2 b) ilustra a vista lateral da cadeia e podemos ver o desvio dos spins em relação ao eixo z.

Figura 2 – Representação da propagação de uma excitação em uma cadeia unidimensional de spins em vista superior a) e em vista lateral b).



Fonte: (REZENDE, 2020)

Quando há mais de um modo de onda de spin ocorrendo simultaneamente, essas ondas tendem a ter características diferentes (número de onda, velocidade e *etc.*). Essas ondas podem interagir, tornando muito complexo o seu tratamento. Para contornar esse problema é comum utilizar-se a aproximação de ondas de spin livres (MAJLIS, 2000), que trata as ondas de spin como sendo independentes, desta maneira o sistema pode ser tratado como um gás ideal de bósons. A quantidade de mágnons em um ferromagneto determina o comportamento de várias grandezas termodinâmicas, entre elas a magnetização de saturação em função da temperatura, que é a propriedade fundamental para este trabalho. A seguir encontraremos uma relação de dispersão de mágnons para um ferromagneto de Heisenberg composto por N spins, afim de obtermos o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura $M_S(T)$.

Vamos portanto, considerar um ferromagneto tri-dimensional com a aproximação de spins livres (MAJLIS, 2000). Podemos escrever o hamiltoniano desse sistema sendo composto por

dois termos, o da interação de troca entre os spins e o da energia de Zeeman. Sendo portanto:

$$H = -2\frac{J}{\hbar^2} \sum_{j,\vec{\delta}} \vec{S}_j \cdot \vec{S}_{j+\vec{\delta}} - \frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \sum_j S_{jz} . \quad (2.1)$$

Em 2.1, B_0 é o módulo do campo de indução magnética, que foi escolhido de modo que no estado fundamental todos os spins estejam alinhados no sentido positivo do eixo-z. A grandeza J representa a constante de troca entre os spins (considerada positiva para ferromagnetos) e foi considerada uniforme, uma vez que, para simplificação vamos considerar apenas as interações homogêneas e entre vizinhos próximos. Os índices j e $\vec{\delta}$ representam respectivamente um sítio específico na rede do sistema e o vetor posição que liga o spin em j ao seu vizinho mais próximo.

Um método eficaz para estudar esse hamiltoniano é utilizar o formalismo de segunda quantização (MAJLIS, 2000; WHITE, 2007), que consiste em escrevê-lo em forma diagonal como função de operadores independentes. Primeiro, é conveniente escrever o primeiro termo do hamiltoniano em função dos operadores levantamento e decaimento, descritos respectivamente a seguir

$$S_j^+ = S_{jx} + iS_{jy} , \quad (2.2)$$

$$S_j^- = S_{jx} - iS_{jy} . \quad (2.3)$$

Primeiro, precisamos escrever S_j e $S_{j+\vec{\delta}}$ em termos de suas componentes x , y e z e realizar os produtos internos. Primeiro note que manipulando as equações 2.2 e 2.3, obtemos as componentes:

$$S_{jx} = \frac{S_j^+ + S_j^-}{2} , \quad (2.4)$$

$$S_{jy} = \frac{S_j^+ - S_j^-}{2i} . \quad (2.5)$$

Assim:

$$S_j \cdot S_{j+\vec{\delta}} = S_{jx} \cdot S_{(j+\vec{\delta})x} + S_{jy} \cdot S_{(j+\vec{\delta})y} + S_{jz} \cdot S_{(j+\vec{\delta})z} . \quad (2.6)$$

$$S_{jx} \cdot S_{(j+\vec{\delta})x} = \frac{1}{4} \left(S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+ + S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- + S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+ + S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- \right) , \quad (2.7)$$

$$S_{jy} \cdot S_{(j+\vec{\delta})y} = -\frac{1}{4} \left(S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+ - S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- - S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+ + S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- \right) . \quad (2.8)$$

Somando 2.7 e 2.8, obtemos:

$$S_j \cdot S_{j+\vec{\delta}} = \frac{1}{2} \left(S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- + S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+ \right) + S_{jz} \cdot S_{(j+\vec{\delta})z} \quad (2.9)$$

Podemos agora reescrever nosso hamiltoniano 2.1, em termos dos operadores levantamento e decaimento, 2.2 e 2.3, como segue:

$$H = -2\frac{J}{\hbar^2} \sum_{j,\vec{\delta}} \left[\frac{1}{2} (S_j^+ \cdot S_{j+\vec{\delta}}^- + S_j^- \cdot S_{j+\vec{\delta}}^+) + S_{jz} \cdot S_{(j+\vec{\delta})z} \right] - \frac{g\mu_B B_0}{\hbar} \sum_j S_{jz} . \quad (2.10)$$

Os operadores em 2.3 e 2.2 podem ser definidos em termos de operadores de criação e aniquilação, similares aos do oscilador harmônico \hat{a}_i^\dagger e \hat{a}_i que são definidos pela transformação de Holstein-Primakoff (HOLSTEIN; PRIMAKOFF, 1940):

$$S_j^+ = \hbar(2S)^{\frac{1}{2}} \left[1 - \frac{\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j}{2S} \right]^{\frac{1}{2}} \hat{a}_j , \quad (2.11)$$

$$S_j^- = \hbar(2S)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_j^\dagger \left[1 - \frac{\hat{a}_j^\dagger \hat{a}_j}{2S} \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (2.12)$$

Estes operadores possuem as seguintes propriedades:

$$[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij} ; [\hat{a}_i^\pm, \hat{a}_j^{\pm\dagger}] = 0 . \quad (2.13)$$

$$[S_i^+, S_j] = 2\delta_{ij}^z ; [S_i^z, S_j^\pm] = \pm\delta_{ij} S_j^\pm \quad (2.14)$$

Assumindo que o número de spins que sofrem uma inversão é muito menor que o número total de spins, podemos fazer a seguinte aproximação, referente ao valor esperado calculado sobre toda a amostra:

$$\left\langle \sum_j \left(1 - \frac{a_j^\dagger a_j}{2S} \right)^{\frac{1}{2}} \right\rangle \approx N . \quad (2.15)$$

Como o valor esperado é calculado em toda a amostra, o erro geral da energia será pequeno desde que:

$$\frac{\langle \sum_j (a_j^\dagger a_j) \rangle}{2NS} \ll 1 . \quad (2.16)$$

Podemos então reescrever os operadores S_j^+ e S_j^- aproximados por:

$$S_j^+ \approx \hbar\sqrt{2S}a_j , \quad (2.17)$$

$$S_j^- \approx \hbar\sqrt{2S}a_j^\dagger . \quad (2.18)$$

Nosso hamiltoniano pode então ser reescrito mais uma vez em termos de \hat{a}_j^\dagger e \hat{a}_j , porém, como vemos abaixo o mesmo ainda apresenta acoplamento entre spins adjacentes:

$$H = -2JS \sum_{j,\vec{\delta}} \left[a_j^\dagger a_{j+\vec{\delta}} + a_j a_{j+\vec{\delta}}^\dagger - a_j^\dagger a_j - a_{j+\vec{\delta}}^\dagger a_{j+\vec{\delta}} + S \right] - g\mu_B B_0 \sum_j (S - a_j^\dagger a_j) . \quad (2.19)$$

Para por fim diagonalizarmos este Hamiltoniano se faz necessária a introdução de mais dois operadores, os operadores de criação e aniquilação de magnons, $\hat{a}_{\vec{k}}^\dagger$ e $\hat{a}_{\vec{k}}$ que criam e aniquilam, respectivamente, um magnon de vetor de onda \vec{k} . Esses operadores são representados pela transformada de Fourier de \hat{a}_j^\dagger e \hat{a}_j :

$$\hat{a}_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_j e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \hat{a}_j^\dagger, \quad (2.20)$$

$$\hat{a}_{\vec{k}} = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \hat{a}_j, \quad (2.21)$$

onde \vec{r}_j é o vetor de posição do j -ésimo spin. Tomando a transformada de fourier inversa, encontramos os operadores bosônicos em termos dos operadores de magnons,

$$\hat{a}_j^\dagger = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \hat{a}_{\vec{k}}^\dagger. \quad (2.22)$$

$$\hat{a}_j = \frac{1}{N^{\frac{1}{2}}} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \hat{a}_{\vec{k}}, \quad (2.23)$$

Nos resta portanto, substituir estes operadores no hamiltoniano 2.19 afim de diagonalizá-lo.

$$\begin{aligned} H = -2JS \sum_{j,k,\delta} \left(N^{-1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j+\delta}} a_k^\dagger a_k + N^{-1} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j+\delta}} a_k a_k^\dagger - N^{-1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger a_k \right. \\ \left. - N^{-1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_{j+\delta}} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger a_k + S - g\mu_B B_0 \sum_{j,k} \left(S - N^{-1} e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} \cdot e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j} a_k^\dagger a_k \right) \right). \quad (2.24) \end{aligned}$$

Note que na substituição admitimos $\vec{k}' = \vec{k}$. Realizando a soma no índice j e considerando que há periodicidade na estrutura cristalina que estamos considerando, seja z número de vizinhos próximos, obtemos:

$$H = -2zJNS^2 - g\mu_B B_0 NS - \frac{2JSz}{N} \sum_{\vec{\delta},k} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} a_k^\dagger a_k + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} a_k a_k^\dagger - 2a_k^\dagger a_k \right] + \frac{g\mu_B B_0}{N} \sum_k a_k^\dagger a_k. \quad (2.25)$$

A equação 2.25 apresenta o Hamiltoniano diagonalizado do sistema. É importante notar que os dois termos em somatórios são responsáveis por introduzir uma excitação no sistema, portanto, será utilizado para obtermos a relação de dispersão do sistema. Chamando-os de H_0 :

$$H_0 = \frac{2JSz}{N} \sum_{\vec{\delta},k} \left[e^{i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} a_k^\dagger a_k + e^{-i\vec{k}\cdot\vec{\delta}} a_k a_k^\dagger - 2a_k^\dagger a_k \right] + \frac{g\mu_B B_0}{N} \sum_k a_k^\dagger a_k. \quad (2.26)$$

Definindo $\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{z} \sum_{\vec{\delta}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{\delta}}$ e utilizando a periodicidade do cristal para fazermos $\gamma_{\vec{k}} = \gamma_{-\vec{k}}$ podemos reescrever H_0 como sendo;

$$H_0 = -2JSz \sum_{\vec{k}} \left[2(\gamma_{\vec{k}} - 1)a_{\vec{k}}^{\dagger}a_{\vec{k}} + \gamma_{\vec{k}} \right] + g\mu_B B_0 \sum_{\vec{k}} a_{\vec{k}}^{\dagger}a_{\vec{k}}, \quad (2.27)$$

ou simplificando:

$$H_0 = \sum_{\vec{k}} \left[4JSz(1 - \gamma_{\vec{k}}) + g\mu_B B_0 \right] a_{\vec{k}}^{\dagger}a_{\vec{k}}. \quad (2.28)$$

Seja $\hat{n}_{\vec{k}} = a_{\vec{k}}^{\dagger}a_{\vec{k}}$, então podemos representar H_0 como,

$$H_0 = \sum_{\vec{k}} \hat{n}_{\vec{k}} \hbar \omega_{\vec{k}}, \quad (2.29)$$

de onde é possível obtermos a relação de dispersão procurada:

$$\hbar \omega_{\vec{k}} = 4JSz(1 - \gamma_{\vec{k}}) + g\mu_B B_0. \quad (2.30)$$

Considerando uma propagação em uma rede unidimensional com parâmetro de rede a , poderemos escrever o fator geométrico γ_k como:

$$\gamma_k = \frac{1}{2} [e^{ika} + e^{-ika}], \quad (2.31)$$

sendo muito longo o comprimento de onda da onda de spin teremos que $ka \ll 1$, então $\gamma_k = \cos(ka)$. Ao retirarmos a contribuição do campo magnético externo, encontraremos uma relação de dispersão, dada por:

$$\omega_k \approx \frac{2JS}{\hbar} a^2 k^2. \quad (2.32)$$

Sendo a energia necessária para a excitação de um spin advinda de origem térmica, podemos relacionar o número de mágnons em um ferromagneto à magnetização de saturação $M_S(T)$, de modo que esta será dada por:

$$M_S(T) = M(0) \left[1 - \sum_{\vec{k}} \langle n_{\vec{k}} \rangle \right]. \quad (2.33)$$

Dessa maneira, esperamos que quanto maior o número de mágnons em um determinado ferromagneto menor será sua magnetização de saturação. Na equação 2.33, o número de mágnons aparece do somatório, onde $\langle n_{\vec{k}} \rangle$ é o número de ocupação, que representa a média de magnons com vetor \vec{k} em uma amostra. A soma em todos os possíveis valores de número de onda permitidos nos dará o número total de mágnons. Os mágnons comportam-se como quasipartículas e obedecendo então à estatística de Bose-Einstein. Assim sendo, temos:

$$\langle n_{\vec{k}} \rangle = \frac{1}{e^{\beta E(\vec{k})} - 1}, \quad (2.34)$$

onde $\beta = \frac{1}{k_B T}$ e $E(k) = \hbar\omega_k$. Se considerarmos um ferromagneto grande o suficiente, podemos fazer uma mudança do espaço discreto para o contínuo e simplificando o problema à integral:

$$\frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{e^{\beta D k^2} - 1} dk, \quad (2.35)$$

com $D = 2J S a^2$. Podemos reorganizar a integral usando a mudança de variável $\beta D k^2 \rightarrow x$, obtendo

$$n_k = \frac{k_B T^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 D^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right), \quad (2.36)$$

com $\Gamma(\frac{3}{2})$ representando o valor da função gama avaliada em $\frac{3}{2}$ e $\zeta(\frac{3}{2})$ a função Zeta de Riemann neste mesmo valor. Dessa forma o número de mágnons no ferromagneto será, como esperado, uma função da temperatura e fazendo com que a magnetização de saturação seja uma função de $T^{\frac{3}{2}}$.

$$M_S(T) = M(0) \left[1 - B T^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (2.37)$$

Na equação 2.37, $B = \frac{k_B}{4\pi^2 D^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$, de forma que encontramos o mesmo resultado obtido por Bloch no paper em que apresentou sua teoria de ondas de spin em 1930 (BLOCH, 1930). Devemos portanto, esperar que o valor da magnetização de saturação para materiais que obedeçam à lei de Bloch diminua com um função de $T^{\frac{3}{2}}$.

A lei de Bloch $T^{\frac{3}{2}}$ tem sido amplamente utilizada e demonstra uma boa previsão do comportamento da magnetização de saturação com a temperatura para materiais do tipo "bulk" (ZHANG et al., 2019; BOUZIANE et al., 2008; XIAO; CHIEN, 1987). Contudo, esta lei foi deduzida para um ferromagneto infinito e livre de imperfeições, utilizando ainda a aproximação de spins livres. Dessa maneira, é de se esperar que hajam ferromagnetos que fujam desse padrão. À medida que as amostras vão diminuindo é comum se observarem mais discrepâncias nessa dependência da magnetização de saturação, principalmente devido a aspectos não presentes na formulação dessa lei, como diferentes estruturas, efeitos de bordas e geométricos.

Tendo em vista as discrepâncias encontradas a respeito da dependência da magnetização de saturação com a temperatura, outras propostas surgiram afim de abranger variedade de materiais e, conseqüentemente, a maneira com que a curva de magnetização de saturação em função da temperatura se comporta. No paper "General Theory of Spin-Wave Interaction" (DYSON, 1956), Freeman Dyson considerou a interação entre ondas de spin em um material ferromagnético e calculou algumas propriedades termodinâmicas desses materiais, onde encontrou uma dependência em série de potências da temperatura para a magnetização de saturação

(ver Tabela 1). Posteriormente, Kobler apresentou uma lei empírica, válida para temperaturas

Tabela 1 – Propostas alternativas à lei de Bloch.

Autor	Proposta
Dyson	$M_S(T) = M_S(0) \left[S - a_0\theta^{\frac{3}{2}} - a_1\theta^{\frac{5}{2}} - a_2\theta^{\frac{7}{2}} - a_3S^{-1}\theta^4 \right]$
Kobler	$M_S(T) = M_S(0) [1 - cT^\epsilon]$
Cojocarú	$M_S(T) = M_S(0) \left[1 - BT^{\frac{3}{2}} - FT \ln T - CT \right]$

Fonte: (DYSON, 1956; KÖBLER; HOSER; HUPFELD, 2003; COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014).

abaixo de $0,85T_c$, Tabela 1 (KÖBLER; HOSER; HUPFELD, 2003). Nessa lei há um decaimento da magnetização de saturação com um termo T^ϵ , onde ϵ depende do spin do material e do tipo de interação de troca.

Em 2014, S.Cojocarú desenvolveu uma proposta que leva em consideração o tamanho finito do material e sua geometria (COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014). Nesse trabalho foi proposta a expressão que consta na tabela 1 que será detalhada na próxima subseção.

2.2.2 *Influências geométricas e de contorno na magnetização de nanopartículas magnéticas.*

S.Cojocarú *et.al* (COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014) derivaram analiticamente uma expressão para a magnetização de saturação em função da temperatura que busca englobar aspectos geométricos, influência com o meio externo em que as nanopartículas estão e o tamanho finito dessas partículas. Para isso, foi considerada uma generalização tridimensional do Hamiltoniano de Heisenberg para então resolver a equação de Schrödinger em busca dos autovalores de três condições de contorno diferentes. A primeira condição de contorno analisada foi a condição de contorno livre, onde o meio em que as nanopartículas estão imersas não impõe influências sobre elas. A segunda condição de contorno considera que as nanopartículas estão imersas em um meio com acoplamento similar aos campos internos. A terceira condição considera as nanopartículas livres apenas nos eixos x e y . Estes contornos foram inseridos no Hamiltoniano a partir da generalização do termo $\nu(S_0^z + S_{N-1}^z)$ que se trata da inserção de um campo externo nas extremidades de uma cadeia linear de spins e foi apresentado por S.Cojocarú na referência (COJOCARU, 2012). Os autovalores obtidos representam os números de onda de mágnons e estão representados na Tabela 2.

Tabela 2 – Valores dos números de onda de mágnons para cada contorno considerado.

Contorno	Número de onda de mágnons
Livre	$q_\xi = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi}; m_\xi = 0, \dots, N_\xi - 1.$
Partículas imersas	$q_\xi = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi + 1}; m_\xi = 1, \dots, N_\xi$
Misto	$q_\xi = \frac{\pi(2m_z + 1)}{2N_z + 1}; m_z = 0, \dots, N_z - 1$

Fonte: (COJOCARU; NADDEO; CITRO, 2014).

Esses números de onda são então utilizados para calcular a soma:

$$\frac{\Delta M}{M(0)} \equiv 1 - \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{1}{VS} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{q \neq 0} \exp(-\beta n \epsilon_q), \quad (2.38)$$

desconsiderando termos exponencialmente pequenos e o campo de anisotropia na relação de dispersão de mágnons, sendo esta portanto dada por $\epsilon_q = 2JS \sum_{\xi=x,y,z} (1 - \cos q_\xi)$. A soma em 2.38 pode ser transformada em uma série de funções de Bessel modificadas para cada uma das condições de contorno utilizando a generalização do formalismo criado por S.Cojocarú na referência (COJOCARU, 2006), onde um somatório similar é resolvido utilizando-se uma função unidimensional genérica.

Seguindo uma série de procedimentos matemáticos, que podem ser acompanhados em (COJOCARU, 2006; COJOCARU, 2007; COJOCARU, 2011), S.Cojocarú *et.al* derivam portando uma expressão final dependente de três constantes, B , F e C :

$$M_S(T) = M_S(0) \left[1 - BT^{\frac{3}{2}} - FT \ln T - CT \right]. \quad (2.39)$$

Nesta expressão, a constante B é a mesma da lei de Bloch $T^{\frac{3}{2}}$, $C \sim \frac{1}{V}$ e $F \sim \frac{1}{4S} \left(\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z} \right)$. Vemos então que a proposta adiciona duas correções à lei de Bloch original, um termo que depende diretamente do tamanho do material e outro que depende diretamente do seu formato. Nesta proposta foi utilizado um cristal retangular, dessa forma $V = N_x \times N_y \times N_z$ e o espaçamento entre as redes foi considerado como unidade de medida.

A proposta apresentada tem se mostrado promissora como ferramenta para compreender as influências de efeitos de superfície e acoplamento de nanopartículas na curva $M_S \times T$ devido a variedade microestrutural que busca abranger. Vem sendo utilizada principalmente para ajuste de dados de magnetização de saturação e temperatura (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2020), contudo existem outras maneiras de utilizarmos e tirarmos proveito dessa proposta, como veremos mais adiante.

2.3 A GRANADA DE ÍTRIO E FERRO, YIG

A granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$) é um composto ferrimagnético bastante versátil e foi o primeiro óxido complexo a ser sintetizado com a estrutura isomórfica a uma granada natural ($Mg_3Fe_5O_{12}$) (BERTAUT; FORRAT, 1956).

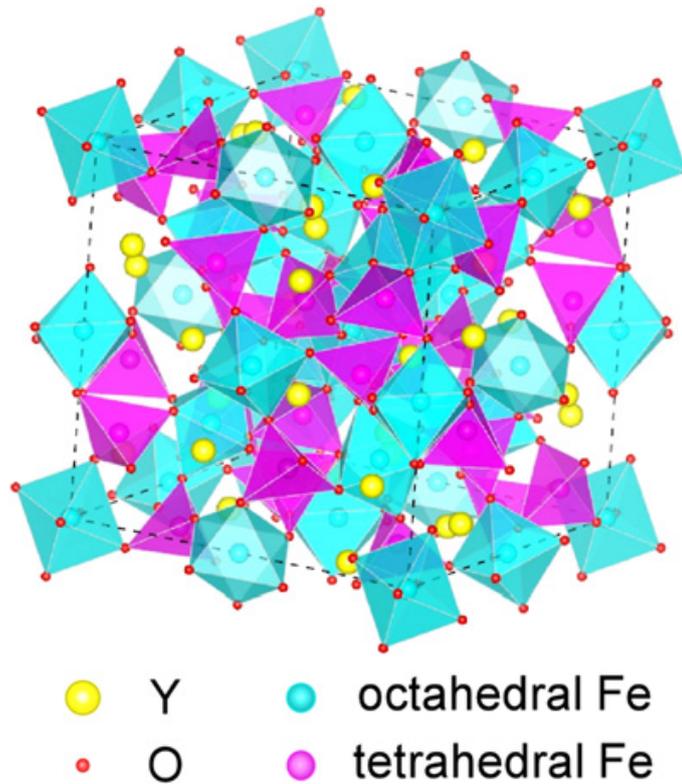
O YIG possui um baixo amortecimento magnético, sendo por isso muito utilizado em estudos com ondas de spin e spintrônica (SERGA; CHUMAK; HILLEBRANDS, 2010). Possuindo a linha de ressonância mais estreita conhecida é também amplamente utilizado em dispositivos de microondas (C et al., 2019; LUO et al., 2020). Sua alta eficiência magneto-óptica também o torna chamativo para aplicações em alta frequência (BOUDIAR et al., 2004; DEMOKRITOV; HILLEBRANDS; SLAVIN, 2001).

A fórmula molecular do YIG é composta por três subredes. A subrede dodecaédrica é ocupada por três íons de ítrio Y^{3+} , os íons de ferro Fe^{3+} se dividem em uma subrede tetraédrica e outra octaédrica, na proporção 3:2, os íons de oxigênio ligam as subredes e mediam a interação de super troca entre os íons de ferro. Os momentos magnéticos de todos os íons de ferro nas subredes tetraédricas são alinhados e paralelos, o mesmo acontece nas subredes octaédricas, contudo possuem orientação anti paralela uma em relação à outra resultando em um arranjo ferrimagnético. Cada célula unitária célula unitária é composta por oito fórmulas e cada íon de ferro possui um momento magnético de $5 \mu_B$. Dessa forma uma célula unitária do YIG 3 tem um momento magnético de $40\mu_B$ por célula unitária.

A interação de super troca varia rapidamente com mudanças na distância entre íons magnéticos. Assim, o controle da composição e homogeneidade é um aspecto de extrema importância em sua síntese, pois sua microestrutura tem muita influência sobre as propriedades magnéticas. Tendo em vista essa influência da microestrutura e estequiometria nas propriedades magnéticas, a síntese do YIG com a inserção de algumas substâncias vem sendo muito estudadas, pois podem contribuir para melhoras específicas a depender da área de aplicação (HOSSEINZADEH et al., 2019; ??).

Um trabalho de S.Hosseinzadeh *et al.* (HOSSEINZADEH et al., 2019) nos mostra um exemplo de como as propriedades magnéticas do YIG, em particular a magnetização de saturação, podem variar de acordo com o método de síntese utilizado, devido às mudanças estruturais que decorrem dos diferentes métodos. No referido trabalho, foram sintetizadas nanopartículas de YIG por dois métodos diferentes, o método de co-precipitação e o método citrato-nitrato. Foi observada uma variação de $6,8 \text{ emu/g}$ na magnetização de saturação das amostras e uma

Figura 3 – Representação geométrica da estrutura cristalina de uma célula unitária do YIG.



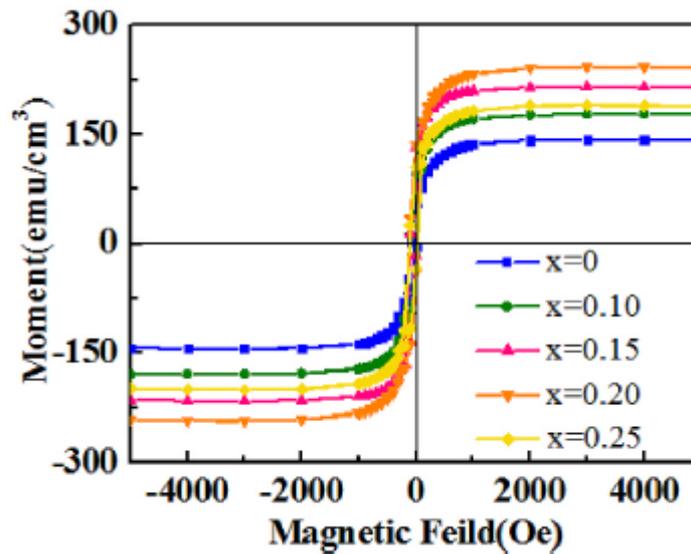
Fonte: (DU et al., 2015)

variação de 6 nm no tamanho médio dos cristais.

Tejing Jiao *et.al* (JIAO et al., 2022) sintetizaram filmes de YIG dopado com praseodímio, essa dopagem foi feita substituindo ítrio por praseodímio de modo a ter a fórmula $Y_{3-x}Pr_xFe_5O_{12}$, onde x representa a quantidade de Pr adicionado e variou de 0,0 a 0,25. Neste trabalho foi observado um aumento na magnetização de saturação dos filmes com o aumento da dopagem por Pr , um aumento da constante dielétrica e uma redução no "gap band". Essa redução foi explicada como sendo causada pela migração de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} da banda de valência para a banda de condução. Na Figura 4, vemos as curvas de histerese para cada amostra analisada, onde é possível uma tendência no aumento da magnetização de saturação com o aumento da concentração do dopante.

Naguyen Phuc Duong *et.al* (DUONG et al., 2021) sintetizaram amostras de YIG dopado com Estanho, Sn , ($Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$) com x entre 0,0 e 0,1. Foi reportado um aumento na temperatura de Curie com o aumento da concentração do dopante e um pequeno aumento na magnetização de saturação, entre outras características que podem caracterizar amostras dopadas com Estanho boas candidatas para aplicações em sensores baseados em sinais elétri-

Figura 4 – Curvas de histerese para filmes de $Y_{3-x}Pr_xFe_5O_{12}$ sintetizados por Tejing Jiao *et al.*



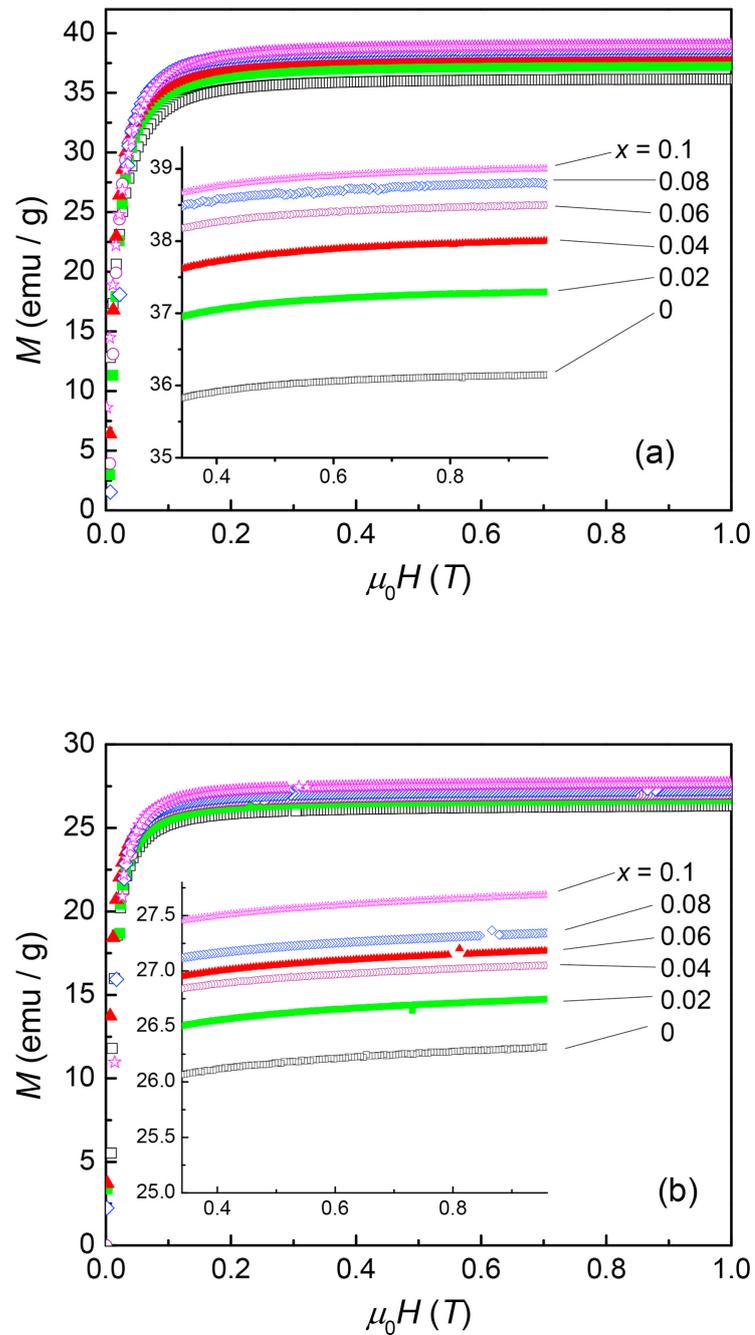
Fonte: (JIAO *et al.*, 2022).

cos.

Na Figura 5 a), é possível vermos a tendência na variação da magnetização de saturação das amostras a $5K$ e na Figura 5 b) esta tendência a $300K$. É importante notar a diminuição na magnetização de saturação dessas amostras com o aumento da temperatura, efeito que foi discutido nas seções anteriores.

Através dos exemplos citados é possível ver que amostras dopadas de YIG são excelentes candidatas para serem estudadas utilizando a equação proposta por Cojocarú em 2.39, uma vez que pequenas mudanças em sua estrutura já produzem diferenças substanciais em suas propriedades magnéticas. Dessa maneira podemos analisar como essas mudanças modificam os parâmetros utilizados em 2.39 e desenvolver uma metodologia de análise para este tipo de amostras.

Figura 5 – Quadrante superior direito das curvas de histerese para amostras de $Y_3Fe_{5-x}Sn_xO_{12}$, sintetizadas por Nguyen Phuc Duong *et al* em temperaturas de a) 5K e b) 300K.



Fonte: (DUONG et al., 2021)

3 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste capítulo serão apresentadas as características estruturais de nanopartículas de YIG dopadas utilizadas nesse trabalho. Através dos dados experimentais de magnetização em função de um campo magnético externo, realizaremos um estudo da anisotropia desses materiais em função da temperatura e as influências da dopagem na magnetização de saturação e sua dependência com a temperatura sob a luz da proposta de Cojocarú 2.39.

3.1 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM ZINCO.

Utilizando o método sol-gel, Peña-Garcia (PEÑA-GARCIA et al., 2017) *et.al* sintetizaram nanopartículas do composto $Y_5(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$, nessa fórmula o índice x indica o percentual de zinco adicionado durante a preparação. Note que esta adição se dá em detrimento da diminuição de ferro durante a síntese. Os valores de x utilizados foram $x = 0,00$, $x = 0,01$, $x = 0,03$ e $x = 0,05$, que indicam o YIG puro e o YIG com 1%, 3% e 5% de zinco, respectivamente.

Através da difração de raios-X, foram percebidas as características de reflexão do YIG cúbico. Através do refinamento de Rietveld foram obtidos o parâmetro de rede e o tamanho de cristalito das amostras. Foi observado um aumento no tamanho de cristalito com a dopagem e uma diminuição nesta variável com o aumento na concentração do dopante. O parâmetro de rede também sofreu um aumento com a dopagem, que se manteve até a dopagem a 3% de zinco. Os valores para cada amostra podem ser vistos na Tabela 3, onde as amostras estão identificadas de acordo com a concentração de zinco como YIG, Zn1, Zn3 e Zn5, do YIG puro ao dopado com em 5% de zinco, respectivamente.

Tabela 3 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Zinco.

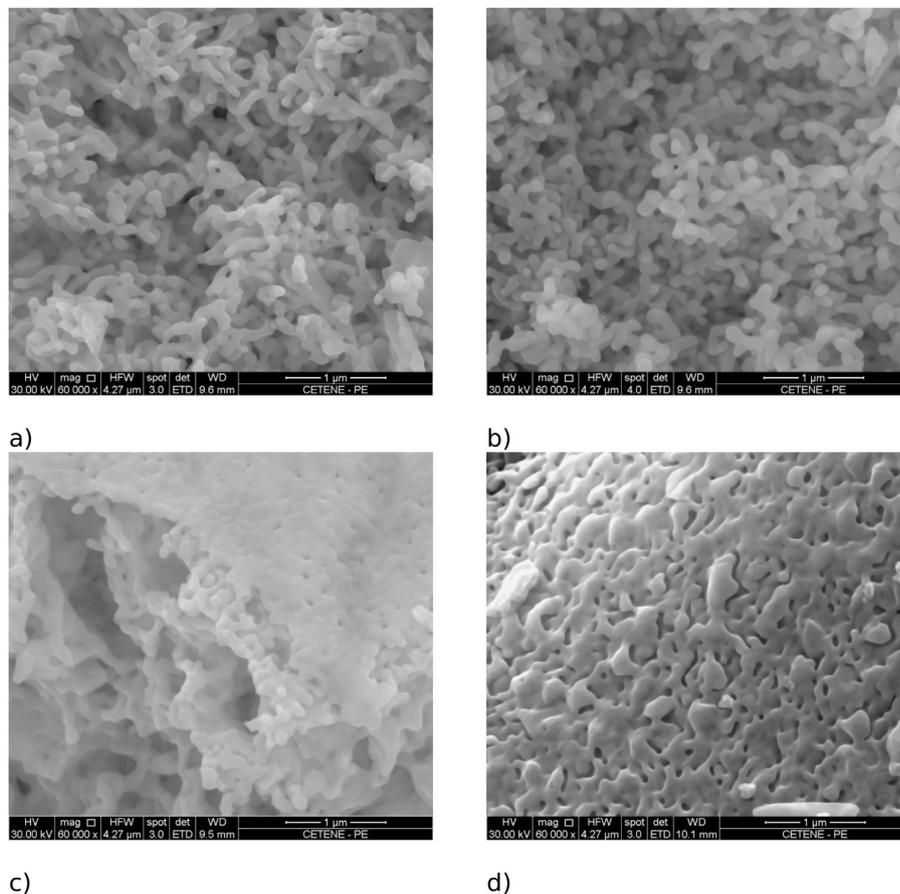
Amostra	Parâmetro de Rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
YIG	12,378	63
Zn1	12,384	78
Zn3	12,387	49
Zn5	12,383	40

Fonte: (PEÑA-GARCIA et al., 2017).

A tendência no aumento do parâmetro de rede foi associada à substituição de íons Fe^{3+} por íons Zn^{2+} cuja presença foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva. Devidos a estas mudanças estruturais podemos esperar alterações nas propriedades magnéticas desses materiais, uma vez que variações no parâmetro de rede e tamanho de cristalito indicam também mudanças no valor da constante de troca entre os momentos magnéticos que compõem essas amostras. Isto torna estas amostras excelentes para a nossa análise utilizando a proposta de Cojocarú 2.39.

A morfologia das amostras foi estudada através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), a imagem de cada amostra pode ser vista na Figura 6. É possível vermos nanopartículas em formato de bastonetes aglomeradas para o YIG puro e para a amostra dopada em 1%, para a amostra dopada em 3% é possível ver nanopartículas mais aglomeradas e com um menor comprimento, já para a amostra com a maior concentração do dopante, observamos partículas completamente achatadas e aglomeradas.

Figura 6 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de nanopartículas de YIG a) puro e dopado com zinco a b) 1% c) 3% e d) 5%.



Fonte: (PEÑA-GARCIA et al., 2017).

Através de magnetometria de amostra vibrante com um valor máximo de campo de $5kOe$ foi possível obter as curvas de magnetização para cada uma das amostras em temperaturas entre $50K$ e $300K$. Cada medida foi realizada com intervalo de temperatura de $20K$.

3.2 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM NÍQUEL.

Assim como as amostras com Zinco, as amostras de YIG dopadas com níquel foram sintetizadas pelo método sol-gel (PEÑA-GARCIA et al., 2019). Essas partículas tem a fórmula $Y_5(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$, onde x representa a concentração de níquel, sendo $x = 0,01$, $x = 0,03$ e $x = 0,05$ amostras de YIG dopadas com 1%, 3% e 5% de níquel, respectivamente. Essas amostras serão mencionadas como Ni1, Ni3 e Ni5, respectivamente.

As amostras foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX). Utilizando o refinamento de Rietveld foram obtidos os valores para o parâmetro de rede e tamanho de cristalito, presentes na Tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Níquel.

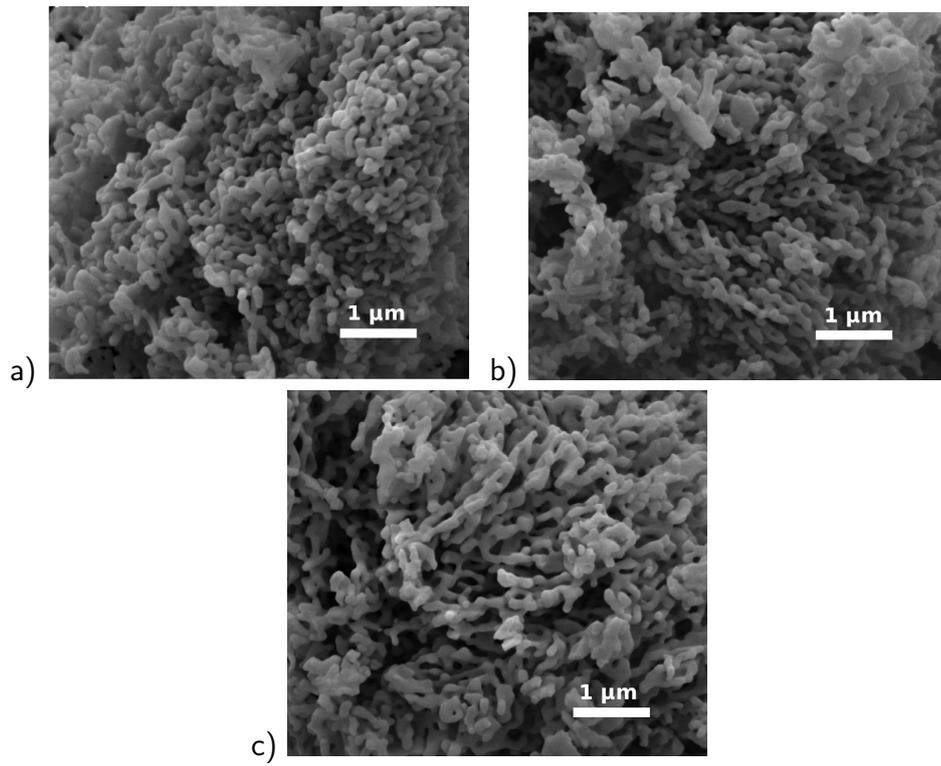
Amostra	Parâmetro de Rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
<i>Ni1</i>	12,3872	53,5
<i>Ni3</i>	12,3946	47,8
<i>Ni5</i>	12,3961	49,4

Fonte: Tabela adaptada da referência (PEÑA-GARCIA et al., 2019).

Foi notado um aumento no parâmetro de rede com a concentração de níquel, que foi associado à substituição de íons Fe^{3+} (raio iônico $0,64 \text{ Å}$) por íons Ni^{2+} (raio iônico $0,69 \text{ Å}$). Dessa forma, a diminuição do tamanho de cristalito indica estresse interno, o que limita o crescimento dos cristalitos.

A presença dos íons de Níquel foi confirmada por Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS). Através de Microscopia Eletrônica de Varredura, notou-se pouca variação no formato das amostras com o aumento da concentração de Níquel. Como podemos ver na Figura 7 as amostras apresentaram partículas aglomeradas e majoritariamente cilíndricas. A caracterização magnética das amostras foi realizada através de Magnetometria de amostra vibrante (VSM), foram submetidas a campo magnético externo de até $3 kOe$. As medidas de magnetização

Figura 7 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras a) Ni1 b) Ni3 e c) Ni5.



Fonte: (PEÑA-GARCIA et al., 2019).

foram realizadas em temperaturas entre 50 K e 300 K, com um intervalo de 20 K entre elas.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS COM COBALTO.

Também preparadas pelo método sol-gel, por Pena-Garcia (PEÑA-GARCIA et al., 2018), as nanopartículas de YIG dopadas com cobalto possuem fórmula $Y_5(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$, onde x representa a concentração do cobalto, sendo $x = 0,015$, $x = 0,025$ e $x = 0,03$. As amostras serão mencionadas como, Co1,5, Co2,5 e Co3. Essas partículas sofreram uma diminuição no tamanho do parâmetro de rede. Essa diminuição era esperada devido ao menor raio iônico do Co^{3+} em relação ao Fe^{3+} . O tamanho de cristalito sofreu um aumento seguido de uma diminuição, o aumento é esperado pela diferença já citada entre os raios iônicos e a queda acompanha a diminuição do parâmetro de rede e pode indicar uma mudança no formato dessas partículas. Esses dados foram obtidos a partir do refinamento de Rietveld das medidas de DRX e estão apresentados na Tabela 5. Esses valores podem ser vistos na Tabela 5. A caracterização magnética do material foi realizada através do VSM. Medidas de Magnetização foram obtidas em campos de até 30 kOe.

Tabela 5 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Cobalto.

Amostra	Parâmetro de Rede (Å)	Tamanho de Cristalito (nm)
<i>Co1,5</i>	12,3840	66,61
<i>Co2,5</i>	12,3837	58,11
<i>Co3</i>	12,3830	53,74

Fonte: (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

Os dados apresentados até agora, assim como os obtidos através de VSM serão utilizados para estudar as propriedades magnéticas desses materiais, assim como testarmos a proposta de Cojocarú e obtermos informações a respeito da estrutura das amostras a partir de suas constantes, que podem ou não, estar de acordo com os dados descritos.

Na próxima seção serão apresentadas as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio, essas amostras serão utilizadas, entre outras maneiras, como aplicação para a lei de Cojocarú, mais adiante.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DE AMOSTRAS DE YIG DOPADAS E CO-DOPADAS COM GADOLÍNEO E LANTÂNIO.

Utilizando o método sol-gel, foram sintetizadas nanopartículas de $Y_3Fe_5O_{12}$, $(Y_{0.97}Gd_{0.03})_3Fe_5O_{12}$ e $(Y_{0.97-x}Gd_{0.03}La_x)_3Fe_5O_{12}$. Na última fórmula, o subíndice x representa a proporção de La adicionada, que teve os valores $x = 0.01$, $x = 0.03$ e $x = 0.05$. Nesse trabalho, as amostras foram nomeadas como, YIG2¹, 3Gd, 3La, 3Gd1La, 3Gd3La, 3Gd5La, para representar o YIG puro, YIG dopado com 3% de Gd, com 3% de La e co-dopado com 3% de Gd e 1%, 3% e 5% de La, respectivamente.

As nanopartículas foram caracterizadas por difração de raio-x, onde por meio de refinamento de Rietveld foram obtidos os valores do tamanho de cristalito de cada uma delas conforme tabela 6. Os picos de difração coincidem com o padrão teórico indexado (COD 96-100-8629).

Tabela 6 – Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio.

Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)	Amostra	Tamanho de Cristalito (nm)
YIG2	104,5	3Gd1La	55,0
3Gd	68,3	3Gd3La	72,0
3La	74,9	3Gd5La	121,2

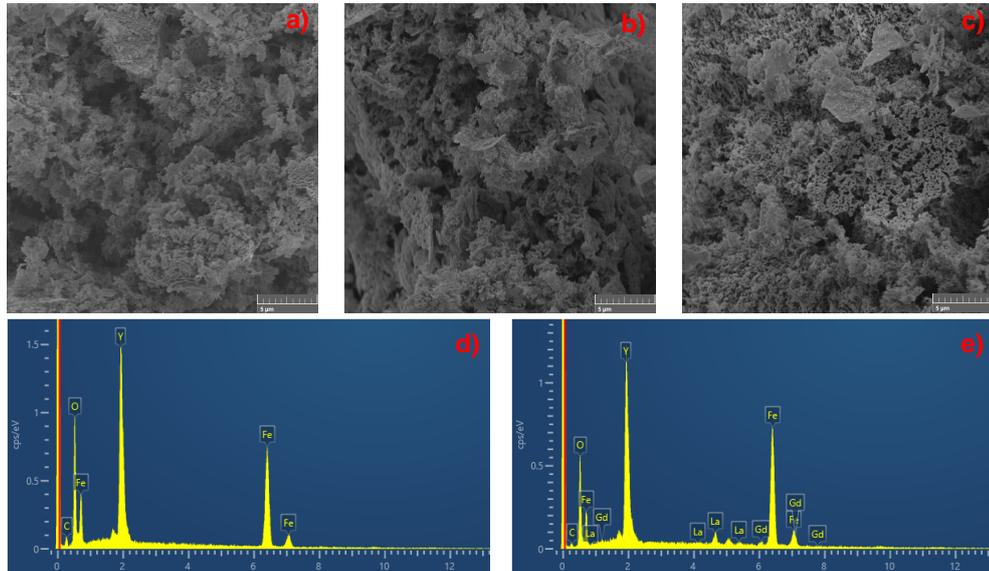
Fonte: O autor(2023).

Como pode ser visto na Tabela 6, houve uma diminuição do tamanho de cristalito com a dopagem por Gd, assim como para a dopagem por La. Essa diminuição não era esperada considerando a substituição de íons Y^{3+} (0,89 Å) por íons de maior raio atômico Gd^{3+} (1,05 Å), La^{3+} (1,03 Å). Contudo, ela pode ser atribuída a tensões internas induzidas no cristal, que impedem o seu crescimento. Com a co-dopagem por La foi então visto o aumento esperado no tamanho de cristalito junto com o aumento na concentração de Lantânio.

Foram realizadas imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para as amostras YIG2, Gd3La1 e Gd3La5. Na Figura 8, podem ser vistas partículas aglomeradas e de formato alongado, independente do dopante. É possível ver também que em algumas regiões as partículas se reorganizam e formam placas de formato indefinido. Os espectros de EDS, Figuras 8d) e 8e), confirmam a composição da fase de YIG e a presença de de Gd e La na amostra Gd3La5.

¹ Esta distinção foi realizada para diferir da amostra de YIG mencionada anteriormente, a amostra YIG2 será utilizada para compararmos as características magnéticas das amostras mais recentes, com Gd e La.

Figura 8 – Imagens de MEV para as amostras a) YIG2 b) Gd₃La₁ e c) Gd₃La₅. Espectro EDS para d) YIG2 e e) Gd₃La₅.



Fonte: O autor(2023).

Através do Physical Property Measurement System (PPMS – Quantum Design, Evercool II Model), foram obtidos os dados de magnetização em função do campo magnético externo de até $20kOe$. As medidas foram realizadas em temperaturas de $2K$, $8K$, $20K$, $40K$, $60K$, $90K$, $150K$, $250K$ e $300K$. Os ciclos de histere dessas amostras mostraram características típicas do material. Os dados de magnetização em função do campo magnético externo foram utilizados para encontrarmos uma lei de aproximação adequada para a obtenção da magnetização de saturação dessas amostras e outras características magnéticas, conforme veremos nos capítulos 4 e 5.

4 CONSTANTES DE ANISOTROPIA E CAMPO DE ANISOTROPIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

É comum, em materiais ferrimagnéticos e ferromagnéticos, que apresentem fases paramagnéticas, não ser possível obter a magnetização de saturação por meio de medição da magnetização através de um campo magnético externo aplicado, devido a dificuldades técnicas. Isso se dá porque estes materiais necessitam de valores muito altos de campo magnético para chegarem à saturação, o que dificulta a medição. Assim, torna-se necessário o uso de leis de aproximação, conhecidas como "Law of Approach to Saturation"(LAS) ou apenas "Law of Approach". Neste capítulo iremos testar quatro formatos da LAS para amostras de YIG dopadas com Zinco, Níquel, Cobalto, Lantânio, Gadolínio e co-dopadas com Lantânio e Gadolínio em temperaturas entre 4K e 300K . As equações abaixo correspondem às LAS testadas.

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} \right); \quad (4.1)$$

$$M = M_S \left(1 - \frac{b}{H^2} \right) + kH; \quad (4.2)$$

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right); \quad (4.3)$$

$$M = M_S \left(1 - \frac{a}{H} - \frac{b}{H^2} \right) + kH. \quad (4.4)$$

Nas equações 4.1 a 4.4, a é um coeficiente que expressa a desordem na estrutura do material, b reflete a anisotropia, M_S é a procurada magnetização de saturação, k se refere à susceptibilidade magnética gerada na amostra em resposta ao campo externo H , e M a magnetização medida em um campo H .

A LAS adequada foi escolhida pela análise do coeficiente R^2 dos ajustes realizados em região de alto campo magnético ¹. O coeficiente R^2 representa uma medida do quanto que um ponto experimental se distancia da curva de ajuste. Esse coeficiente é calculado como:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - E_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}, \quad (4.5)$$

onde, O_i representa o i -ésimo ponto experimental, E_i é o valor esperado pelo ajuste para o ponto experimental i , \bar{O} é a média dos valores experimentais e n o número de pontos

¹ A região de altos campos magnético é relativa. Neste trabalho essa região variou em cada grupo de amostras, uma vez que as medições foram realizadas em intervalos de campo externo diferentes, como veremos mais adiante.

experimentais. Assim, quanto mais próximo do valor 1 estiver o coeficiente, melhor a qualidade do ajuste, pois esse valor corresponderia a todos os pontos experimentais coincidindo com a curva de ajuste.

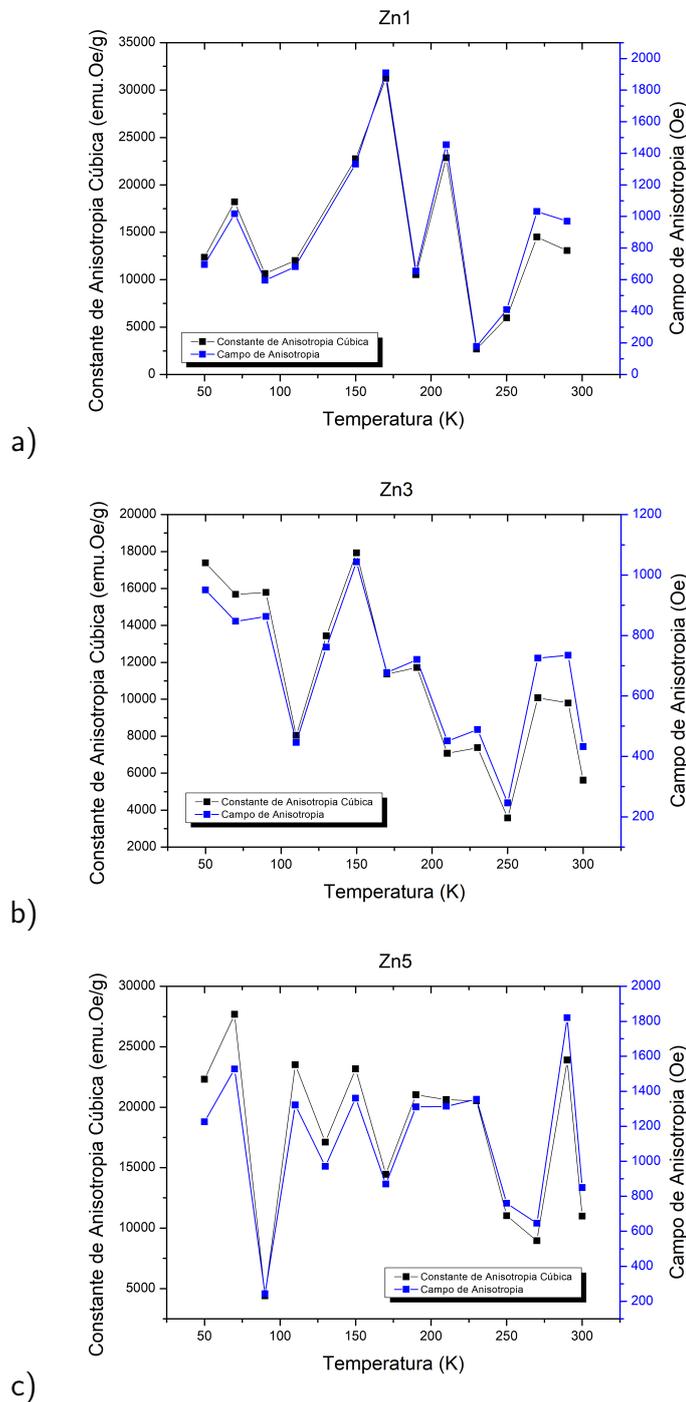
A escolha de uma lei de aproximação adequada é importante, uma vez que irá nos fornecer os valores de magnetização de saturação e a constante de anisotropia cúbica K_1 das nossas amostras através do coeficiente $b = \sqrt{\frac{8}{105}} \times \frac{K_1^2}{\mu_0^2 M_S^2}$ (ZHANG; ZENG; LIU, 2010; DEVI; SOIBAM, 2019) que nos permite analisar também o campo de anisotropia H_1 . Os testes foram realizados para todas as amostras em temperaturas entre $2K$ e $90K$ e entre $270K$ e $300K$. A escolhida foi então utilizada para realizar os ajustes das curvas experimentais $M \times H$ em todas as temperaturas em que as medições foram realizadas.

Para as amostras de YIG dopadas com Zinco, Níquel e com Cobalto, a lei de aproximação 4.3 se mostrou mais apropriada tendo R^2 entre 0,99238 e 0,99987. A lei 4.1, demonstrou valores de R^2 próximos aos da 4.3, porém apresentou erros maiores para a constante b e para M_S . A lei 4.2 não obteve valores de R^2 adequados e a 4.4 não convergiu para os valores experimentais. A lei 4.4, ainda que não tenha convergido para a grande maioria de pontos, fornece valores de M_S próximos dos encontrados pelas outras propostas.

Para as amostras de YIG dopadas com Zinco a região de campo magnético em que foram realizados os ajustes foi entre 4 kOe e 5 kOe. Foram obtidos valores de magnetização de saturação entre 25,90 emu/g e 37,06 emu/g, as curvas $M_S \times T$ serão discutidas no capítulo A constante de anisotropia e o campo de anisotropia das amostras Zn demonstraram ser muito influenciadas pela temperatura como pode ser visto na Figura 9. Para Zn1 a constante de anisotropia cúbica variou entre 2677 emu.Oe/g e 31256 emu.Oe/g enquanto o campo de anisotropia variou entre 177 Oe e 1909 Oe. Esses valores sofreram, conforme Figura 9a, oscilações com o aumento da temperatura e não sofreram tanta variação entre os valores mínimo e máximo de temperatura. Para a amostra Zn3 a constante de anisotropia cúbica variou entre 3578 emu.Oe/g e 13933 emu.Oe/g, enquanto o campo de anisotropia variou entre 246 Oe e 1043 Oe. Para essa amostra prevaleceu uma queda nos valores de anisotropia, Figura 9b. Para Zn5 a constante de anisotropia cúbica variou entre 4410 emu.Oe/g e 27687 emu.Oe/g e o campo de anisotropia entre 646 Oe e 1821 Oe, tendo variações mais comportadas que as das amostras anteriores, ver Figura 9c.

Para as amostras de YIG dopadas com Níquel os ajustes foram realizados em uma região de campo magnético entre 2 kOe e 3 kOe. A magnetização de saturação dessas amostras variou entre 24,75 emu/g e 37,54 emu/g. Assim como as amostras dopadas com zinco, as dopadas

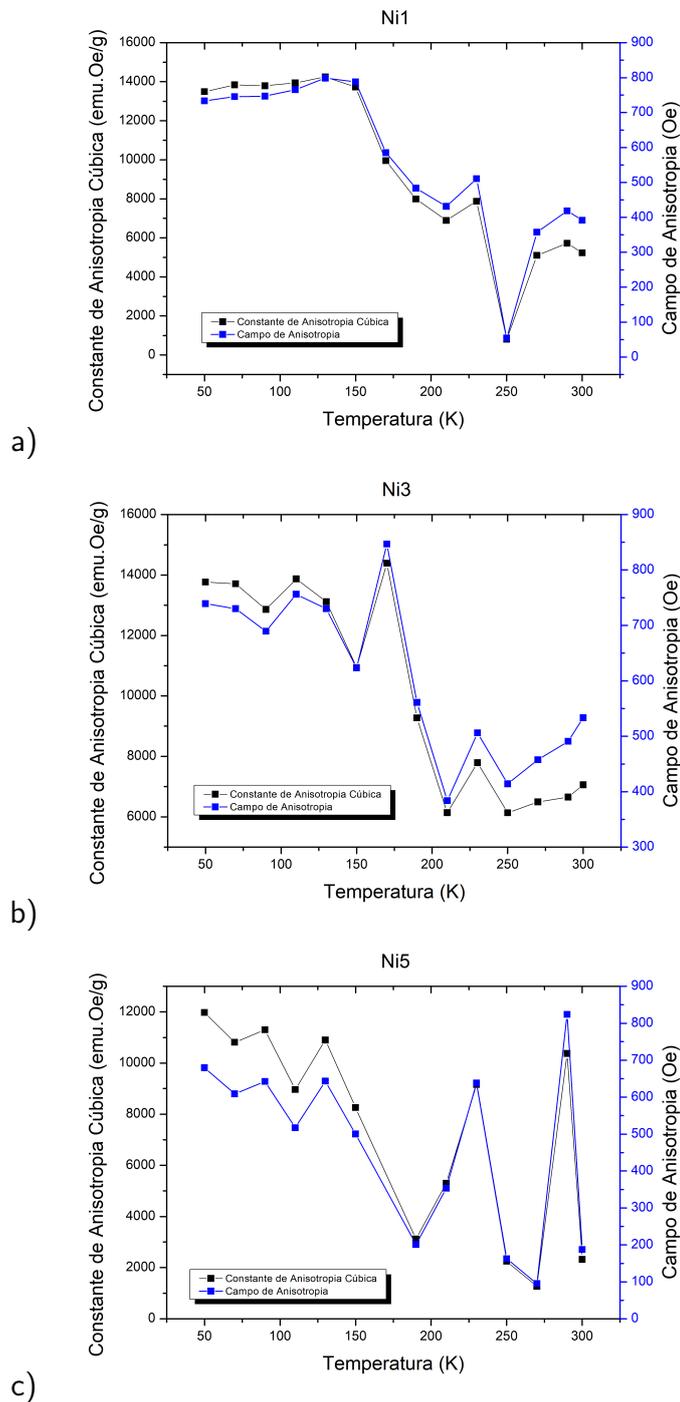
Figura 9 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Zn1 b) Zn3 e c) Zn5.



Fonte: O autor(2023).

com níquel também sofreram muita influência da temperatura em sua constante de anisotropia cúbica e campo de anisotropia. Porém, diferentemente das primeiras, estas demonstraram uma tendência de queda com o aumento da temperatura. Para as três amostras, a queda nos valores de constante de anisotropia começa a ser mais acentuada a partir de 150 K, Figura

Figura 10 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Ni1 b) Ni3 e c) Ni5.



Fonte: O autor(2023)

10. A constante de anisotropia cúbica da amostra Ni1 variou entre 808 emu.Oe/g e 14251 emu.Oe/g. Já o campo de anisotropia variou entre 54 Oe e 798 Oe, Figura 10a, é importante notar que abaixo de 150 K essas grandezas mantiveram uma variação muito pequena, o que indica que em baixas temperaturas a anisotropia dessa amostra é pouco influenciada por

efeitos térmicos. Para Ni₃, Figura 10b, a constante de anisotropia houve uma variação da constante de anisotropia cúbica em torno de 1350 emu.Oe/g até 130 K. O comportamento dessas grandezas para Ni₅ foi semelhante às anteriores, Figura 10 c.

Os ajustes para os dados das amostras de YIG dopadas com cobalto foram realizados em campos magnéticos entre 24 kOe e 30 kOe. Diferentemente das amostras já apresentadas, as amostras de YIG dopadas com cobalto sofreram um aumento de suas constante de anisotropia cúbica e campo de anisotropia. Quanto à magnetização de saturação, esta variou entre 25,94 emu/g e 37,12 emu/g. Tanto a constante de anisotropia cúbica quanto o campo de anisotropia sofreram oscilações com o aumento de temperatura, ver Figura 11.

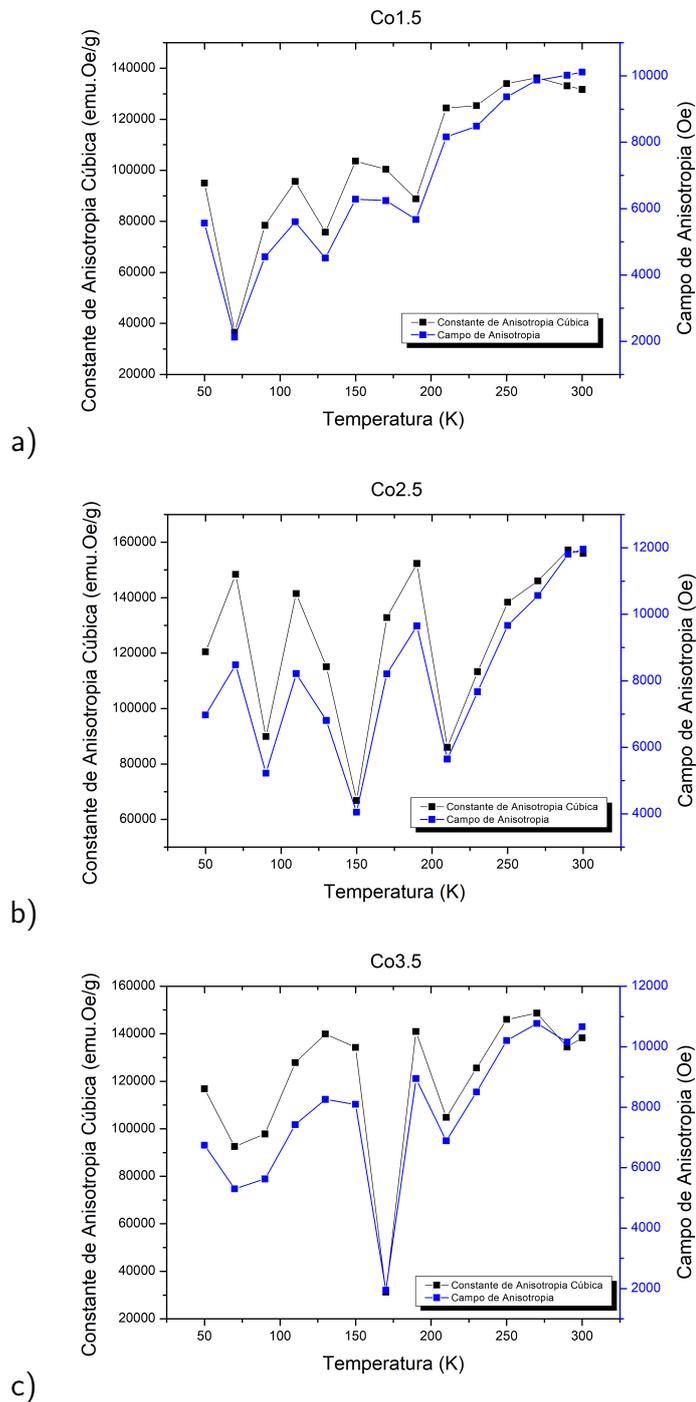
Para as amostras dopadas e co-dopadas com Gd e La a LAS que se mostrou mais adequada foi a 4.4, cujos coeficientes R^2 variaram entre 0,99266 e 0,99999. Os ajustes foram realizados em região de campo entre 10 kOe e 20 kOe.

Na Figura 12 são mostradas as variações da constante de anisotropia cúbica e do campo de anisotropia para as amostras dopadas com 3 % de gadolínio e 3 % de lantânio. Essas grandezas sofreram várias variações com a temperatura, sempre aumentando e diminuindo progressivamente, contudo possuem valores bem menores que as amostras vistas anteriormente, isso se dá principalmente pelo caráter paramagnético do gadolínio e do lantânio, que é mais forte que o do zinco.

Para as amostras co-dopadas com Gd e La, Figura 13, o comportamento da constante de anisotropia cúbica e do campo de anisotropia foi semelhante, oscilando com o aumento da temperatura. Porém para a amostra com menor concentração de La houve uma queda considerável no valor dessas grandezas em temperatura de 300 K, Figura 13a. Essas grandezas apresentaram valores próximos aos apresentados na literatura (OLIVEIRA et al., 2019; CAPKU; YILDIZ, 2021), considerando que a densidade das amostra aqui sintetizadas não sofreu significativo desvio da densidade adotada para o YIG.

As duas amostras de YIG utilizadas nesse trabalho tiveram as características magnéticas estudadas através de leis de aproximação diferentes enquanto para a primeira (YIG) utilizamos a lei 4.3, para a segunda (YIG2) utilizamos a lei 4.4. Na Figura 14, estão apresentados o comportamento da constante de anisotropia cúbica e do campo de anisotropia em função da temperatura, para as duas amostras. É notável a grande diferença entre esses valores para as duas amostras, isso pode se dar pela diferença em seus tamanhos, bem como sutis mudanças no processo de síntese, que pode gerar grandes mudanças nas características magnéticas do YIG.

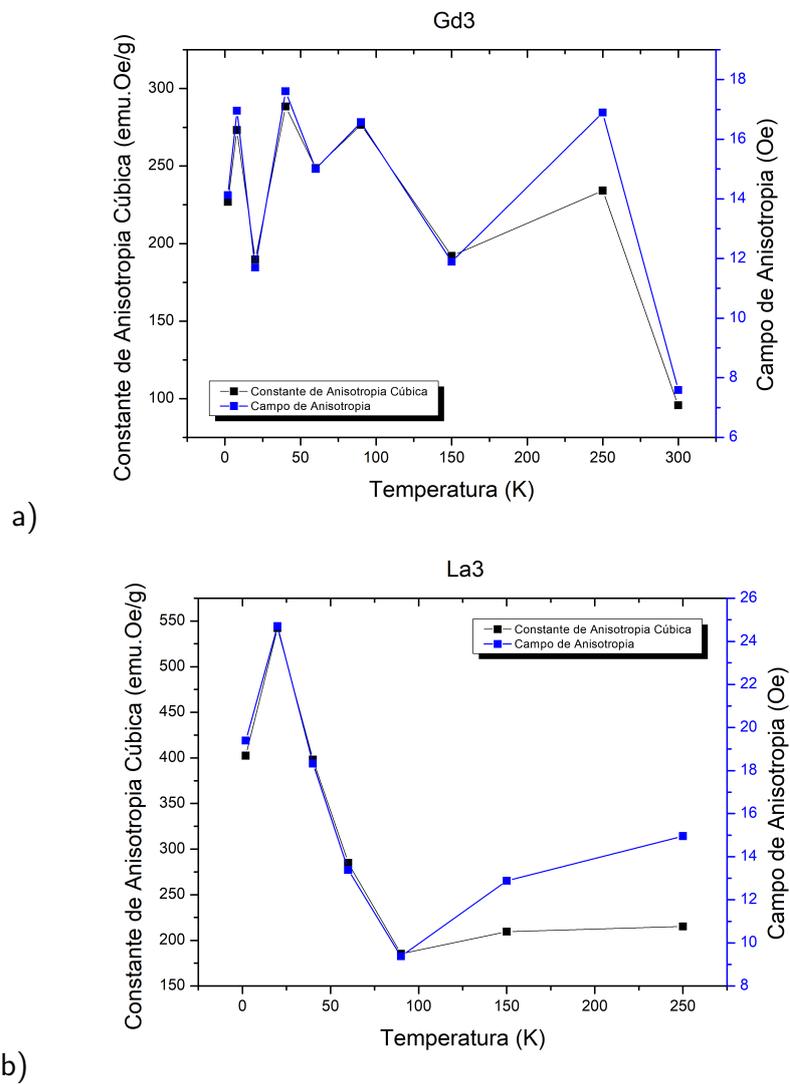
Figura 11 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para as amostras a) Co_{1,5} b) Co_{2,5} e c) Co_{3,5}.



Fonte: O autor(2023).

Vimos que através de uma boa escolha da lei de aproximação, podemos obter importantes grandezas magnéticas. Em particular pudemos observar que a constante de anisotropia cúbica e o campo de anisotropia são fortemente influenciados pela temperatura para as amostras aqui estudadas. E no próximo capítulo estudaremos como varia a magnetização de saturação

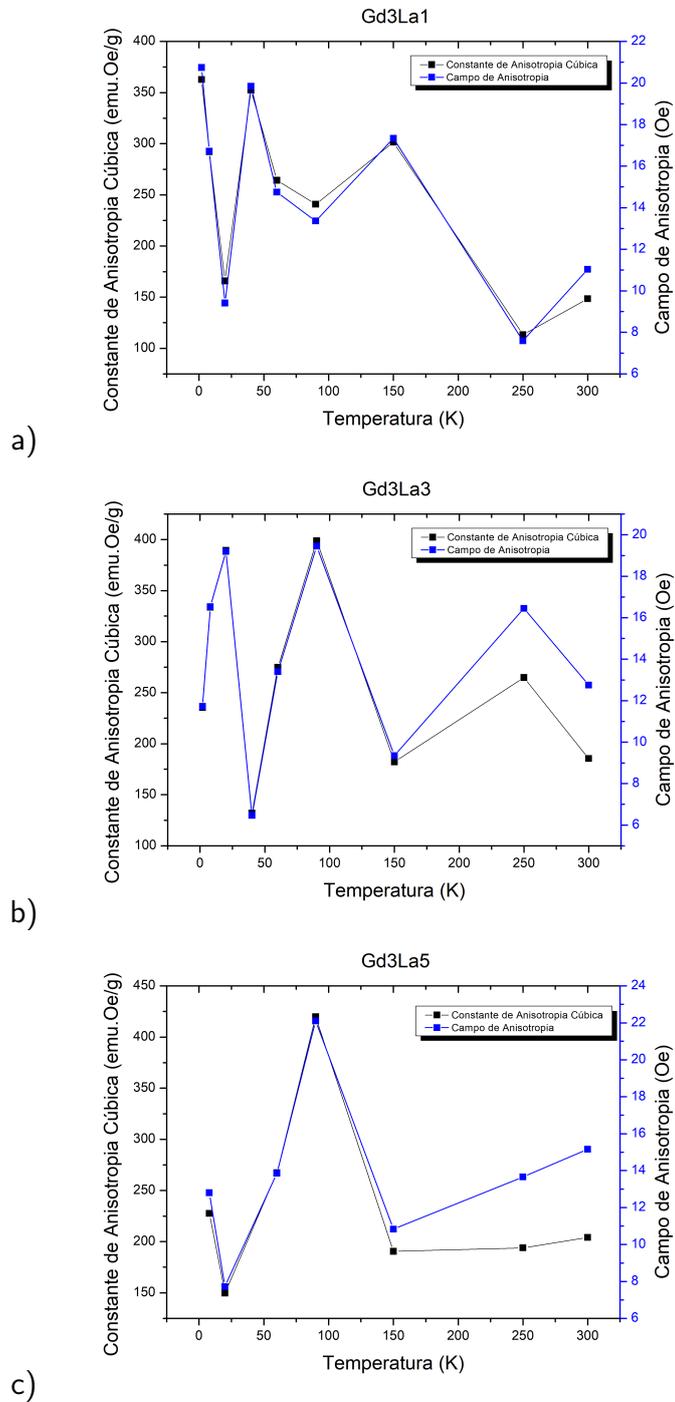
Figura 12 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) Ga3 e b) La3.



Fonte: O autor(2023).

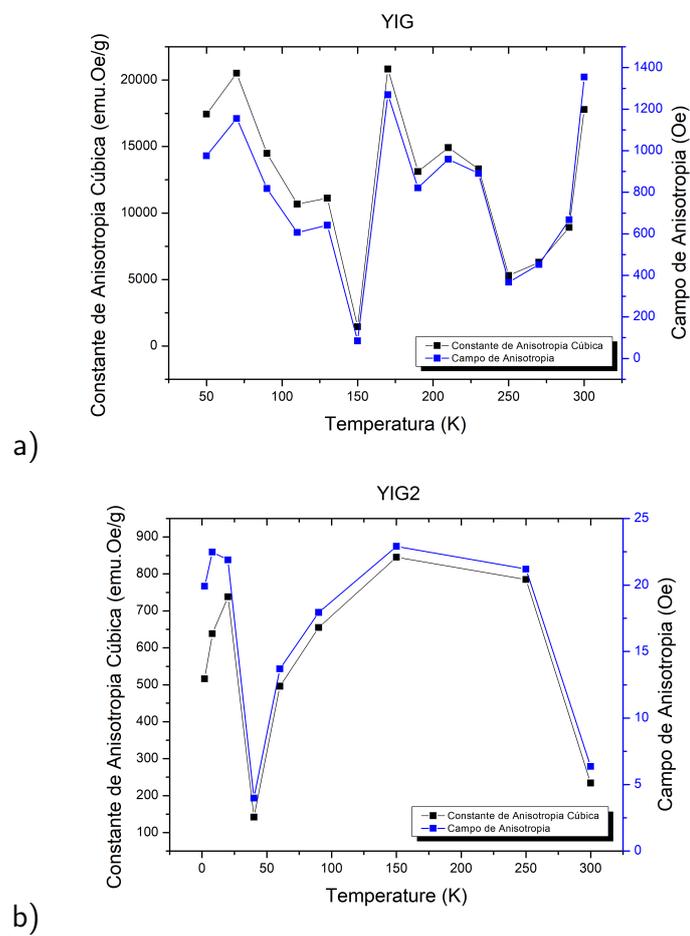
dessas amostras com a temperatura.

Figura 13 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) Gd3La1 b) Gd3La3 e c) Gd3La5.



Fonte: O autor(2023).

Figura 14 – Constantes de anisotropia cúbica e campos de anisotropia em função da temperatura para a amostra a) YIG b) YIG2.



Fonte: O autor(2023).

5 CURVAS DA MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Neste capítulo estudaremos o comportamento da magnetização de saturação das amostras em função da temperatura. Faremos também uma análise detalhada da proposta de Cojocarú 2.39 para as amostras de YIG dopadas com Zinco e a aplicaremos para as demais amostras. Um dos objetivos deste trabalho é fazer uma correlação entre as constantes do ajuste da proposta de Cojocarú 2.39 e as características estruturais obtidas por difração de raios-X e microscopia de nossas amostras. Veremos também como se dá a variação da constante de troca efetiva com a dopagem e co-dopagem. Essas constantes de troca foram obtidas através do coeficiente B' da proposta de Cojocarú 2.39.

Como mencionado no capítulo 3, os ajustes dos dados $M \times H$ para as amostras de YIG dopado com Zinco, Níquel e Cobalto, assim como para a primeira amostra de YIG puro, foram realizados através da "Lei de Approach" 4.3. Essa proposta possui um coeficiente a relativo a desordem estrutural, um coeficiente b diretamente ligado à constante de anisotropia cúbica, divididos por H e H^2 , respectivamente. Além do coeficiente multiplicativo M_S , que nos dá a magnetização de saturação da amostra em questão. Para essas amostras, que foram medidas em temperaturas entre 50 K e 300 K, pudemos obter o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura, que será discutido nas próximas seções.

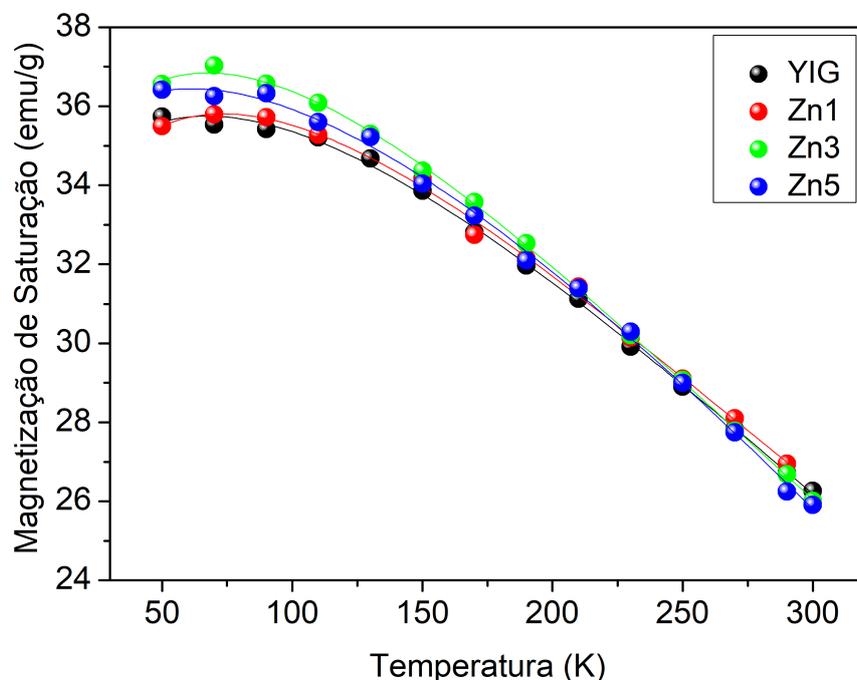
Para as amostras dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio, bem como para amostra YIG2, os ajustes foram realizados utilizando a "Lei de Approach" 4.4. Essa lei possui um termo adicional, kH , que é referente à susceptibilidade magnética que surge com a aplicação do campo magnético externo devido a possíveis fases paramagnéticas da amostra. Para essas, as medidas foram realizadas em temperaturas entre 2 K e 300 K, de forma que também pudemos obter o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura, como veremos nas próximas seções.

Os resultados das amostras de YIG dopado e co-dopado com Gadolínio e Lantânio, obtidos pela proposta de Cojocarú foram analisadas com base apenas em microscopia e Raios-X. Essa abordagem foi feita para termos melhor utilização da nossa metodologia através da proposta de Cojocarú como um método de auxílio na interpretação desses resultados.

5.1 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM ZN

Os dados da magnetização de saturação das amostras de YIG dopadas com zinco estão apresentados no gráfico da Figura 15, sendo representados pelos pontos. Notamos desse gráfico que em $50K$ a magnetização de saturação das amostras fica próxima a 36 emu/g . Enquanto que para a temperatura ambiente, se concentram próximo a 26 emu/g . Podemos notar que há um máximo nos valores de M_S próximo a $70K$, esse máximo não é previsto pelas teorias de Bloch (BLOCH, 1930) e Dyson (DYSON, 1956). Notamos um perfil idêntico em todas as amostras, o que era esperado devido à baixa concentração de dopante utilizada. É importante notar que a magnetização de saturação das amostras se cruzam em um ponto entre 200 K e 250 k . Esse encontro dos valores de magnetização pode ser encarado como um indicativo de desordem estrutural das amostras, induzida pela dopagem, que em determinada temperatura vem a equilibrar(ou desequilibrar) os efeitos térmicos advindos do aumento da temperatura.

Figura 15 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopado com zinco para 0, 1, 3 e 5% de Zn. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos por meio da lei de approach.



Fonte: O autor(2023).

Note que em $50K$ há uma pequena diminuição na magnetização de saturação com a dopagem de YIG para Zn1, seguido de um aumento para Zn5 até Zn3. Já em $300k$, temos em ordem

crecente de magnetização de saturação: Zn5, Zn3, YIG e Zn1. É interessante notar também que há uma certa "competição" entre as curvas das amostras de YIG puro e da dopada com 1% de zinco, que se entrelaçam continuamente até a temperatura ambiente.

Para estudar $M_S \times T$, de forma mais efetiva, utilizamos a proposta de Cojocarú 2.39 para ajustar os dados obtidos pela lei de "approach" através da Equação 5.1, que diferem da anterior por apóstrofos em suas constantes, o que será explicado mais adiante. As curvas então obtidas para as quatro amostras estão apresentadas na Figura 15. Sendo representado pelas linhas sólidas, o ajuste pela proposta de Cojocarú nos retornou os valores das constantes M_0 , B' , F' e C'' que serão analisados sob a luz da microestrutura das amostras mais adiante. Esses ajustes retornaram valores de R^2 entre 0,99970 e 0,99998, tendo sido, portanto um bom ajuste dos dados.

$$M_S(T) = M_0 \left[1 - B'T^{\frac{3}{2}} - F'T \ln T - C''T \right] . \quad (5.1)$$

Em trabalhos anteriores, não havia sido encontrado uma função que se ajustasse bem aos dados de $M_S \times T$ para essas amostras. Na referência (PEÑA-GARCIA et al., 2018), são realizados ajustes de dados experimentais através das propostas de Kobler (KÖBLER; HOSER; HUPFELD, 2003) e de uma proposta anterior de Cojocarú (COJOCARU, 2011), onde adicionava apenas o caráter finito das amostras à teoria de Bloch (BLOCH, 1930) para $M_S \times T$. Essas propostas foram bem sucedidas nos ajustes em temperaturas mais próximas à ambiente, contudo não foram capazes de prever o máximo de magnetização de saturação diferente de $0K$ que nossas amostras apresentaram. Assim, temos um bom indicativo de que a proposta consegue absorver a desordem estrutural advinda das substituições dos cátions, e as mudanças de forma que puderam ser vistas no Capítulo 3.

Na Tabela 9, são apresentados os valores dos coeficientes M_0 , B' , F' e C'' , obtidos dos ajustes com 5.1. Os módulos das constantes B' , F' e C'' sofreram um aumento com a dopagem, seguido de uma diminuição com o aumento da concentração do zinco, sendo essa diminuição mais acentuada entre as amostras com 3% e 5% do dopante. Mais adiantes, voltaremos a atenção a essas constantes mais detalhadamente.

A magnetização de saturação em zero absoluto, M_0 , sofreu uma diminuição com a dopagem, e um aumento progressivo com o aumento da concentração de zinco. Os valores obtidos estão de acordo com os reportados pela literatura. A exemplo, S.Hosseinzadeh *et.al.* encontraram o valor de 26,26 emu/g para nanopartículas de YIG de 17 nm (HOSSEINZADEH et al.,

Tabela 7 – Valores dos coeficientes obtidos dos ajustes da proposta de Cojocarú aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Zn.

Amostra	$M_0(\text{emu/g})$	$B'(10^{-4})$	F'	C''
YIG	30,6873	-2,4385	0,00346	-0,01500
Zn1	28,9352	-3,8175	0,00488	-0,02091
Zn3	30,2978	-3,7167	0,00473	-0,02007
Zn5	32,6645	-1,2400	0,00237	-0,01068

Fonte: O autor(2023).

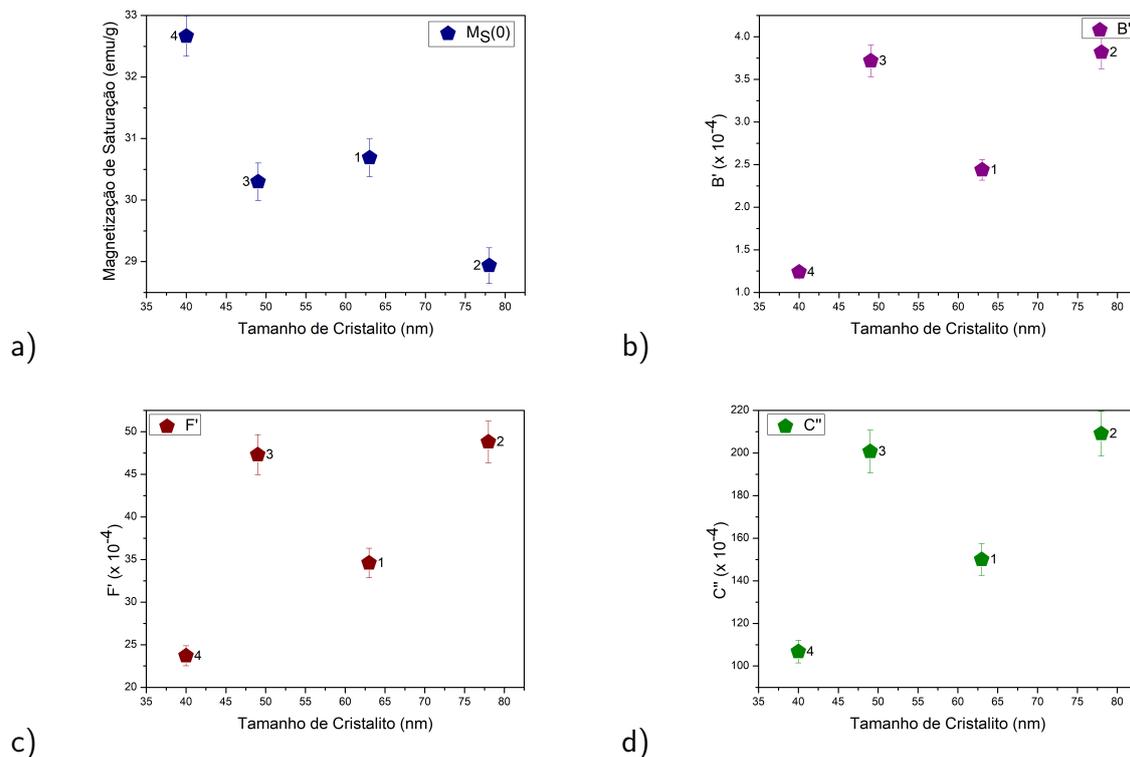
2019) e R.D Sanchez *et.al.* (SÁNCHEZ *et al.*, 2002) encontraram valores entre 33 emu/g e 38 emu/g para partículas de YIG entre 45 nm e 440 nm.

Em trabalhos encontrados na literatura é comum realizar-se os ajustes dos dados experimentais com funções $M_S(T)$, porém não há discussão a respeito dos valores que esses ajustes retornam em suas constantes nem uma correlação entre esses valores e a estrutura (SOLT, 1962; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2018; HOSSEINZADEH *et al.*, 2019). E como vimos no capítulo 2, essas constantes levam em consideração características estruturais do material estudado. Quando falamos da proposta utilizada nesse trabalho, vemos que cada constante leva em consideração uma característica a respeito do material. Dessa forma, analisaremos como ocorrem as variações das constantes obtidas pela proposta de Cojocarú e realizaremos um estudo sobre a microestrutura de nossas amostras, a fim de avaliar não só o bom ajuste dos pontos experimentais, como também as propriedades físicas e estruturais que a proposta envolve. A proposta de Cojocarú utilizada neste trabalho busca englobar o tamanho finito de nanopartículas, sua forma, volume e diferentes ambientes em que estejam inseridas. Assim, as amostras de YIG dopadas com Zinco mostraram uma boa oportunidade de testar essa proposta, devido a sua mudança de formato, tamanhos de cristalito e parâmetro de rede, que indicam desordem estrutural. Afim de vermos a real adequação da proposta utilizada, começaremos estudando a variação de M_0 , B' , F' e C'' em função do tamanho de cristalito. Na Figura 16, podemos ver como ocorrem essas variações, nos gráficos, os pontos estão indicados de acordo com a ordem crescente de concentração do dopante. Assim, o ponto 1 é referente à amostra YIG, o ponto 2 à amostra Zn1, o ponto 3 à amostra Zn3 e o ponto 4 à amostra Zn5, respectivamente dopadas com 0%, 1%, 3% e 5% de zinco.

É esperado, a primeiro momento, que ao se substituir íons magnéticos por íons não magnéticos haja uma diminuição na magnetização. Contudo, para o YIG isso dependerá da localização

dos íons que estão sendo substituídos. Como mencionado no capítulo 2, o ferrimagnetismo do YIG se dá pelos momentos magnéticos em redes opostas, estando a maior quantidade de Fe^{3+} presente em redes tetraédricas. Olhando para o gráfico da Figura 16a, vemos que há uma queda na magnetização de Saturação a zero Kelvin com a dopagem seguida de um progressivo aumento com o aumento da concentração do dopante, vemos também que com a diminuição do tamanho de cristalito há aumento da magnetização de saturação. O aumento na magnetização com a inserção de íons Zn^{2+} , pode ser interpretado como uma preferência desses íons pelas redes octaédricas, que já possuem um momento magnético total menor que as tetraédricas. Porém, como o aumento não ocorre de forma linear, podemos inferir que íons Fe^{3+} em redes tetraédricas também são substituídos. Segundo reportado por Peña-Garcia *et.al.* (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2017), a diminuição do tamanho de cristalito está diretamente ligada ao estresse induzido na estrutura cristalina. Contudo, ainda não podemos afirmar claramente, uma relação entre a magnetização de saturação em $0K$ e o tamanho de cristalito. É importante notar também que em temperatura ambiente, há um aumento em M_S , seguido de uma diminuição, sendo portanto o oposto do que ocorre em $0K$.

Figura 16 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas com Zinco: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



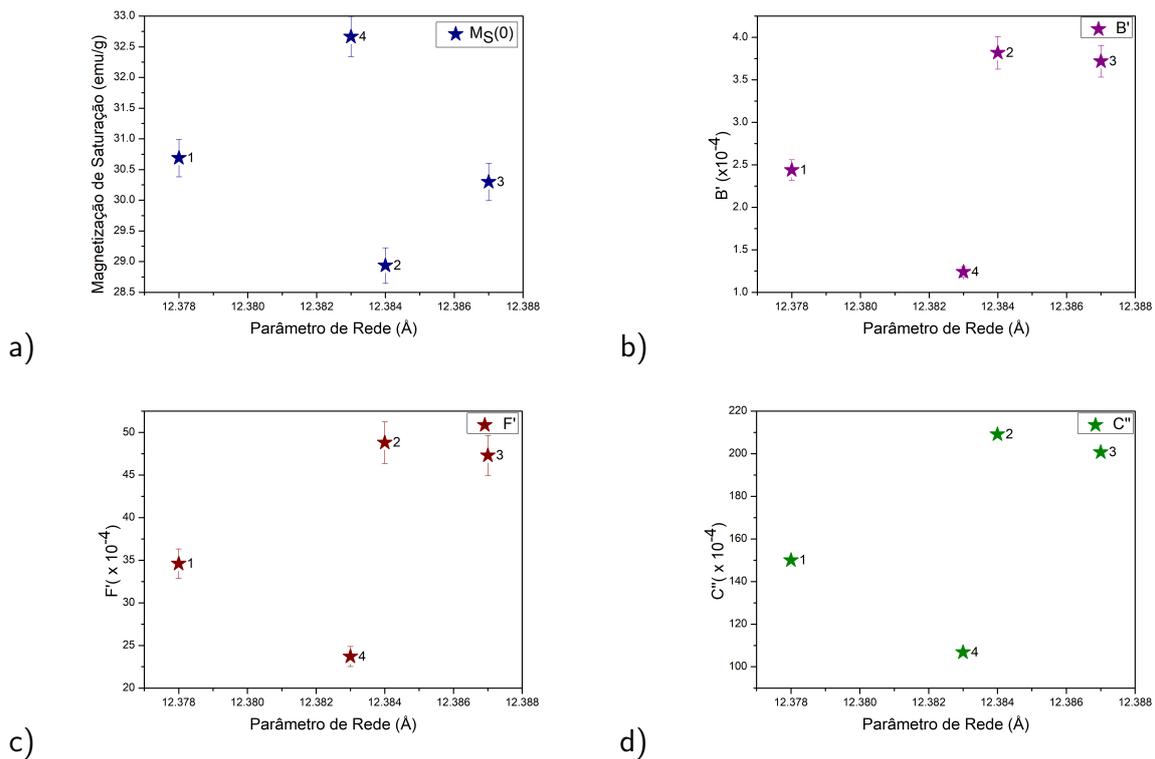
Fonte: O autor(2023).

A Figura 16b, mostra os valores de B' função do tamanho do cristalito de cada amostra. Com a dopagem, há um aumento significativo dessa constante, já quando observamos a diferença deste valor com 1% e 3% de zinco, ele é praticamente constante. Da amostra Zn3 para a Zn5 há contudo uma queda significativa nessa constante. Não podemos observar claramente a dependência dessa constante com o tamanho de cristalito. Contudo podemos notar que para as duas amostras que sofreram uma grande variação nessa constante, também houve uma grande variação em M_0 . E como B' é inversamente proporcional à constante efetiva de troca J , podemos deduzir a princípio, que há uma forte ligação entre esses dois valores, que nos dizem que quando a constante de troca aumenta, também aumenta o valor da magnetização de saturação em $0K$. Na literatura podemos encontrar valores de B com ordem de grandeza semelhante aos encontrados neste trabalho (HOSSEINZADEH et al., 2019; SÁNCHEZ et al., 2002). A Figura 16c, mostra como variam os valores de F' com o tamanho de cristalito, obtido da difração de raios-X. É possível ver um claro aumento dessa constante com a dopagem, seguido de uma suave diminuição de Zn1 para Zn3 e uma brusca queda de Zn3 para Zn5. Olhando para o tamanho de cristalito, vemos uma diminuição que é da constante com o tamanho de cristalito, pode-se observar também que em uma pequena diminuição do tamanho de cristalito houve uma grande variação nessa constante, como vemos de Zn3 para Zn5, e para uma grande variação do tamanho de cristalito, vemos uma variação que não tão significativa quanto a anterior. Essa constante busca englobar aspectos do formato das partículas¹. Retornando à Figura 6, é possível notar que a diferença mais brusca no formato das partículas ocorre justamente para aquelas que apresentam uma variação brusca na constante F' . Note que, a mudança de Zn1 para Zn3 é principalmente uma aglomeração de partículas com pequenas mudanças em seu formato. Essa constante é também inversamente proporcional à constante de troca, que varia de acordo com o parâmetro de rede de um material, e pode ser uma das razões para o comportamento dessa constante, assim como as condições de contorno que são difíceis de serem analisadas. Na Figura 16d é mostrado o comportamento da constante C'' em função do tamanho de cristalito. A constante C da proposta de Cojocarú é inversamente proporcional ao produto entre a constante de troca efetiva e o volume das partículas. Dessa forma, sem o conhecimento da variação de J , podemos dizer que há uma dependência entre essa constante e o tamanho de cristalito, caso o volume das partículas forem diretamente proporcionais ao tamanho de cristalito, como em partículas cúbicas. Vale

¹ Como visto no capítulo 2: $F \sim \frac{1}{J} \left(\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z} \right)$.

ressaltar contudo, que o tamanho de cristalito determinado por DRX é uma dimensão linear e não reflete o formato das partículas nem, por conseguinte, seu volume. Mais a frente veremos como a constante C'' difere da constante C e retornaremos para sua análise. Vamos, antes disso, analisar o comportamento das constantes com as mudanças no parâmetro de rede.

Figura 17 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Parâmetro de Rede para as amostras de YIG dopadas com Zinco: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



Fonte: O autor(2023).

Na Figura 17, são mostrados os gráficos dos parâmetros M_0 , B' , C'' e F' , obtidos através dos ajustes em função do parâmetro de rede. Na Figura 17a, vemos o comportamento da magnetização de saturação em $0k$, não é possível vermos uma dependência clara entre as duas grandezas. A princípio há um aumento da magnetização com o aumento do parâmetro de rede, sendo interrompido por um aumento brusco com a diminuição do parâmetro para Zn5. Esse resultado pode indicar uma acomodação dos íons Zn^{2+} . Portanto, podemos concluir que não é possível encontrar uma relação direta entre M_0 o tamanho de cristalito e nem o parâmetro de rede, apenas com a concentração do dopante. Na Figura 17b, é apresentado o comportamento da constante B' em função do parâmetro de rede. Observamos que há um aumento de B' com o aumento do parâmetro de rede ocasionado pela dopagem e logo após uma pequena diminuição. Porém quando partimos para a última amostra, há uma grande

diminuição nessa constante. Como essa constante está diretamente relacionada à constante de troca do material, esse resultado corrobora nossa hipótese a respeito do reordenamento dos íons de Zn^{2+} para a amostra dopada em 5% de zinco. Para a constante F' vemos que há um aumento com a dopagem, seguido de uma diminuição, independentemente do valor do parâmetro de rede. Semelhante ocorre para C'' . AS constantes F' e C'' não nos trazem um comportamento claro no que diz respeito à boa adequação da função de ajuste $M_S(T)$, sendo então necessárias mais algumas observações. É comum, em trabalhos teóricos, encontrarmos a temperatura em unidades de J , utilizando uma normalização com uma temperatura de referência. Contudo, experimentalmente, essa é uma tarefa difícil de ser realizada, uma vez que esses valores podem mudar para cada amostra, principalmente quando estamos trabalhando em escala nanométrica, como é o caso de nosso estudo. Assim, não podemos simplesmente utilizar o valor de J para o YIG puro e em "bulk", já que estamos investigando diferentes concentrações de dopante.

Alguns trabalhos que utilizam a proposta de Cojocarú 2.39 utilizam unidade de temperatura para realizar os ajustes (PEÑA-GARCIA et al., 2020), bem como fizemos. Contudo, ao olhar com cuidado à função utilizada, vemos que ela possui um termo logarítmico, o que deveria nos trazer um problema com as unidades de medidas, já que na derivação de $M_S(T)$ a temperatura é normalizada em unidade de J . Por esse motivo, utilizamos as constantes B' , F' e C'' no lugar de B , F e C . O bom ajuste mesmo com isso que parece ser uma inconsistência advém do seguinte: considere que utilizamos uma temperatura normalizada por uma temperatura de referência T' , nossa expressão seguirá conforme mostrado abaixo:

$$1 - \frac{M_S(T)}{M(0)} = BT^{\frac{3}{2}} + FT \ln(T) + CT = \quad (5.2)$$

$$= B \left(\frac{T}{T'} \right)^{\frac{3}{2}} + F \frac{T}{T'} \ln \left(\frac{T}{T'} \right) + C \frac{T}{T'} = \quad (5.3)$$

$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) - F'T \ln(T') + C'T = \quad (5.4)$$

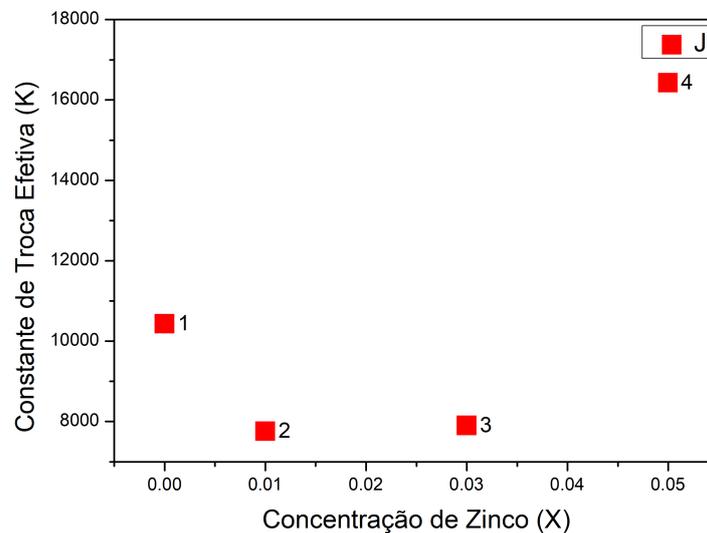
$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) + [C' - F' \ln(T')]T = \quad (5.5)$$

$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) + C''T. \quad (5.6)$$

Nestas expressões T se expressa em Kelvin, $B' = BT'^{-3/2}$, $F' = \frac{F}{T'}$, $C' = \frac{C}{T'}$ e T' é proporcional a J , sendo $C'' = C' - F' \ln(T')$. Dessa maneira, vemos que os valores obtidos com os ajustes feitos nesse trabalho não perdem generalidade pelo uso da temperatura em unidade do SI. Dado isso e com uma expressão de cada coeficiente de ajuste traduzida aos coeficientes da proposta de Cojocarú, é possível fazer algumas considerações.

A equação $B' = \zeta(3/2)S^{-5/2}(4\pi J)^{-3/2}$, expressa a forma explícita do coeficiente B' e que nos permite de forma direta obter o valor de J ou de S , a depender de como seja feita a análise. Supondo que o spin predominante S não mude durante a dopagem, já que as concentrações de Zn são baixas, podemos determinar os valores de J para cada amostra e verificar a dependência com a concentração de Zinco. A curva da Figura 18 apresenta esta dependência. Os valores de J encontrados foram $10429K$, $7759K$, $7902K$ e $16427K$ para as amostras de YIG, Zn1, Zn3 e Zn5, respectivamente.

Figura 18 – Dependência da constante de troca efetiva J em função da concentração de Zinco para todas as amostras.



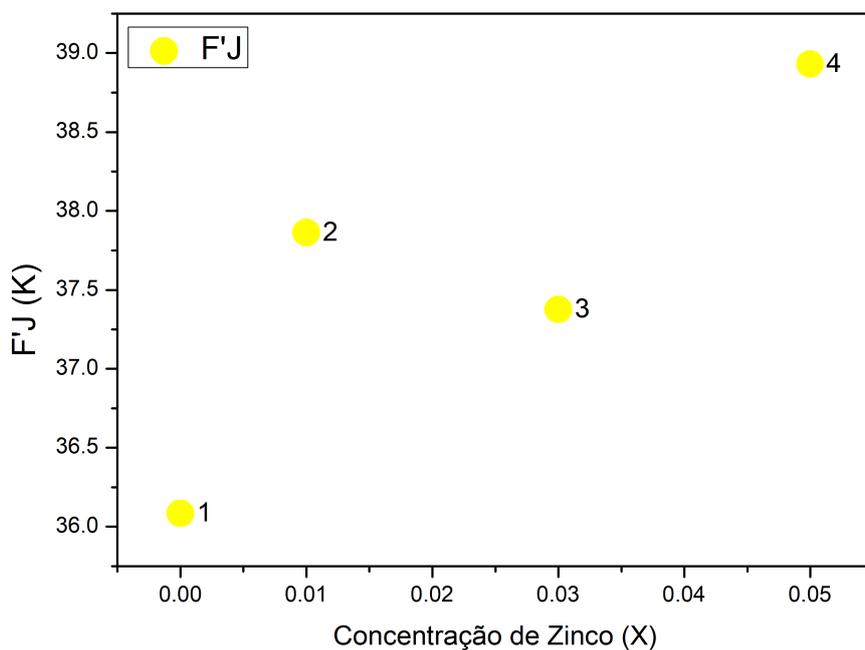
Fonte: O autor(2023).

Encontramos valores bastante altos, se comparados a previsões teóricas de J para filmes de YIG obtidos por A.Kreisel *et.al.* (KREISEL et al., 2009) e I.S. Tupitsyn *et.al.* (TUPITSYN; STAMP; BURIN, 2008), nos quais encontram $1,29K$ e $1,37K$, respectivamente. Essa diferença pode ser compreendida do uso da temperatura de referência que advém do uso de T em kelvin, além da da diferença nas escalas, uma vez que os trabalhos citados utilizam filmes em escala micrométrica e idealizados.

O comportamento de J se mostrou como esperado pela análise das constantes de Cojocarú. Observa-se uma diminuição com a dopagem, seguido de um pequeno aumento e por fim por um aumento brusco para Zn5. O valor de J indica um enfraquecimento do acoplamento ferrimagnético na dopagem até 3% de zinco. É esperado que o acoplamento ferrimagnético diminua com o aumento do parâmetro de rede, esse resultado corrobora nossa interpretação

da reorganização dos íons Zn^{2+} na amostra com 5% de zinco, que junto a efeitos que podem não ter sido considerados, se sobrepõem aos efeitos de distância interatômica. No gráfico d Figura 19, estão os valores de $F'J$ em função da concentração de zinco nas amostras. Com esse produto buscamos uma relação que levasse mais em conta as características individuais das amostras, considerando suas constantes de troca.

Figura 19 – Valores da constante F' multiplicada pelos valores da constante de troca efetiva (J) para cada amostra em função da concentração de zinco.



Fonte: O autor(2023).

É possível observar que podemos traçar duas retas com coeficiente angular positivo, uma para cada par de pontos. Entre algumas interpretações que esse resultado pode ter, uma delas é que esses dois pares de pontos (1,2) e (3,4) representam formatos similares de partículas. De modo que, além de pequenas variações de F' representarem valores semelhantes, partículas em curvas próximas representam formatos similares. Isso advém da análise da microscopia das amostras, onde é possível notar que as duas primeiras possuem formatos similares, o mesmo para as duas últimas, que são aglomeradas. Podemos considerar que há, ainda, fatores não levados em consideração que não são capturados através de nossa análise microestrutural. Contudo, podemos ainda assim concluir que a constante F' está em bom acordo com as mudanças estruturais das partículas de nossas amostras, através de uma visão qualitativa.

Feitas essas considerações, podemos finalizar nossa análise da proposta de Cojocarú 2.39, da qual obtivemos uma boa correspondência com o formato das nossas partículas, demonstrada através o comportamento da constante F' , B' e C'' . As variações de J , obtidas através da constante B' refletiram bem as teorias vigentes a respeito dessa constante. A constante C demonstrou variar com parâmetros não considerados nesta tese para nossas amostras. Podemos portanto afirmar, que a proposta de Cojocarú se adequou muito bem a essa família de amostras.

Nas próximas seções, iremos realizar uma análise sob a luz dessa proposta para as demais amostras ainda não trabalhadas.

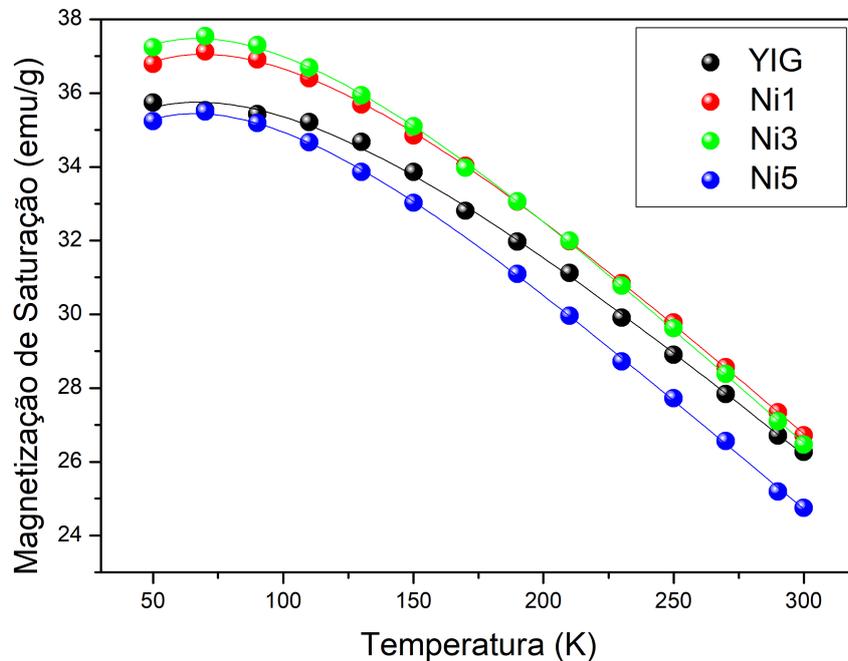
5.2 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM NI

Os dados de magnetização em função de um campo magnético externo para as amostras de YIG dopado com Níquel foram obtidos para campos de até $3kOe$ em temperaturas de $50K$ a $300K$, em intervalos de $20K$ entre as medidas. Os valores de magnetização de saturação nessa região, obtidos através da lei de "approach" 4.3 são mostrados na Figura 20 e representados por pontos.

Vemos que a magnetização de saturação em $50K$ variou em torno de $36,0$ emu/g e em $300K$ variou em torno de $27,0$ emu/g. Podemos observar também que a variação desses valores é maior na temperatura mais baixa, o que indica que as contribuições térmicas nessas amostras contribuem para reverter mudanças nessa grandeza advindas da dopagem. Assim como para as amostras dopadas com zinco, Figura 15, estas amostras também apresentaram um máximo de magnetização de saturação em torno de $70K$. Notamos que os valores de M_S para as amostras YIG e Zn1 são praticamente os mesmos entre $170K$ e $250K$, ponto a partir de qual elas invertem de posição quanto ao valor dessa grandeza.

Conseguimos um bom ajuste para esses pontos através da proposta de Cojocarú 5.1. Os valores de R^2 variaram entre $0,99966$ e $0,99998$, configurando um bom ajuste para esses dados. Notamos um comportamento semelhante entre as curvas $M_S \times T$, para as amostras Zn1 e Zn3, ocorre um entrelaçamento das curvas em uma determinada região. A curva da amostra Zn5 se distancia das demais com o aumento da Temperatura. Na Tabela 8, constam os dados de magnetização de saturação em zero Kelvin e as constantes B' , F' e C'' , obtidas por meio dos ajustes. É notado um aumento da magnetização de saturação em $0K$ com o aumento da concentração de níquel em até 3% , sofrendo uma queda em 5% . A substituição dos íons Fe^{3+} por íons Ni^{2+} pode se dar devido à preferência desses íons por pelas redes octaédricas,

Figura 20 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra de YIG e para as amostras de YIG dopadas com níquel em 1 %, 3% e 5%. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos através da lei de aproximação.



Fonte: O autor(2023).

uma vez que o momento magnético desses íons é menor que o dos íons de ferro, o que causa uma descompensação ainda maior entre as redes. A diminuição brusca da magnetização para a amostra Zn5 pode se dar devido a uma fase de hematita presente nessa amostra, como observado na referência (PEÑA-GARCIA et al., 2019).

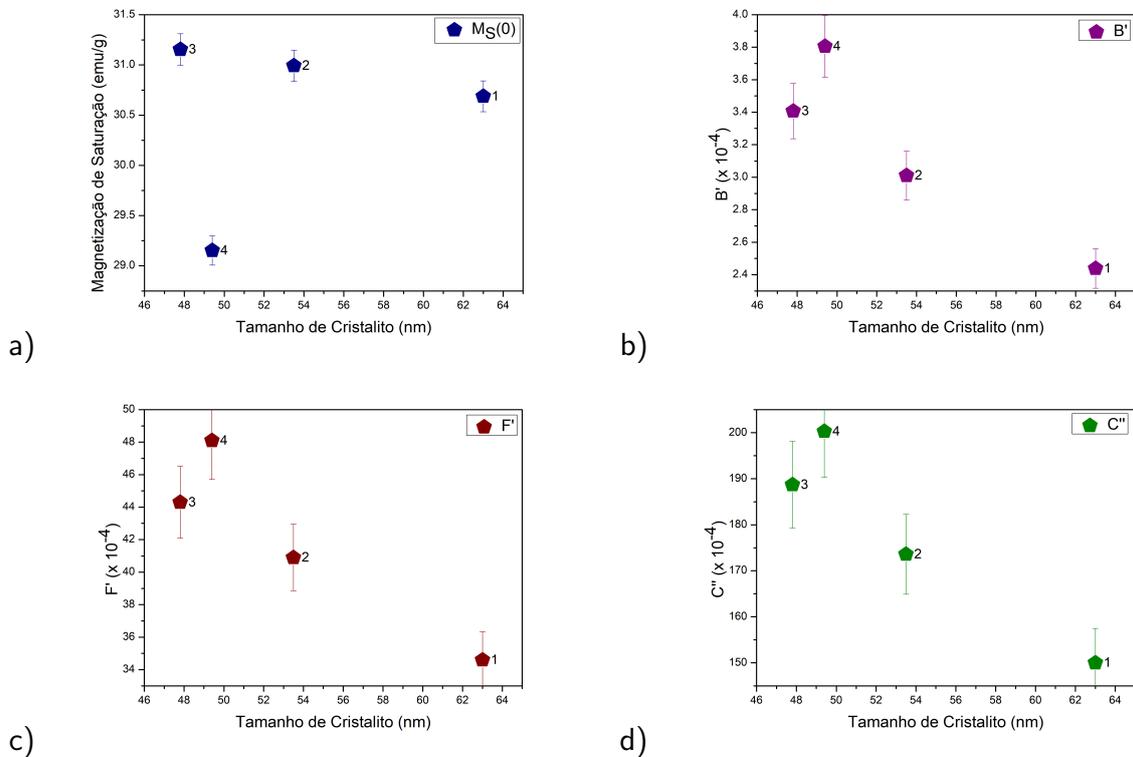
Tabela 8 – Valores dos coeficientes ajustados aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Ni.

Amostra	$M_0(emu/g)$	$B'(10^{-4})$	F'	C''
YIG	30,6873	-2,4385	0,00346	-0,01500
Zn1	30,9928	-3,0105	0,00409	-0,02091
Zn3	31,1541	-3,4066	0,00443	-0,02007
Zn5	29,1529	-3,8060	0,00481	-0,02031

Fonte: O autor(2023).

A constante B' demonstrou um crescimento com a dopagem e seu aumento. Isso indica que há um enfraquecimento no acoplamento ferrimagnético com a dopagem. Na Figura 21b, vemos a variação de B' com o tamanho de cristalito. O comportamento desse coeficiente é

Figura 21 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG dopadas com Níquel: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .

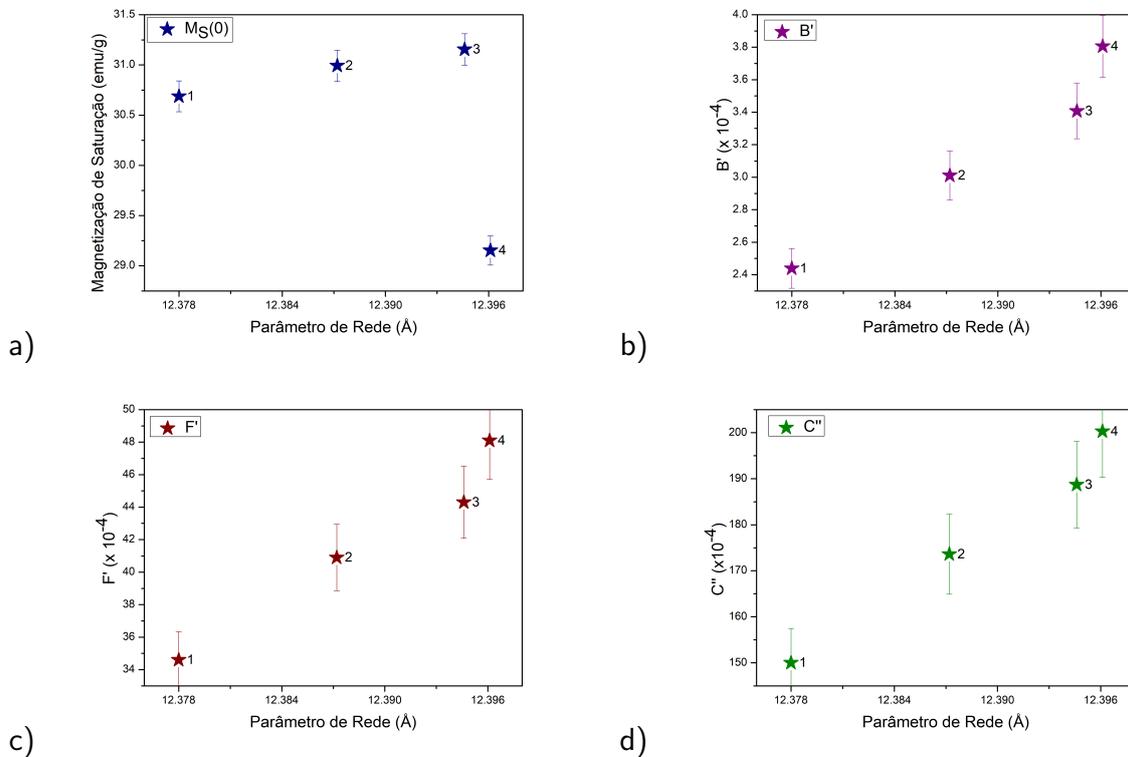


Fonte: O autor(2023).

bem definido com o tamanho de cristalito, sofrendo um aumento quase linear com a diminuição do tamanho de cristalito. A constante F' oscila com o aumento da concentração, contudo ao vermos seu comportamento em função do tamanho de cristalito notamos um comportamento quase linear com a diminuição do tamanho de cristalito, exceto para Zn5. Esse comportamento para essa constante pode indicar que as amostras sofreram pequenas variações em seu formato. A constante C'' , que como mostrado anteriormente é ligada ao volume e ao formato do material demonstrou um comportamento semelhante ao das constantes já mencionadas, aumentando com a diminuição do tamanho de cristalito.

Na Figura 22 é mostrado o comportamento dos coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú em função do Parâmetro de rede. A magnetização de saturação em zero Kelvin apresentou um pequeno aumento junto ao aumento do parâmetro de rede até a amostra Zn3. Já B' mostrou-se aumentar com essa grandeza, esse comportamento corrobora com a suspeita de enfraquecimento do acoplamento ferrimagnético, uma vez que esse acoplamento tende a diminuir com um aumento no parâmetro de rede. Tanto F' quanto C'' apresentaram um aumento junto ao parâmetro de rede. Esse comportamento indica que

Figura 22 – Coeficientes obtidos através dos ajustes pela proposta de Cojocarú 5.1 em função do Parâmetro de Rede para as amostras de YIG dopadas com Níquel: a) Magnetização de saturação em $0K$, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



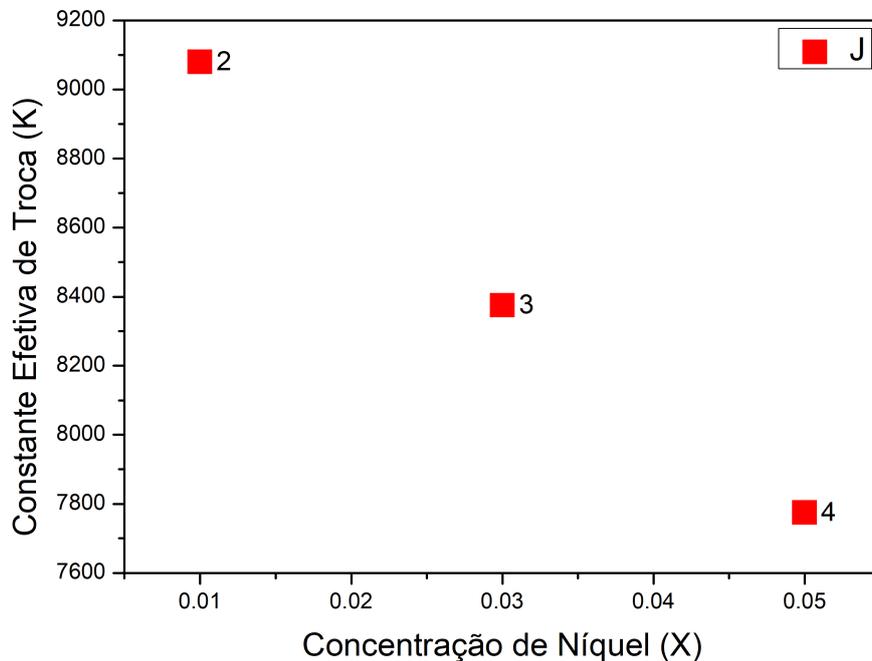
Fonte: O autor(2023).

não há grandes mudanças no formato e no volume das amostras.

Na figura 23, observamos o comportamento a constante efetiva de troca J com a concentração de Níquel para as amostras de YIG dopadas com Níquel. Vemos que há uma diminuição dessa grandeza com o aumento da concentração. Esse comportamento foi previsto anteriormente pelo comportamento da constante B' .

As observações a respeito da forma e volume dessas amostras podem ser confirmadas pelas imagens de microscopia da Figura 7, onde vemos que para todas as amostras temos partículas em formato de bastão sem grandes mudanças com a dopagem. Na próxima seção, faremos algumas observações a respeito das amostras de YIG dopadas com Cobalto.

Figura 23 – Constante de Troca Efetiva em função da concentração de Níquel para todas as amostras Zn1, Zn3 e Zn5.



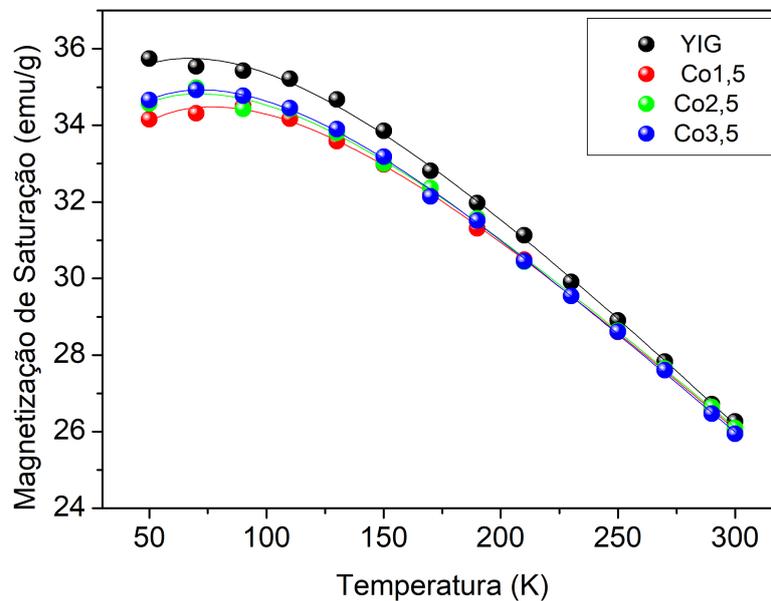
Fonte: O autor(2023).

5.3 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO E TEMPERATURA EM YIG DOPADO COM COBALTO

As amostras de YIG dopado com Cobalto foram submetidas a campos magnéticos de até $30kOe$, em temperaturas entre $30K$ e $300K$, com intervalos de $20K$ entre as medidas. Os valores de magnetização de saturação obtidos através da lei de "approach" 4.3, em função da temperatura são mostrados na Figura 24. É possível ver que há uma grande queda na magnetização de saturação em $50K$ com a dopagem e um aumento progressivo nessa grandeza com o aumento da concentração de Cobalto. Em $300K$ há uma diminuição progressiva da magnetização de saturação com a dopagem e o aumento da concentração do dopante. Observamos também o máximo de magnetização de saturação também presente nas amostras estudadas anteriormente.

O ajuste pela proposta de Cojocar 5.1 é representado na Figura 24 pelas linhas sólidas. Foi obtido um bom ajuste dos dados experimentais com a proposta, verificado pelo coeficiente R^2 que ficou entre 0.99938 e 0.99953. Vemos que as curvas $M_S \times T$ das amostras dopadas

Figura 24 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para a amostra de YIG e para as amostras de YIG dopadas com cobalto em 1,5 %, 2,5% e 3,5%. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos através da lei de aproximação.

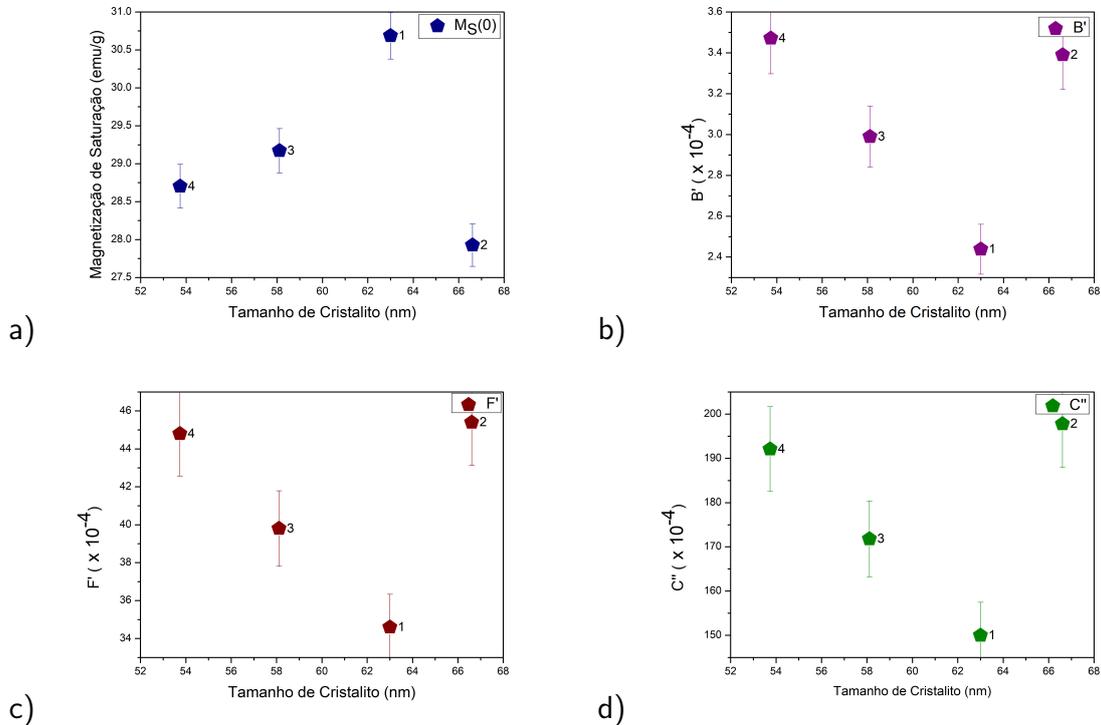


Fonte: O autor(2023).

também se cruzam em temperaturas mais próximas à ambiente. Os valores obtidos desses ajustes em função do tamanho de cristalito são mostrados na Figura 25. A magnetização de saturação em zero Kelvin difere daquela para $50K$, é observada uma diminuição dessa grandeza com a dopagem e uma oscilação com o aumento do dopante. Esse comportamento indica um equilíbrio na substituição de íons Fe^{3+} por Co^{3+} na distribuição entre sítios tetraédricos e octaédricos. O coeficiente B' apresenta um comportamento oposto ao de M_0 , o que representa que a magnetização de saturação desse composto está fortemente relacionado a sua constante efetiva de troca. As constantes F' e C'' , apresentaram comportamentos similares, demonstrando um aumento em seus valores com a diminuição do tamanho de cristalito, comportamento quebrado apenas pela amostra com menos quantidade de Cobalto. Esse resultado pode indicar uma variação mais acentuada no formato das partículas para essa amostra, uma vez que essas constantes estão ligadas à forma e ao volume das partículas.

Na Figura 26, vemos o comportamento dos coeficientes em função do parâmetro de rede para todas as amostras. A magnetização M_0 sofre uma grande queda com a dopagem e o aumento do parâmetro de rede, já para as amostras dopadas há um aumento para a amostra Co2,5 e uma queda para Co3,5. O coeficiente B' sofre um aumento com a dopagem e com o

Figura 25 – Coeficientes da proposta de Cojocarú em função do Tamanho de Cristalito das amostras de YIG dopadas com Cobalto: a) Magnetização de Saturação, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



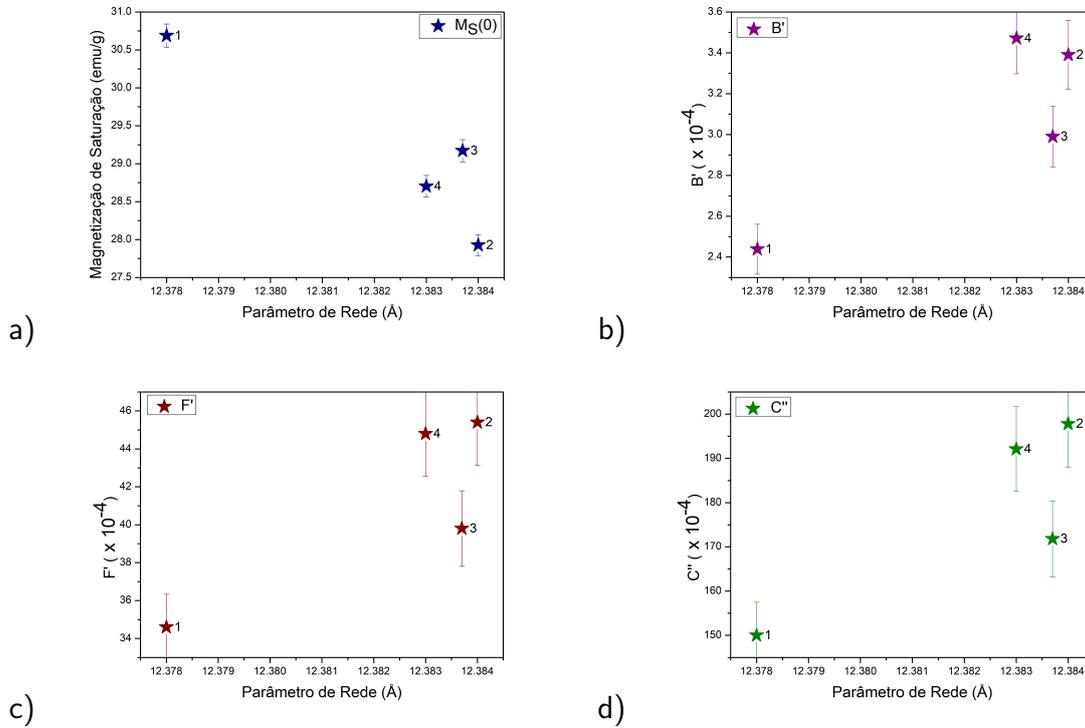
Fonte: O autor(2023).

parâmetro de rede, que indica uma diminuição da constante efetiva de troca. O comportamento das amostras dopadas não depende diretamente do parâmetro de rede. Similarmente, acontece para as constantes C'' e F' , cujo suas pequenas variações indicam pequenas mudanças no volume e forma das partículas dessas amostras.

Na Figura 27 temos a constante efetiva de troca para as amostras de YIG dopadas com Cobalto, onde vemos um fortalecimento do acoplamento ferrimagnético com a dopagem seguido de um enfraquecimento para a amostra Co3,5. As propriedades aqui estudadas são corroboradas pelas observações feitas na referência (PEÑA-GARCIA et al., 2018).

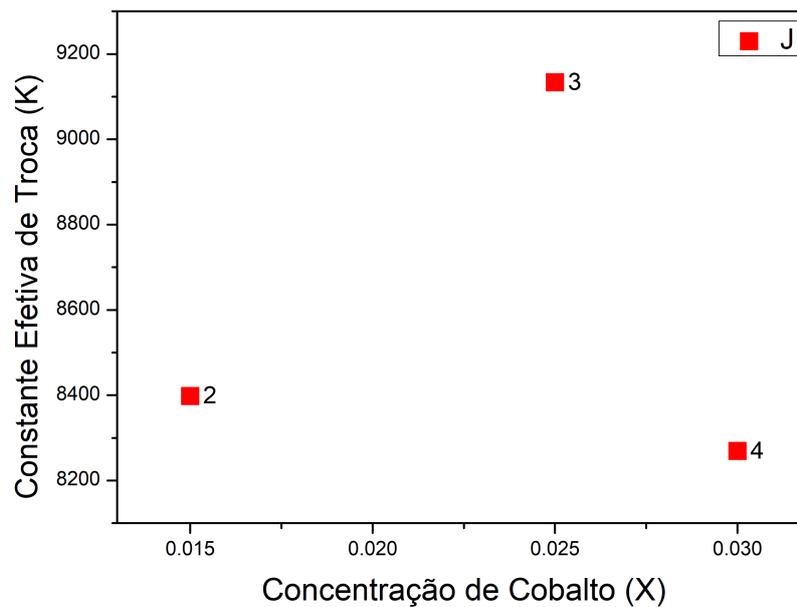
A seguir, estudaremos as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio.

Figura 26 – Coeficientes da proposta de Cojocarú em função do Parâmetro de Rede das amostras de YIG dopadas com Cobalto: a) Magnetização de Saturação, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



Fonte: O autor(2023).

Figura 27 – Constantes de Troca Efetiva J para as amostras de YIG dopadas com Cobalto.



Fonte: O autor(2023).

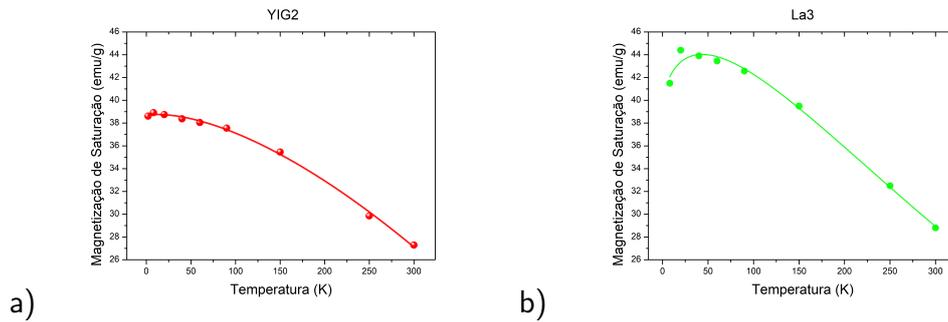
5.4 MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA EM YIG DOPADO E CO-DOPADO COM GADOLÍNEO E LANTÂNIO

As amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gd e La tiveram a magnetização medidas em campo magnético externo de até $20kOe$. A magnetização de saturação das amostras foi obtida através da lei de "approach" 4.4. Para cada temperatura foi realizado o ajuste utilizando a LAS e foram obtidos os valores das constantes a , b e χ .

À temperatura de $300K$, houve uma diminuição na magnetização de saturação com a dopagem por Gd. Isso já era esperando, uma vez que estamos adicionando um elemento paramagnético na estrutura, essa diminuição indica uma possibilidade de os íons Gd^{3+} , que substituem os íons Y^{3+} nas subredes dodecaédricas, estarem se alinhando em sua maioria paralelamente aos íons Fe^{3+} das subredes octaédricas. Diminuição na magnetização de saturação com a dopagem por Gd também foi reportada por Qifan Li *et.al.* Neste trabalho, prepararam pelo método sol-gel filmes de YIG contendo até 15% de Gd. Foi reportado além da diminuição da magnetização de saturação, a posição dos íons Gd^{3+} nos sítios dodecaédricos, a diminuição da largura de linha de FMR e o aumento da temperatura de Curie com o aumento da dopagem (Li *et al.*, 2023). Através dos valores de magnetização de saturação em cada temperatura, obtidos através da LAS foi possível visualizarmos como a essa grandeza varia com a temperatura. Fizemos os ajustes desses dados utilizando a proposta de Cojocarú 5.1. Os gráficos desses ajustes são vistos nas Figuras 28 e 29. A qualidade dos ajustes foi verificada com o fator $R\check{s}$, que teve o menor valor para a amostra 3Gd5La, sendo 0.96936. Portanto, podemos considerar a boa adaptação dos dados dessas amostras com o ajuste. Como vemos na Figura 28 a, a magnetização de saturação do YIG decaiu como esperado de 2K a 300K. Já para a amostra dopada em 3% de La vemos um comportamento diferente do esperado, pois a magnetização de saturação atinge um máximo próximo a $8K$ e diminui novamente, como visto na Figura 28 b.

Para a amostra dopada em 3% de Gd e para as co-dopadas com Gd e La a queda da magnetização de saturação em temperaturas muito baixas também foi vista, Figura 29. Porém, diferente das amostras de YIG puro e dopado com La, essas amostras apresentaram um máximo da magnetização em temperaturas próximas a $100K$. Podemos atribuir essa mudança nas curvas de $M_S \times T$ como efeitos da desordem atômica induzida nos cristais. A amostra com desvio mais acentuado do esperado foi a amostra 3Gd5La que teve uma grande queda em M_S abaixo dos $100K$, Figura 29d. Um máximo para a magnetização de saturação em temperatura

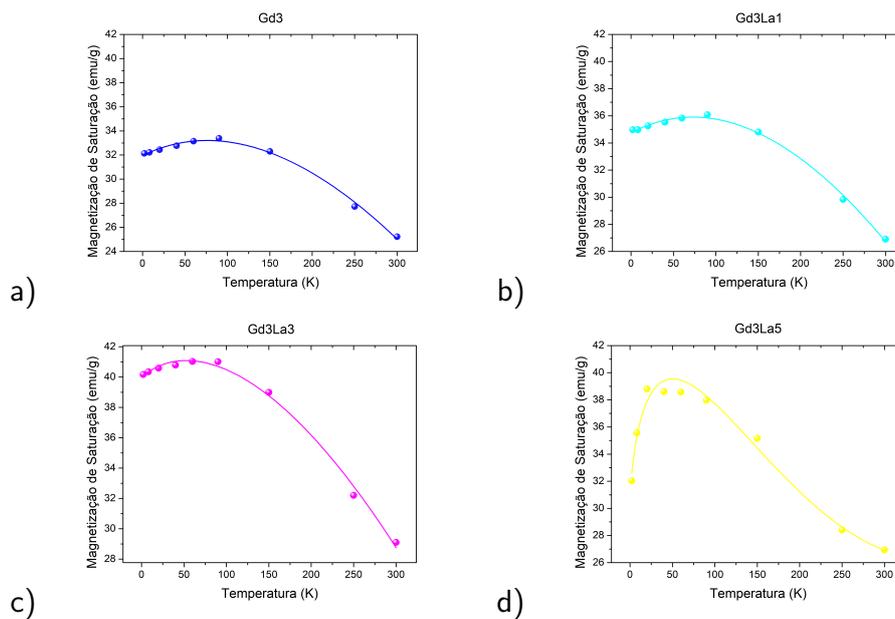
Figura 28 – Magnetização de Saturação em função da temperatura para as amostras a) YIG2 e b) La3.



Fonte: O autor(2023).

diferente de $0K$ também foi reportado para nanopartículas de YIG dopadas com Zinco (SOUSA et al., 2022).

Figura 29 – Magnetização de Saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gd e La: a) Gd3, b) Gd3La1, c) Gd3La3 e d) Gd3La5.



Fonte: O autor(2023).

Através dos ajustes obtemos o valor da magnetização de saturação em $0K(M_0)$, e as constantes B' , C' e F''' , que podem ser vistos na Tabela 9. Diferente do que ocorre à temperatura ambiente, com a dopagem por La, há um aumento considerável na magnetização de saturação, o que indica uma forte influência de energia térmica para o ordenamento dos íons La^{3+} . Para a amostra dopada com Gd e para as co-dopadas com Gd e La, a variação da magnetização de saturação se deu de forma similar à em temperatura ambiente, tendo uma diminuição, seguida de um aumento com o aumento da concentração de La, diminuindo brus-

camente para a amostra com 5% de La. Os valores das constantes sofreram grandes variações com a dopagem e co-dopagem, e serão analisadas adiante.

Tabela 9 – Valores dos coeficientes obtidos da proposta de Cojocarú (em módulo) para as amostras de YIG dopadas e co-dopadas com Gadolínio e Lantânio.

Amostra	$M_0(emu/g)$	$B'(10^{-5})$	$F'(10^{-5})$	$C''(10^{-5})$
YIG2	38,64	6,99	7,95	66,86
3La	39,81	30,59	343	1336
3Gd	32,01	20,82	41,83	49,19
3Gd1La	34,87	22,11	53,44	0,43
3Gd3La	39,92	13,88	5,03	176
3Gd5La	30,72	105	942	35200

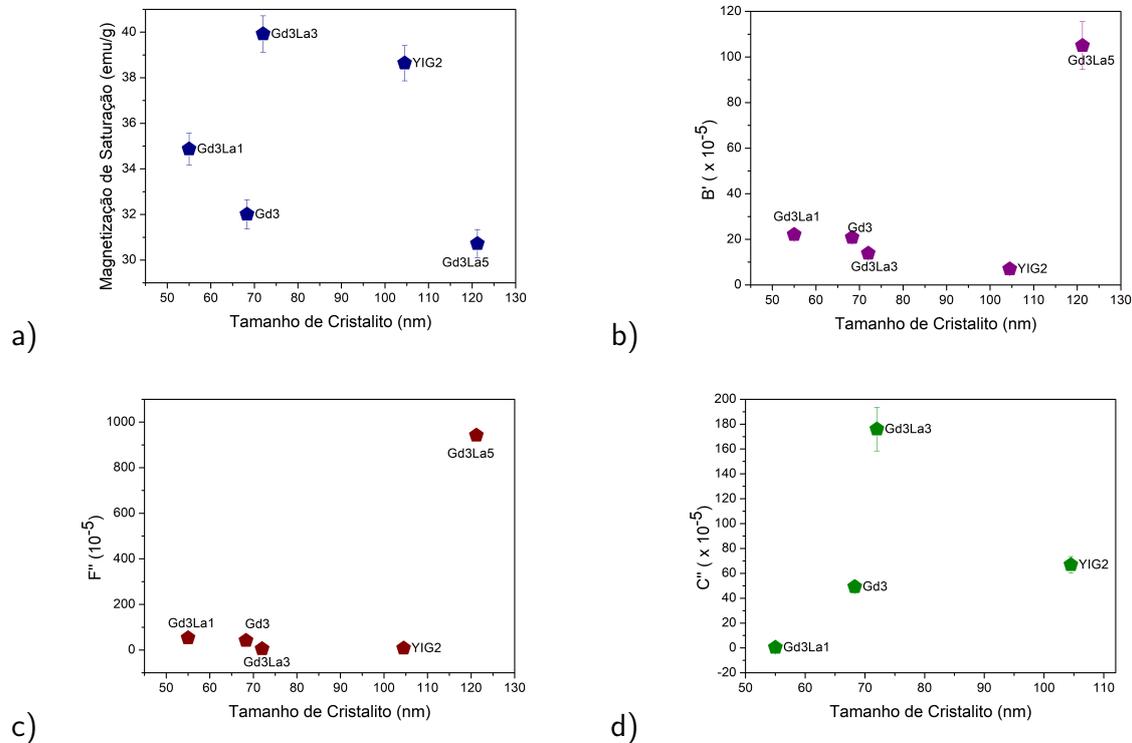
Fonte: O autor(2023).

Para efeitos de análise das amostras sob a luz dessa proposta, trabalharemos apenas com o módulo das constantes. Nas Figuras 30 estão os gráficos dos valores obtidos através dos ajustes em função do tamanho de cristalito das amostras. O gráfico da Figura 30a não apresenta uma dependência clara da magnetização de saturação a $0K$ com o tamanho de cristalito, mas decai com a dopagem e cresce com o aumento da concentração do La como co-dopante até cair bruscamente com 5% de La.

A constante F' , é responsável por englobar o formato das nanopartículas, dessa maneira grandes variações nessa constante indicam variações no formato das nanopartículas. Explicitamente, devemos ter $F' \sim \frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z}$, onde N representa o tamanho do cristal na direção x , y ou z . De acordo com o gráfico da Figura 30b, as amostras apresentam mudanças em seus formatos, embora essas não sejam tão expressivas, com exceção da 3Gd5La que apresentou uma grande variação para esta constante e para a constante C'' .

Ao observarmos o gráfico da Figura 30d, vemos que a constante C'' , também não sofre variações consideráveis, exceto para a amostra 3Gd5La, que foi omitida do gráfico. Assim como fizemos anteriormente. Ao fazermos uso da proposta de Cojocarú com dados experimentais, devemos seguir alguns cuidados para a interpretação dos resultados obtidos através das constantes. Um desses cuidados é observar que o uso da temperatura em unidade Kelvin nos retorna a constante C'' como $C'' = C' - F' \ln T'$. A constante C' por sua vez é inversamente proporcional ao volume das nanopartículas, dessa maneira nossos resultados mostram que há uma certa mudança no volume das nanopartículas atrelada à variação no tamanho de

Figura 30 – Coeficientes em função do Tamanho de Cristalito para as amostras de YIG co-dopado com Gadolínio e Lantânio: a) Magnetização de Saturação em zero Kelvin, b) Constante B' , c) Constante F' e d) Constante C'' .



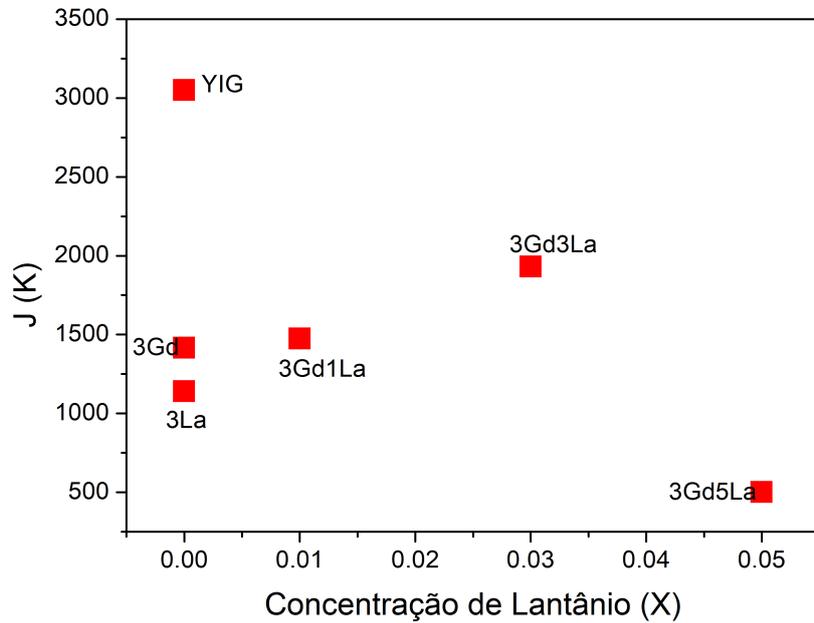
Fonte: O autor(2023).

crystalito, porém essas mudanças não ocorrem de forma direta, se assim fosse as variações das constantes C'' e F' se dariam da mesma maneira.

A constante B' está diretamente ligada à constante de troca efetiva do material. Essa constante é dada por $B' = \zeta(3/2)S^{-5/2}(4\pi J)^{-3/2}$, com $\zeta(3/2)$ sendo a função Zeta de Riemann avaliada em $\frac{3}{2}$, S o número de spin do material e J a constante de troca efetiva. Sendo $S = \frac{5}{2}$ para o YIG (REZENDE, 2020) e considerando que este valor não muda com a dopagem e co-dopagem, foi possível encontrarmos os valores da constante efetiva J para cada amostra, Figura 31 As amostras apresentaram um grande valor de J que diminuiu com a dopagem e a co-dopagem. Com o aumento da concentração de La pôde ser observado um aumento na constante efetiva de troca e uma posterior diminuição para a amostra 3Gd5La. Aumento no parâmetro de rede causa um enfraquecimento da constante J . Esse resultado se torna coerente portanto ao associarmos o aumento do tamanho de cristalito com o aumento no parâmetro de rede.

Vimos que as amostras tratadas nessa seção apresentaram curvas $M_S \times T$ bem diferentes das amostras estudadas nas seções anteriores. os máximos de magnetização mais acentua-

Figura 31 – Constante Efetiva de Troca, obtida através da constante de B' da proposta de Cojocar, em função da concentração de Gadolínio e Lantânio.



Fonte: O autor(2023).

dos podem indicar que esses são causados por fases paramagnéticas dessas amostras. Vimos que a proposta de Cojocar utilizada é um bom recurso para a interpretação dos resultados experimentais dessa família de amostras.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta tese, obtivemos o comportamento da magnetização em função da temperatura para amostras de YIG dopado com Zinco, Níquel, Cobalto, Gadolínio e Lantânio, bem como co-dopado com Gadolínio e Lantânio. Foram encontrados valores de magnetização de saturação entre 24,75 emu/g (para YIG dopado com 5 % de Níquel a 300 K) e 43,9 emu/g (para YIG dopado com 1 % de Lantânio a 8 K). A constante de anisotropia cúbica e o campo de anisotropia mostraram forte dependência da temperatura, oscilando com seu aumento. As amostras de YIG dopado com Zinco, Níquel, Gadolínio e Lantânio sofreram uma diminuição dessas grandezas de baixa temperatura para a temperatura ambiente, já as de YIG co-dopado com Gadolínio e Lantânio sofreram um aumento com o aumento da temperatura.

Através da proposta de Cojocarú para uma função $M_S \times T$, desenvolvemos uma metodologia para analisar as características físicas que suas constantes apresentam implicitamente. Foi observado um pequeno enfraquecimento ferrimagnético com a dopagem do YIG pelo Zinco e um grande enfraquecimento para o YIG dopado com Níquel, esse enfraquecimento foi observado através da constante efetiva de troca J , bem como da análise dos dados de tamanho de cristalito e parâmetro de rede, obtidos por DRX. A dependência de J com a dopagem foi calculada para todas as amostras estudadas, obtendo valores entre 500 K e 9200 K.

Conseguimos uma boa adaptação com a proposta utilizada pelas nanopartículas utilizadas, além disso a metodologia que utilizamos se mostrou um bom auxílio para o estudo das características estruturais e magnéticas de nanopartículas através dos dados obtidos de magnetização em função da temperatura e DRX. As constantes C'' e F' demonstraram uma boa adaptação no geral, sofrendo grandes variações para mudanças bruscas do formato e volume das partículas.

Para melhor investigação dessa metodologia, ainda é necessária sua utilização em uma maior gama de materiais. A análise de DRX em diferentes temperaturas pode também ser de grande ajuda para ajustarmos as análises das constantes C'' e F' , que apresentaram resultados mais gerais que as demais.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, A. et al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. [S.l.]: Clarendon Press, 2000. v. 109.
- BERTAUT, F.; FORRAT, F. Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, GAUTHIER-VILLARS/EDITIONS ELSEVIER 23 RUE LINOIS, 75015 PARIS, FRANCE, v. 242, n. 3, p. 382–384, 1956.
- BIEDERMANN, A. R.; BILARDELLO, D.; JACKSON, M.; TAUXE, L.; FEINBERG, J. M. Grain-size-dependent remanence anisotropy and its implications for paleodirections and paleointensities – proposing a new approach to anisotropy corrections. *Earth and Planetary Science Letters*, v. 512, p. 111 – 123, 2019. ISSN 0012-821X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0012821X19300834>>.
- BLOCH, F. Zur theorie des ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 61, n. 3, p. 206–219, Mar 1930. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01339661>>.
- BOUDIAR, T.; PAYET-GERVY, B.; BLANC-MIGNON, M.-F.; ROUSSEAU, J.-J.; BERRE], M. L.; JOISTEN, H. Magneto-optical properties of yttrium iron garnet (yig) thin films elaborated by radio frequency sputtering. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 284, p. 77 – 85, 2004. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885304006845>>.
- BOUZIANE, K.; YOUSIF, A.; WIDATALLAH, H.; AMIGHIAN, J. Site occupancy and magnetic study of al³⁺ and cr³⁺ co-substituted y₃fe₅o₁₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 19, p. 2330 – 2334, 2008. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530800574X>>.
- BUSCHOW, K. H. J. *Handbook of magnetic materials*. [S.l.]: Elsevier, 2003.
- C, M.; P], S. T.; ADE, R.; A, S.; PRASAD, S.; VENKATARAMANI, N. Low-loss yig thick films for microwave applications. *Ceramics International*, v. 45, n. 4, p. 4316 – 4321, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218332206>>.
- CAPKU, Z.; YILDIZ, F. Spin wave modes observation in yig thin films with perpendicular magnetic anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 538, p. 168290, 2021. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885321005667>>.
- COEY, J. Magnetism in future. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 226, p. 2107–2112, 2001.
- COJOCARU, S. Green's function of a finite chain and the discrete fourier transform. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific, v. 20, n. 05, p. 593–605, 2006.
- COJOCARU, S. Green's function of a finite chain and the discrete Fourier transform. *Int. J. Mod. Phys. B*, v. 20, n. arXiv:0704.2898. 5, p. 593–605, Apr 2007. Disponível em: <<https://cds.cern.ch/record/1031246>>.

- COJOCARU, S. Magnon gas and deviation from the bloch law in a nanoscale heisenberg ferromagnet. *Philosophical Magazine*, v. 91, p. 4053–4062, 11 2011.
- COJOCARU, S. Effect of boundary conditions on magnetization of a nano-size ferromagnet. *Romanian Reports in Physics*, v. 64, p. 1207–1211, 01 2012.
- COJOCARU, S.; NADDEO, A.; CITRO, R. Modification of the bloch law in ferromagnetic nanostructures. *EPL (Europhysics Letters)*, IOP Publishing, v. 106, n. 1, p. 17001, mar 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209%2F0295-5075%2F106%2F17001>>.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- DEMOKRITOV, S.; HILLEBRANDS, B.; SLAVIN, A. Brillouin light scattering studies of confined spin waves: linear and nonlinear confinement. *Physics Reports*, v. 348, n. 6, p. 441 – 489, 2001. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157300001162>>.
- DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Magnetic properties and law of approach to saturation in mn-ni mixed nanoferrites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 772, p. 920–924, 2019. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838818334005>>.
- DU, C.; WANG, H.; HAMMEL, P. C.; YANG, F. Y3fe5o12 spin pumping for quantitative understanding of pure spin transport and spin hall effect in a broad range of materials (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 117, n. 17, p. 172603, 2015. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4913813>>.
- DUONG, N. P.; Thuy Nguyet, D. T.; LOAN, T. T.; ANH, L. N.; SOONTARANON, S.; KLYSUBUN, W.; Viet Nga, T. T. Effects of sn4+ doping and oxygen vacancy on magnetic and electrical properties of yttrium iron garnet prepared by sol-gel method. *Ceramics International*, v. 47, n. 5, p. 6442–6452, 2021. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220332818>>.
- DYSON, F. J. Thermodynamic behavior of an ideal ferromagnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 102, p. 1230–1244, Jun 1956. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1230>>.
- HOLGUÍN-MOMACA, J. T.; PÉREZ], R. M. G.; REYES-ROJAS, A.; ESPINOSA-MAGAÑA, F.; ANTÓN], R. L.; OLIVE-MÉNDEZ, S. F. Study of carbon-doped mn3ga thin films with enhanced magnetization. *Intermetallics*, v. 104, p. 90 – 96, 2019. ISSN 0966-9795. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0966979518307751>>.
- HOLSTEIN, T.; PRIMAKOFF, H. Field dependence of the intrinsic domain magnetization of a ferromagnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 58, p. 1098–1113, Dec 1940. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.58.1098>>.
- HOSSEINZADEH, S.; BEHBOUDNIA, M.; JAMILPANA, L.; SHEIKHI, M.; MOHAJERANI, E.; TIAN, K.; TIWARI, A.; ELAHI, P.; MOHSENI, S. High saturation magnetization, low coercivity and fine yig nanoparticles prepared by modifying co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 476, p. 355 – 360, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318321383>>.

JIAO, T.; YOU, C.; TIAN, N.; DUAN, Z.; YAN, F. Structural distortion induced enhancement of magnetic and dielectric properties in pr modified yttrium iron garnet films. *Ceramics International*, 2022. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884222042195>>.

t al. 2020]ZAREEFKHAN2020106186 KHAN], M. Z.; NADEEM, K.; ZEB, F.; ABBAS, H.; ALI, B.; LETOFSKY-PAPST, I. Comparison of surface effects in bare and titanium oxide coated coFe₂O₄ nanoparticles. *Solid State Sciences*, v. 103, p. 106186, 2020. ISSN 1293-2558. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S129325582030203X>>.

KREISEL, A.; SAULI, F.; BARTOSCH, L.; KOPIETZ, P. Microscopic spin-wave theory for yttrium-iron garnet films. *The European Physical Journal B*, Springer, v. 71, n. 1, p. 59, 2009.

KöBLER, U.; HOSER, A.; HUPFELD, D. A complete description of the order parameter of heisenberg-type magnets for $0 < t < t_c$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 328, n. 3, p. 276 – 282, 2003. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452602018501>>.

LEAL, L.; GUERRA, Y.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; RODRIGUES, A.; SANTOS, F.; PEÑA-GARCIA, R. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. *Materials Letters*, v. 236, p. 547 – 549, 2019. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18317634>>.

LI, J.; TANG, X.; SEPEHRI-AMIN, H.; SASAKI, T.; OHKUBO, T.; HONO, K. Angular dependence and thermal stability of coercivity of nd-rich ga-doped nd–fe–b sintered magnet. *Acta Materialia*, v. 187, p. 66 – 72, 2020. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645420300604>>.

LI, Q.; NI, H.; WU, C.; ZHANG, F.; JIANG, X.; LI, L.; SUN, K.; LAN, Z.; LI, Z.; YU, Z. Vacancy-engineered gd₃₊-substituted yttrium iron garnet with narrow ferrimagnetic linewidth and high curie temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 935, p. 168169, 2023. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822045601>>.

LU, Q.; WANG, D.; LI, H.; ZHANG, H.; LI, Y.; YUE, M. Understanding the strain effect on coercivity enhancement in l10-mn₅₆ga₄₂ alloy via low-energy mechanical cryomilling. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 510, p. 166883, 2020. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885320300226>>.

LUO, X.; GONG, W.; TAO, H.; LI, P.; FU, Y.; ZHOU, H. Tape casting and characterization of yttrium iron garnet ferrite thick film for microwave substrate application. *Ceramics International*, v. 46, n. 5, p. 6462 – 6468, 2020. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884219333164>>.

MAJLIS, N. *The Quantum Theory of Magnetism*. [S.l.: s.n.], 2000.

NIKOLIĆ, V.; MILOVANČEVIĆ, M.; DIMITROV, L.; TOMOV, P.; DIMOV, A.; SPASOV, K. B. Saturation magnetization parameters by adaptive neuro-fuzzy technique. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, v. 527, p. 121170, 2019. ISSN 0378-4371. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378437119307010>>.

- OLIVEIRA, A.; CHESMAN, C.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R.; da Costa, R.; SILVA, U.; Da Costa, N.; SILVA, B.; SOMMER, R.; BOHN, F.; CORREA, M. Effects of second order surface anisotropy in yig sputtered onto ggg (100) oriented substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 469, p. 64–68, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318320675>>.
- PEÑA-GARCIA, R.; DELGADO, A.; GUERRA, Y.; DUARTE, G.; GONÇALVES, L. A. P.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 016103, jan 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F2053-1591%2Faa557a>>.
- PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; BUITRAGO, D. M.; LEAL, L.; SANTOS, F.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. *Ceramics International*, v. 44, n. 10, p. 11314 – 11319, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218307466>>.
- PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; OLIVEIRA, D.; FRANCO, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Local atomic disorder and temperature dependence of saturation magnetization in yttrium iron garnet. *Ceramics International*, v. 46, n. 5, p. 5871 – 5875, 2020. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S027288421933216X>>.
- PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; SANTOS, F.; ALMEIDA, L.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Structural and magnetic properties of ni-doped yttrium iron garnet nanopowders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 492, p. 165650, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318328610>>.
- PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; SOUZA, F. [de; GONÇALVES, L.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. The extended bloch's law in yttrium iron garnet doped with zn, ni and co. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 103, p. 354 – 360, 2018. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947718307781>>.
- PRABHAKAR, A.; STANCIL, D. D. *Spin waves: Theory and applications*. [S.l.]: Springer, 2009. v. 5.
- RAHEEM, Z. *Kittel, Charles - Introduction To Solid State Physics 8Th Ed*. [S.l.: s.n.], 2019.
- REZENDE, S. M. *Materiais e dispositivos eletrônicos*. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2004.
- REZENDE, S. M. *Fundamentals of magnonics*. [S.l.]: Springer, 2020. v. 969.
- Praveena 2015]SADHANA2015305 SADHANA, K.; MURTHY, S. R.; PRAVEENA, K. Structural and magnetic properties of dy₃₊ doped y₃fe₅o₁₂ for microwave devices. *Materials Science in Semiconductor Processing*, v. 34, p. 305 – 311, 2015. ISSN 1369-8001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1369800115001456>>.
- SERGA, A.; CHUMAK, A.; HILLEBRANDS, B. Yig magnonics. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 43, p. 264002, 06 2010.
- SOLT, I. H. Temperature dependence of yig magnetization. *Journal of Applied Physics*, v. 33, n. 3, p. 1189–1191, 1962. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1728651>>.

- SOUSA, W.; GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Saturation magnetization as a function of temperature in zn doped yig nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 138, p. 115054, 2022. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947721004136>>.
- SÁNCHEZ, R.; RIVAS, J.; VAQUEIRO, P.; LÓPEZ-QUINTELA, M.; CAEIRO, D. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 247, n. 1, p. 92 – 98, 2002. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302001701>>.
- TUPITSYN, I.; STAMP, P.; BURIN, A. Stability of bose-einstein condensates of hot magnons in yttrium iron garnet films. *Physical review letters*, APS, v. 100, n. 25, p. 257202, 2008.
- WANG, Y.; XUE, Z.; ZHENG, X.; LU, D.; LI, S.; LI, X. Effect of matrix saturation magnetization on particle capture in high gradient magnetic separation. *Minerals Engineering*, v. 139, p. 105866, 2019. ISSN 0892-6875. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687519302778>>.
- WHITE, R. *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials*. Springer, 2007. (Springer Series in Solid-State Sciences). ISBN 9783540114628. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=9kYsAAAAYAAJ>>.
- XIAO, G.; CHIEN, C. Temperature dependence of spontaneous magnetization of ultrafine fe particles in fe-sio₂ granular solids. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 61, n. 8, p. 3308–3310, 1987.
- ZHANG, H.; ZENG, D.; LIU, Z. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 16, p. 2375–2380, 2010. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310001472>>.
- ZHANG, T.; ZHANG, B.; WANG, H.; HE, Y.; XU, C.; WANG, X.; ZHANG, W.; ZHANG, Z.; JIANG, C. Preparation of low remanence temperature coefficient (rt – 300°C) smdy (co, fe, cu, zr)_z magnets and molecular field analysis. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 466, p. 38 – 43, 2018. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318300842>>.
- ZHANG, X.; LI, W.; IRFAN, M.; PARAJULI, S.; WEI, J.; YAN, Z.; WANG, X.; AHMAD, N.; FENG, J.; YU, G.; HAN, X. Fabrication and characterization of yig nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 482, p. 358 – 363, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318333419>>.