



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

José Valmir Alves Júnior

**Estudo das Propriedades Estruturais, Microestruturais e Magnéticas do Sistema
 $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com TR = Pr, Dy e Lu com x = 0.1, 0.5 e 1.0**

Tese

Recife
2025

José Valmir Alves Júnior

**Estudo das Propriedades Estruturais, Microestruturais e Magnéticas do Sistema
[Gd_{1-x}TR_x]₃Fe₅O₁₂ com TR = Pr, Dy e Lu com x = 0.1, 0.5 e 1.0**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, PPGMTr, da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar

Recife
2025

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Alves Junior, Jose Valmir.

Estudo das propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do sistema $(\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x)_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com TR = Pr, Dy e Lu com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 / Jose Valmir Alves Junior. - Recife, 2025.
76f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2025.

Orientação: José Albino Oliveira de Aguiar.

Inclui referências.

1. Granada; 2. Terras raras; 3. Método Cerâmico. I. Aguiar, José Albino Oliveira de. II. Título.

UFPE-Biblioteca Central

JOSÉ VALMIR ALVES JÚNIOR

Estudo das Propriedades Estruturais, Microestruturais e Magnéticas do Sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com TR = Pr, Dy e Lu com x = 0.1, 0.5 e 1.0

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

Aprovada em: 01/09/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Severino Alves Júnior (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Ivan García Fornaris (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Flávia Portela Santos (Examinadora Externa)
Universidade Federal Rural de Pernambuco

Agradecimentos

Agradeço infinitamente a Deus. Diante de toda sua grandiosidade e generosidade em permitir que tudo isso acontecesse.

Agradeço por ter me dado forças para que eu pudesse me manter firme em todos os momentos que pensei em desistir. Por colaborar e ter se materializado na figura de tantas pessoas boas que convivi durante toda essa jornada. Que essa força continue me impulsionando a perpassar todos os obstáculos que por ventura possam surgir no decorrer da caminhada terrestre.

Toda minha gratidão ao professor José Albino Oliveira de Aguiar, por ter me acompanhado desde os primeiros passos do mestrado, e contribuiu fortemente para que esse momento pudesse acontecer. O acolhimento e capacidade de humanizar meus problemas foi tão significativo quanto me ajudar a fazer ciência.

Ao amigo Davian Martinez, por toda ajuda nos momentos que precisei. Ao professor Carlos Parra por disponibilizar o espaço físico do seu laboratório e sua equipe da Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colômbia para que a parte experimental da pesquisa pudesse ser desenvolvida. Aos amigos que conviveram comigo durante todo o curso, vocês foram essenciais para aliviar um pouco do peso das exaustivas horas de estudo e trabalho.

Acredito que não faria tudo novamente, diante de toda abnegação, decisões e escolhas feitas durante todo esse tempo. Contudo, tenho ciência de que todas as conquistas são forjadas no labor diário que constrói e dignifica o homem. Aqui também cabe um agradecimento especial àquelas que estão sempre comigo em todas as etapas da minha vida, minha avó Margarida e a minha mãe Luiza. Este trabalho é dedicado a vocês. Agradeço imensamente a minha namorada Paloma, pela compreensão, aconchego e empatia durante essa reta final, você foi essencial.

A todas as pessoas envolvidas neste trabalho. Vocês foram importantes. A CAPES e a FACEPE pelo auxílio financeiro.

Resumo

As granadas de terras raras ($\text{TR}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) apresentam excelentes propriedades magnético-elétrico e óptico permitindo que tenham muitas aplicações como em transformadores, dispositivos de micro-ondas e armazenamento de dados. Tais aplicações dependem da sua estrutura e morfologia, que sofrem muita influência devido à substituição dos sítios catiônicos. O sistema $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $\text{TR} = \text{Dy}$, Lu e Pr com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para $\text{TR} = \text{Dy}$ e Lu e $x = 0.1$ para $\text{TR} = \text{Pr}$ foi produzido através da técnica de reação do estado sólido. O material produzido após a mistura dos reagentes foi prensado em formato de pastilhas, tratado termicamente e expostos a diferentes condições de tempo e temperatura. A caracterização estrutural e morfológica das amostras foram realizadas através da difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Os quais comprovaram a estrutura e composição característica da estrutura do tipo granada. A caracterização magnética foi realizada por meio do magnetômetro de amostra vibrante (VSM). As respostas magnéticas do material sintetizado também foram medidas utilizando condições ZFC-FC (Zero Field Cooling) com campo aplicado constante (1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe) entre faixas de temperatura de 50 a 350 K; as medidas de Histerese magnética em baixas temperaturas entre campos de $-30.0 \leq H \leq 30.0$ kOe para determinados valores de temperatura. As caracterizações permitiram comparar a estrutura e propriedades magnéticas da granada de terra rara produzida neste trabalho.

Palavras-chave: Granada, terras raras, método cerâmico, magnético.

Abstract

Rare earth garnets ($TR_3Fe_5O_{12}$) have excellent magnetic-electrical and optical properties allowing them to have many applications such as transformers, microwave devices and data storage. Such applications depend on their structure and morphology, which are greatly influenced by the substitution of cationic sites. The system $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ with $TR = Dy, Lu$ and Pr with $x = 0.1, 0.5$ and 1.0 for $TR = Dy$ and Lu and $x = 0.1$ for $TR = Pr$ was produced using the solid state reaction technique. The material produced after mixing the reagents was pressed into tablets, heat treated and exposed to different conditions of time and temperature. The structural and morphological characterization of the samples were performed using X-ray diffraction (*XRD*), scanning electron microscopy (*SEM*) and energy dispersive spectroscopy (*EDS*), which proved the characteristic structure and composition of the garnet-type structure. Magnetic characterization was performed using a vibrating sample magnetometer (*VSM*). The magnetic responses of the synthesized material were also measured using ZFC-FC (Zero Field Cooling) conditions with constant applied field (1.0, 5.0, 10.0, 20.0 and 25.0 kOe) between temperature ranges from 50 to 350 K; magnetic hysteresis measurements at low temperatures between $-30.0 \leq H \leq 30.0$ kOe fields for certain temperature values. The characterizations allowed comparing the structure and magnetic properties of the rare earth garnet produced in this work.

Keywords: Garnet, rare earths, ceramic method, magnetic.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura tipo granada.	18
Figura 2 – Poliedros constituintes dos sítios da estrutura cristalina da $Y_3Fe_5O_{12}$. . .	19
Figura 3 – Arranjo de cátions na YIG	20
Figura 4 – Mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.	21
Figura 5 – Magnetização da $TR_3e_5O_{12}$ em função da temperatura.	23
Figura 6 – Ilustração do momento magnético de um elétron em órbita e um elétron girando no eixo.	24
Figura 7 – Esquema de orientação do dipolo magnético num material diamagnético.	26
Figura 8 – Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo Paramagnético de spins quando $H = 0$; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material paramagnético com $H \neq 0$	26
Figura 9 – Ferromagnetismo. (a) Representação do arranjo ferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$	27
Figura 10 – Gráfico de uma medida de $M \times H$ de um material ferromagnético, onde o ciclo de histerese está representado pela curva contínua.	29
Figura 11 – Antiferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Antiferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material antiferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_N$ e $H \neq 0$ para $T > T_N$	30
Figura 12 – Ferrimagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferrimagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferrimagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$	31
Figura 13 – Equipamentos utilizados e amostras que foram produzidas.	34
Figura 14 – Rampas de calcinação e sinterização empregadas no método de reação do estado sólido.	35
Figura 15 – Representação esquemática da difração de raios-X.	36
Figura 16 – Esquema de um difratômetro de raios-X.	37
Figura 17 – Esquema da interação dos elétrons com a amostra.	40
Figura 18 – Ilustração do processo de operação do MEV.	40
Figura 19 – (a) Microscopia utilizando elétrons secundários. (b) Microscopia utilizando elétrons retro-espalhados.	41
Figura 20 – Magnetômetro de amostra vibrante SQUID.	42
Figura 21 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ ($TR = Dy$) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	43

Figura 22 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Lu) com x = 0.1, 0.5 e 1.0	44
Figura 23 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Pr) com x = 0.1, 0.5 e 1.0	44
Figura 24 – Resultado do refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com x = 0.1 e 0.5.	46
Figura 25 – Resultado do refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com x = 1.0.	46
Figura 26 – Resultado do refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com x = 0.1 e 0.5.	46
Figura 27 – Resultado do refinamento Rietveld para $Lu_3Fe_5O_{12}$ e $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$	47
Figura 28 – Dependência do parâmetro de rede para $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com TR = Dy e Lu em função de x.	48
Figura 29 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe_5O_{12}$ com x = 0.1.	49
Figura 30 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{1.5}Dy_{1.5}Fe_5O_{12}$ com x = 0.5.	49
Figura 31 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Dy_3Fe_5O_{12}$ com x = 1.0.	50
Figura 32 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Fe_5O_{12}$ com x = 0.1.	50
Figura 33 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Fe_5O_{12}$ com x = 0.5.	51
Figura 34 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Lu_3Fe_5O_{12}$ com x = 1.0.	51
Figura 35 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$ com x = 0.1.	52
Figura 36 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe_5O_{12}$, $Gd_{1.5}Dy_{1.5}Fe_5O_{12}$ e $Dy_3Fe_5O_{12}$	53
Figura 37 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Fe_5O_{12}$, $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Fe_5O_{12}$ e $Lu_3Fe_5O_{12}$	54
Figura 38 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$	54
Figura 39 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com x = 0.1, 0.5 e 1.0.	55
Figura 40 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 5.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com x = 0.1, 0.5 e 1.0.	56

Figura 41 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 10.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	56
Figura 42 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 20.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	57
Figura 43 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 25.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	57
Figura 44 – Magnetização em magnétons de Bohr por unidade de fórmula em função da temperatura para granadas de ferro e terras raras $R_3Fe_5O_{12}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) em um campo constante de 10.0 kOe. A inserção mostra os resultados de Y e Gd na faixa de temperatura de 5.0 K.	58
Figura 45 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	60
Figura 46 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 5.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	60
Figura 47 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 10.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	61
Figura 48 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 20.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	61
Figura 49 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 25.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	62
Figura 50 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe para $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$	63
Figura 51 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	64
Figura 52 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	64
Figura 53 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$	65
Figura 54 – Temperatura em função de x para o sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	67

Figura 55 – Temperatura em função de x para o sistema $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com x = 0.1 e 0.5. 67

Lista de tabelas

Tabela 1 – Tamanho do cristal determinada para cada um dos materiais sintetizados.	45
Tabela 2 – Resultados do refinamento obtidos dos difratogramas de raios-X das amostras de $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Dy, Lu e Pr) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para TR = Dy e Lu e $x = 0.1$ para TR = Pr.	47
Tabela 3 – Temperatura de compensação T_{comp} e magnetização para granadas do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 submetidos a campos magnéticos variados.	59
Tabela 4 – Parâmetros magnéticos para $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com TR = Dy, Lu e Pr com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para TR = Dy e Lu e $x = 0.1$ para TR = Pr.	66

Lista de símbolos

I_k	Intensidade atribuída a k-ésima flexão de Bragg
$I_{k(exp)}$	Intensidade experimental
$I_{k(sim)}$	Intensidade Simulada
M_r	Magnetização Remanente
R^{+3}	Íons Terras raras
T_c	Temperatura Crítica
T_{comp}	Temperatura de Compensação
θ_{TW}	Constante de Weiss
\vec{B}	Indução Magnética
\vec{H}	Campo Magnético
\vec{M}	Magnetização
AC	Campo Magnético Oscilante
C	Constante de Curie
Ce	Cério
DC	Campo Magnético Estático
DRX	Difração de raios-X
Dy	Disprósio
Fe	Ferro
Gd	Gadolínio
H_c	Campo Coercitivo
J	Momento Angular Total
K	Graus Kelvin
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPMS	Sistema de Medição de Propriedades Magnéticas
O	Oxigênio

Oe	Orsted
S	Momento Angular Spin Total
SQUID	Dispositivo supercondutor de interferência quântica
T	Temperatura
TR	Terras Raras
TRC	Tubos de Raios Catódicos
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
Y	Ítrio
d	Distância Interplanar
ds	Intensidade Integrada
h	Hora
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
ϑ	Teta
λ	Lâmbida
μ	Permeabilidade Magnética
χ	Suscetibilidade Magnética

Sumário

1	Introdução	16
2	Aspectos teóricos	18
2.1	Estrutura do tipo granada	18
2.2	Reação do estado sólido	20
2.3	Propriedades magnéticas das granadas	22
3	Propriedades magnéticas dos materiais	24
3.1	Magnetismo: tipos e comportamento	24
3.1.1	Paramagnetismo	26
3.1.2	Ferromagnetismo	27
3.1.3	Antiferromagnetismo	30
3.1.4	Ferrimagnetismo	30
3.2	Estado de arte	31
4	Experimental	34
4.1	Preparação das amostras via reação do estado sólido	34
4.2	Caracterização dos sistemas $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TR = Pr, Dy e Lu) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0	35
4.2.1	Difração de raios-X	35
4.2.2	Método do refinamento Rietveld	37
4.2.3	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria dispersiva de raios-X.	38
4.2.3.1	Processos básicos de operação	39
4.2.4	Medidas magnéticas via Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)	41
5	Resultados e discussão	43
5.1	Estudo das propriedades estruturais	43
5.2	Caracterização morfológica e composicional	48
5.3	Caracterização magnética	55
6	Conclusão	68
7	Referências	69

1 Introdução

Historicamente, percebemos que a evolução da sociedade está diretamente relacionada aos aspectos tecnológicos. O avanço científico permitiu, particularmente, o desenvolvimento de tecnologias fazendo com que fosse possível lograr diversos avanços sociais. Estes avanços permitiram que tivéssemos grande evolução na aplicação dos materiais cerâmicos com aplicações magnéticas e dielétricas.

Alguns materiais magnéticos são de grande interesse para grandes indústrias de tecnologias modernas, como as indústrias de comunicação e armazenamento de dados. O baixo custo de obtenção, e a estabilidade química desses materiais fazem com que seu uso seja bastante promissor. Como exemplo, as granadas vêm sendo pesquisadas intensamente nas últimas duas décadas. Este grupo de materiais pertence às ferritas, as quais são bastante utilizadas na gravação magnética e em muitos equipamentos eletrônicos como celulares, radares, rádio, televisão, etc. (ROVANI, 2010).

Os materiais magnéticos moles, tem sido de grande interesse para as indústrias de tecnologia moderna tais como as de comunicação e armazenamento de dados devido a sua alta permeabilidade, baixo campo coercitivo (H_c), pequena perda de histerese e indução remanente. A fácil imantação e desimantação destes materiais faz com que sejam úteis na construção de circuitos magnéticos de corrente alternada como: transformadores, geradores e motores. Entre estes tipos de materiais magnéticos se encontram as granadas, que contém ferro com acoplamento antiferromagnético facilitando o movimento dos domínios manganéticos e dando excelentes propriedades OPUCHOVIC (2017).

Por volta de 1956 a granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12}$) foi uma das primeiras estruturas a serem obtidas, trazendo novas oportunidades de realização de estudos devido as suas propriedades magnéticas e elétricas (HUDSON, 1970). Estudos posteriores permitiram a definição da fórmula geral da granada como sendo $\{A_3\}[B_2](B_3)$ onde $\{A_3\}$ é um cátion de terra rara situado no sítio dodecaédrico, $[B_2]$ e (B_3) são cátions de metais de transição situados nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura (A. SUSHKOV et al. 2009).

A presença dos cátions de ferro situados nos sítios octaédricos e tetraédricos da estrutura, desempenham um importante papel no controle das propriedades magnéticas. Isso é atribuído ao acoplamento antiferromagnético através da interação de supertroca, deixando assim um momento líquido no sítio tetraédrico da estrutura (IBRAHIM *et al.* 2016; WU *et al.* 2015). Os cátions de terra rara situados no sítio dodecaédrico se alinham em direção oposta ao momento líquido dos íons do sítio tetraédrico, e isso gera diferentes propriedades magnéticas. É assim que a substituição nos sítios octaédricos da granada favorece a modificação do efeito Faraday dos materiais, a magnetização de saturação (M_s), a magnetização remanente (M_r) e o campo coercitivo (H_c) HERNÁNDEZ-GÓMEZ (2006). Essas modificações dependem de fatores como a estrutura e composição do material, influenciados pelos cátions que são substituídos e o método de preparação utilizado na

síntese do material Kim *et al.* (2000).

Nos últimos anos, diversas pesquisas foram realizadas tendo como objetivo a substituição do sítio A por elementos que pertencem à série dos lantanídeos como o La, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Lu. O objetivo dessas pesquisas foi analisar o efeito dessa substituição nas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas das granadas. P. B. Fehine *et al.* demonstrou que a substituição total do sítio A por elementos como o gadolínio ($Gd_3Fe_5O_{12}$), produz uma magnetização constante numa faixa de temperatura que se encontra entre o ponto de compensação e a temperatura de Curie, tais características permitem que a granada de gadolínio tenha aplicação em dispositivos de microondas.

Neste trabalho desenvolvemos a síntese e caracterização das granadas do tipo $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Pr, Dy e Lu) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 obtidos pelo método cerâmico, tendo como finalidade avaliar a influência do cátion substituinte sobre as propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas dos óxidos mistos obtidos. Para isso empregamos algumas técnicas de caracterização como: difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise semiquantitativa de composição elementar por energia dispersiva de raios-X (EDS) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Os resultados obtidos foram analisados utilizando softwares como X'Pert® High Score, X Powder, GSAS, PCW E ImageJ, os quais permitiram determinar porcentagens de pureza de cada um dos sistemas obtidos junto com a estrutura cristalina, parâmetros de rede, tamanho do cristal, um tamanho aproximado de partícula, além de podermos determinar valores de H_c , M_s e M_r .

No capítulo 1 fizemos uma introdução com informações acerca do material tratado na pesquisa, como também os objetivos iniciais e finalidade da pesquisa. No capítulo 2 como suporte para compreensão teórica do trabalho, foi apresentado uma revisão conceitual que reúne tópicos acerca do magnetismo, das granadas, aspectos estruturais e reação do estado sólido. No capítulo 3 apresentamos os aspectos magnéticos dos materiais assim como uma revisão de trabalhos realizados sobre a estrutura do tipo granada. No capítulo 4 apresentamos os procedimentos experimentais utilizados na pesquisa, uma descrição das técnicas de caracterização empregada para caracterizar os materiais sintetizados, e como ocorreu a preparação das amostras. No capítulo 5 apresentamos os resultados da caracterização estrutural, microestrutural, composicional e magnética das amostras. No capítulo 6 apresentamos as conclusões, considerações finais e perspectivas futuras do trabalho.

2 Aspectos teóricos

Neste capítulo comentaremos sobre os aspectos estruturais da granada, o método de reação do estado sólido e as propriedades magnéticas da estrutura do tipo granada.

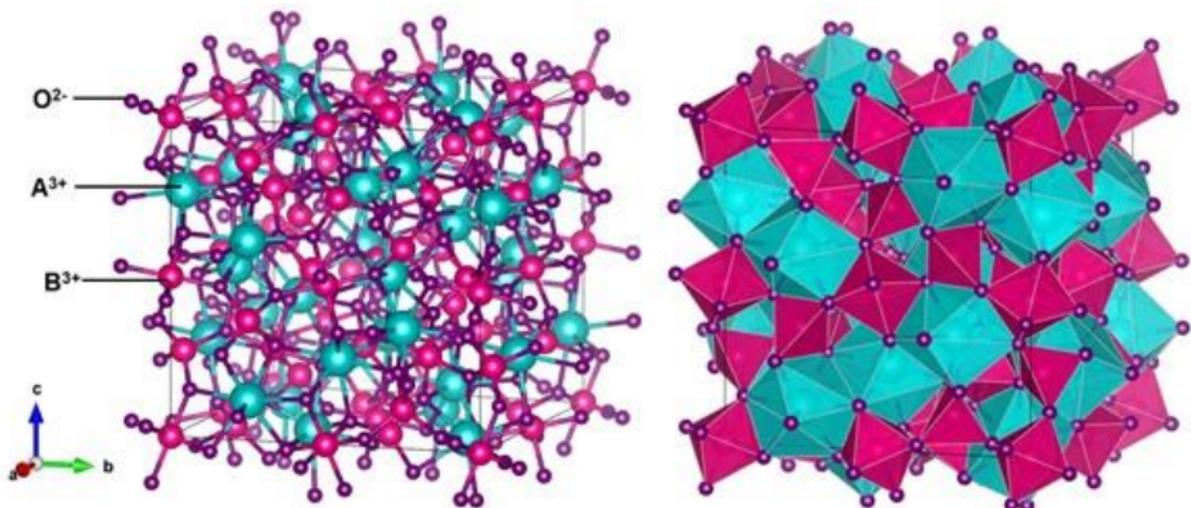
2.1 Estrutura do tipo granada

As granadas compreendem uma família de rochas ígneas isomórficas de complexos silicatos com diferentes silicatos e uma estrutura complexa, (ROVANI, Compostos do tipo granada são muito utilizados como indicador de condições de 2010). Apresentam diversas composições químicas e diferentes colorações. temperatura e pressão em que uma rocha se solidificou.

Com o êxito obtido na síntese da granada YIG, abriram-se muitas oportunidades para o estudo de suas propriedades magnéticas e dielétricas. A grande aplicação das granadas em dispositivos eletrônicos fez com que vários estudos fossem feitos relacionados com este material. Vários fatores podem interferir na utilização das granadas, sua composição química, o tamanho de grão, sua densidade e nível de porosidade. As aplicações dependem da microestrutura que a granada irá apresentar, (ROVANI, 2010).

Por volta de 1956 pela primeira vez foi sintetizado um óxido de fórmula química $Y_3Fe_5O_{12}$, o qual é conhecido de forma abreviada por YIG (Yttrium Iron Garnet), possui a mesma estrutura cristalina das granadas naturais e por isso passou a ser chamado de granada (HUDSON apud ZANATA, 2006). A *figura 1* nos mostra a representação esquemática da estrutura tipo granada.

Figura 1 – Representação esquemática da estrutura tipo granada.



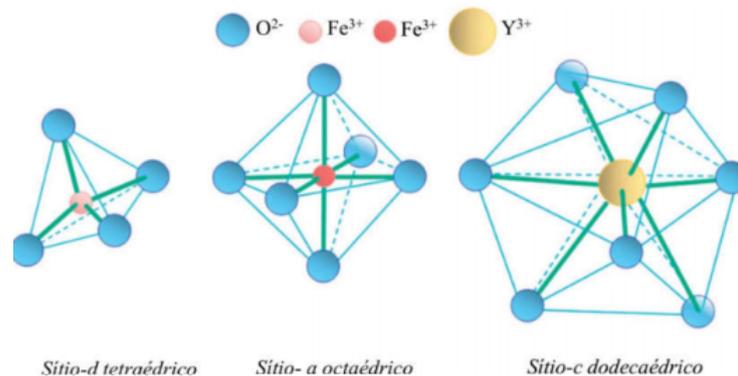
Obtida a partir do programa VESTA.

A maioria das granadas são descritas como cúbica ($Ia-3d$), contendo 8 fórmulas por

célula unitária, com um total de 160 átomos. Além disso, os íons metálicos estão distribuídos entre três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons que são maiores os quais podemos citar o Magnésio na granada natural e os íons terras raras das granadas artificiais, ocupam 24 posições num sítio dodecaédrico, enquanto os íons que possuem um raio atômico menor, como, por exemplo, o e^{3+} estão distribuídos em 16 posições no sítio tetraédrico, e em 24 posições no sítio octaédrico. Os sítios tetraédricos e octaédricos estão representados por poliedros com geometria similar na *figura 1*, (ZANATA apud ROVANI, 2010).

A *figura 2* nos mostra os poliedros que constituem a estrutura cristalina da $Y_3Fe_5O_{12}$. Podemos observar a existência de três sítios ocupados pelos cátions, e cada um desses cátions estão rodeados por íons de oxigênio (O^{2-}), fazendo com que estes íons pertença ao mesmo tempo, a dois sítios dodecaédricos, um octaédrico e um tetraédrico que estão mais próximos do O^{2-} .

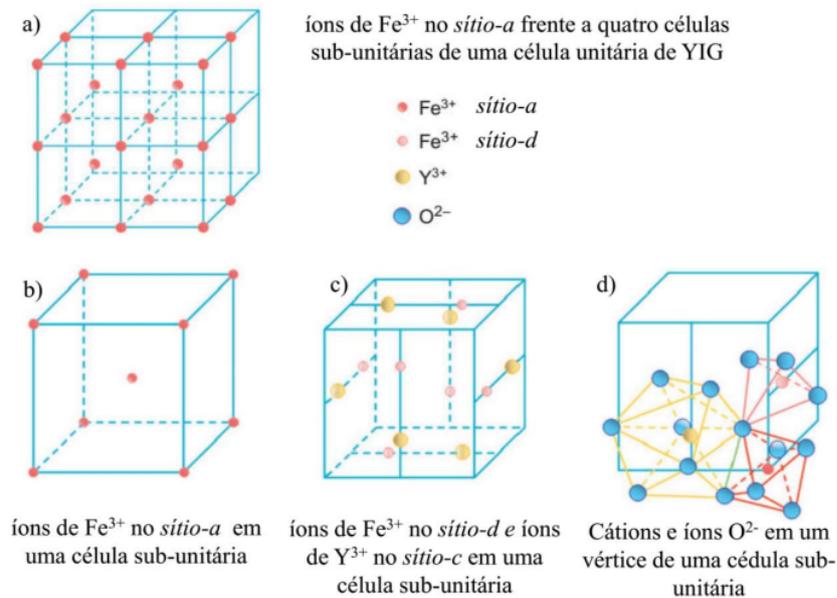
Figura 2 – Poliedros constituintes dos sítios da estrutura cristalina da $Y_3Fe_5O_{12}$



Adaptado de HARRIS (1963).

A *figura 2* também nos mostra o que G. Wilnkler et al. (1981) e A. B. Harris (1963) perceberam, que podemos realizar a identificação dos cátions, considerando que cada célula unitária possui em seu octante íons octaédricos nos vértices e no centro quando temos uma estrutura com o modelo cúbico de corpo centrado. Diante disso, podemos encontrar os sítios tetraédrico e dodecaédrico no plano bissetriz das faces do cubo. A. B. Harris (1963) também ilustrou o arranjo de cátions de uma célula unitária para a $Y_3Fe_5O_{12}$, como podemos observar na *figura 3*.

Figura 3 – Arranjo de cátions na YIG



Adaptado de HARRIS (1963).

Também podemos verificar a posição dos íons de Fe^{3+} que estão dispostos no sítio 16a frente a quatro octantes da $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (figura 3a) e um único octante é representado na Figura 3b. As posições dos íons Fe^{3+} no sítio-d e íons Y^{3+} no sítio-c podem ser indicadas na Figura 3c, que representa uma célula sub-unitária, sendo 1/4 de uma extremidade e 3/4 da borda oposta, tendo em vista que os íons de Fe^{3+} no sítio-a em cada octante formam uma célula sub-unitária cúbica de corpo centrado e a borda desta célula sub-unitária é a metade do lado da célula unitária do YIG.

A Figura 3d nos mostra as posições dos íons de Fe^{3+} no sítio-a, os íons de Fe^{3+} no sítio-d e os íons de Y^{3+} no sítio-c assim como todos os íons O^{2-} que estão no canto inferior direito de um vértice frontal de uma célula sub-unitária. Embora o íon O^{2-} pareça estar rodeado por três cátions (onde os três poliedros se encontram), na realidade ele está rodeado por quatro cátions. Além dos três cátions mostrados na figura, o quarto cátion é o íon Y^{3+} que está na parte inferior da célula sub-unitária.

2.2 Reação do estado sólido

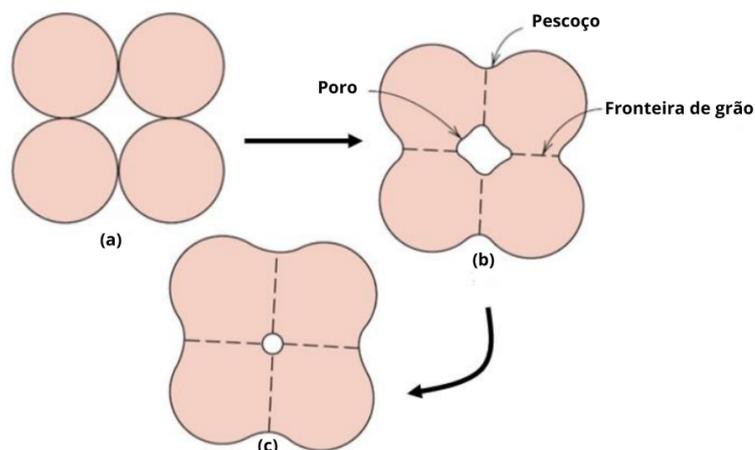
A técnica de reação do estado sólido consiste na reação de óxidos por meio da mistura entre eles e com tratamento térmico com altas temperaturas. Essa temperatura se aproxima do ponto de fusão dos compostos envolvidos, e o material final entrar em decomposição (SEGAL, 1997). Os materiais envolvidos nesta técnica necessitam ter um contato efetivo entre eles, e que os reagentes envolvidos estejam distribuídos homogeneamente para termos um material final homogêneo (CARMO, 2011).

O tratamento térmico ocorre em duas etapas, à etapa da calcinação e a sinterização. Para podermos obter uma fase específica podemos controlar o tamanho de grão dos materiais. Na calcinação acontece a decomposição dos carbonatos, desidratação, desidroxilação e a reação dos óxidos para poderem formar compostos com alta densidade. Também é na calcinação que o material alcança um cristal com determinado tamanho.

Na etapa da sinterização, ocorrem os processos físicos característicos para a tecnologia dos materiais cerâmicos. É nessa etapa que suas características são definidas e acontece a formação estrutural final do material. Quando determinada temperatura é alcançada, as reações químicas são ativadas. Porém, essas reações também ocorrem a partir do contato entre as partículas estando em baixas temperaturas. Devemos considerar que o tamanho dessas partículas, a superfície de contato entre elas, e a temperatura serão fatores importantes para ocorrência das reações. Por isso os reagentes utilizados nessa técnica são pulverizados, homogêneos e compactados.

Podemos elencar relevantes parâmetros nesse processo, como a granularidade dos reagentes, as temperaturas de reações e o tempo de cada reação. A temperatura das reações deve ser bem controlada, tendo em vista que ela pode determinar a fase cristalográfica do produto final. Na *figura 4* podemos observar que os grãos do material são formados através de uma ponte, a partir daí o material é compactado e ocorre uma diminuição de $\sim 5\%$ em seu tamanho.

Figura 4 – Mudanças microestruturais que ocorrem durante a sinterização de um pó compactado. (a) partículas de pó após a prensagem. (b) coalescência de partículas e formação de poros quando a sinterização começa. (c) Com o decorrer da sinterização, os poros mudam o tamanho e forma.



Adaptado de Callister, 2007.

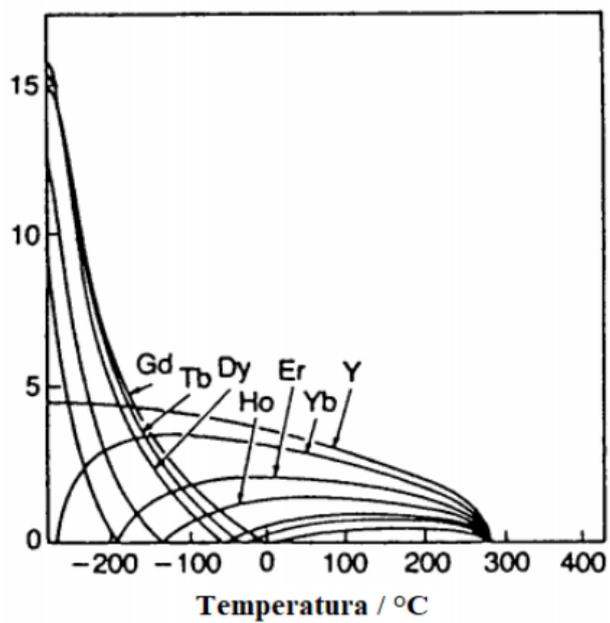
Existem alguns problemas associados a este método de síntese, como o processo de difusão que começa nos pontos de contato entre as partículas dos precursores. Com o avanço da reação, a difusão se dificulta, com uma velocidade cada vez mais lenta, o que é atribuído ao produto já formado que atua com uma barreira na interface entre as partículas dos precursores. Para a aumentar a velocidade e difusão é necessário aumentar a temperatura até cerca de 2/3 da temperatura de fusão de um ou mais reagentes.

Apesar das dificuldades que o método apresenta, estruturas o tipo granada com alta pureza como $Y_3Fe_5O_{12}$, $Tb_3Fe_5O_{12}$, e $Lu_3Fe_5O_{12}$ tem sido sintetizadas com êxito a partir de óxidos precursores submetidos a tratamento térmico de calcinação e sinterização a 850 °C por 12h e 1350 °C por 24h respectivamente SIAO *et al.* (2017). Também foi reportado a síntese de $Y_{3-x}TR_xFe_5O_{12}$ (TR = La, Nd e Ce com $x = 0.15$) empregando temperatura de sinterização de 1200 °C durante um tempo superior às 12h SHARMA *et al.* (2018).

2.3 Propriedades magnéticas das granadas

As granadas se ordenam ferrimagneticamente com temperaturas que estão abaixo da temperatura de transição. Podemos observar que essa temperatura é quase a mesma para as granadas ternárias, independente dos íons terras raras. Diante disso percebemos que as interações de super-troca entre as subredes presentes no ferro são mais fortes. Em particular, as granadas *GdIG* e *YIG* são ferrimagnéticas numa temperatura abaixo de 590 K. Quando estão numa temperatura ambiente, tem uma direção de magnetização paralela à direção [111] de sua célula cristalina. Dessa forma é observado na granada *GdIG* que a magnetização da subrede do gadolínio (*Gd*) fica orientada paralelamente à direção resultante entre as subredes dos íons de ferro. Quando estão na presença de pequenos valores de temperatura, o momento magnético da sub-rede do gadolínio é dominante (ZANATA, 2006).

Foi verificado que à medida que temos um aumento de temperatura o momento magnético efetivo do íon d^{3+} vai diminuindo mais rápido do que o dos íons ferro. Na temperatura de compensação, a magnetização da subrede do gadolínio tem a mesma intensidade igual às resultantes do ferro, tendo a magnetização total nula. Podemos observar na *figura 5* as curvas de magnetização em função da temperatura para granadas TR_3e_{512} , (ZANATA, 2006).

Figura 5 – Magnetização da TR_3e_{512} em função da temperatura.

Adaptado de LAMSTRA et al. (2005)

3 Propriedades magnéticas dos materiais

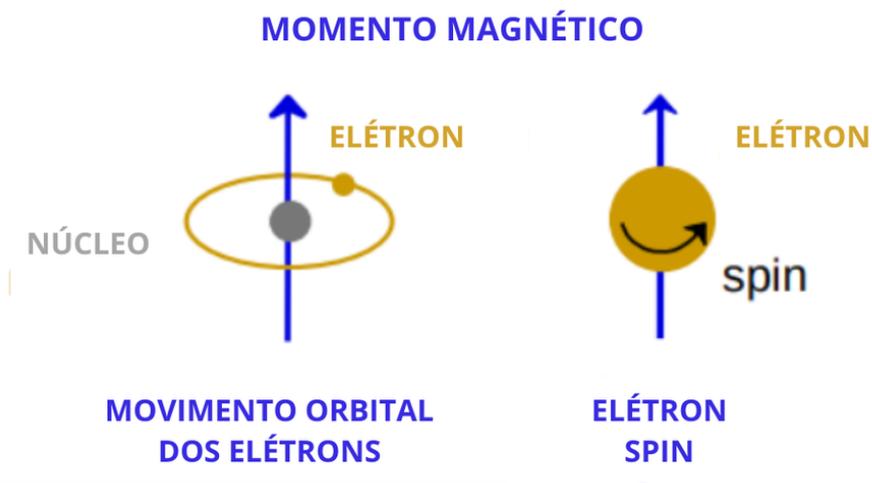
Neste capítulo abordaremos de forma sucinta os diferentes tipos de magnetismo existentes.

3.1 Magnetismo: tipos e comportamento

O magnetismo é considerado um fenômeno onde os materiais aplicam uma força ou exercem influências de atração, ou repulsão em relação a outros materiais. Essa atração ou repulsão ocorre através das forças magnéticas, onde essas forças são geradas através do movimento de partículas carregadas eletricamente. As propriedades magnéticas dos variados tipos de materiais existentes são oriundas dos momentos magnéticos associados aos elétrons individuais CALLISTER (2000).

A propriedade magnética de cada material surge nos parâmetros da estrutura eletrônica dos átomos que os constitui. O momento magnético pode ser explicado por meio de dois tipos de movimento, sendo o momento angular orbital do elétron e o momento angular de spin do elétron, *figura 6* (CULLITY apud GARCIA, 2017, p. 30). Podemos considerar que a maioria dos átomos são dipolos magnéticos naturais, decorrente da soma dos dipolos magnéticos intrínsecos devido ao spin do elétron.

Figura 6 – Ilustração do momento magnético de um elétron em órbita e um elétron girando no eixo.



Adaptado CALLISTER (2000).

Quando dois dipolos com certa proximidade, contendo mesma intensidade irão anular seus efeitos se estiverem num alinhamento antiparalelo, e somarão estes efeitos se estiverem num alinhamento paralelo. Sendo assim, apenas os elétrons que se encontram desemparelhados darão uma relevante contribuição para o magnetismo do material (CULLYTI, KÍTTTEL, AHARONI apud GARCIA, 2017, p. 30).

O comportamento dos materiais quando expostos a um campo magnético externo é determinado pela origem e pela interação entre os dipolos magnéticos. Os dipolos magnéticos se originam no momento angular nos elétrons dos átomos constituintes da matéria RODRIGUEZ (1998). O vetor de indução magnética B e o vetor intensidade de campo magnético H são duas grandezas que expressam o campo magnético RODRIGUEZ (1998). No material isotrópico, ou seja, um material que possui propriedades mecânicas e térmicas iguais em todas as direções IN (2009), que sofre uma ação de um campo magnético o vetor indução magnética B é dado por

$$\vec{B} = \mu(\vec{H} + \vec{M}) \quad (3.1)$$

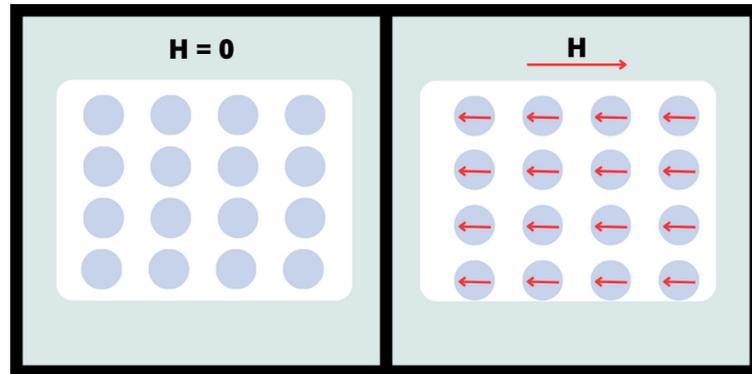
Onde, μ é a permeabilidade magnética do material, \vec{M} é a magnetização e \vec{H} é o campo magnético que é aplicado. A suscetibilidade magnética de um material isotrópico é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2)$$

É diante do comportamento da suscetibilidade magnética que podemos observar como um determinado sistema reage a um campo magnético externo aplicado. Existem diferentes categorias de magnetismo, como o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo. Existe ainda como sendo uma subclasse do ferromagnetismo o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo.

Uma das características dos materiais diamagnéticos está no fato deles não possuírem um momento magnético diferente de zero. Ocorre que estes momentos se anulam no interior dos átomos, fazendo com que resulte num momento magnético igual a zero. Quando um campo externo é aplicado, considerando a lei de Lenz, as correntes induzidas se opõem ao crescimento do campo aplicado (GARCIA, 2017). Portanto, os momentos magnéticos induzidos terão direção contrária ao campo aplicado. Portanto, os momentos magnéticos induzidos terão direção contrária ao campo aplicado. Dessa forma, os momentos magnéticos induzidos nos átomos terão sentido oposto ao campo externo aplicado (*figura 7*), apresentando valores reduzidos e negativos de susceptibilidade magnética, $10^6 < \chi > 10^5$.

Figura 7 – Esquema de orientação do dipolo magnético num material diamagnético.

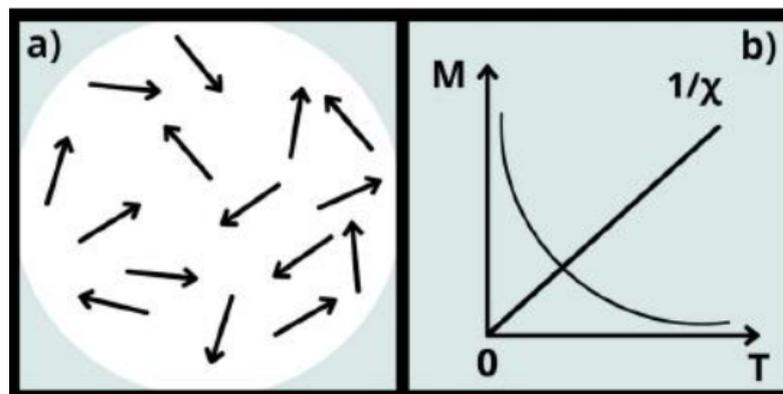


Adaptado de CALLISTER (2000).

3.1.1 Paramagnetismo

O fenômeno do paramagnetismo sucede quando um material possui momentos magnéticos permanentes, mas eles estão muito afastados uns dos outros. Na ausência de um campo magnético, os materiais paramagnéticos possuem magnetização nula, devido à distribuição aleatória dos seus momentos magnéticos, como podemos observar na *figura 8a*. Contudo, na presença de um campo magnético externo, observamos uma pequena magnetização devido à tendência dos momentos magnéticos de se alinharem na direção do campo. A susceptibilidade destes materiais é positiva, como podemos observar na *Figura 8b*.

Figura 8 – Paramagnetismo. (a) Representação do arranjo Paramagnético de spins quando $H = 0$; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material paramagnético com $H \neq 0$.



ALVES JÚNIOR (2023).

Podemos descrever o comportamento dos materiais paramagnéticos com a temperatura através da lei de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (3.3)$$

onde C é a constante de Curie, que é dada por:

$$C = \frac{NJ(J+1)g^2\mu_B^2}{3K_B} \quad (3.4)$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr que corresponde a $9,274 \times 10^{-24} \text{ A.m}^2$ e K_B é a constante de Boltzman que corresponde a $1.380 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ no sistema internacional de unidades (SI).

O momento efetivo de um átomo também pode ser calculado, e para isso usamos seguinte relação:

$$\mu_{ef} = g\sqrt{J(J+1)}\mu_B \quad (3.5)$$

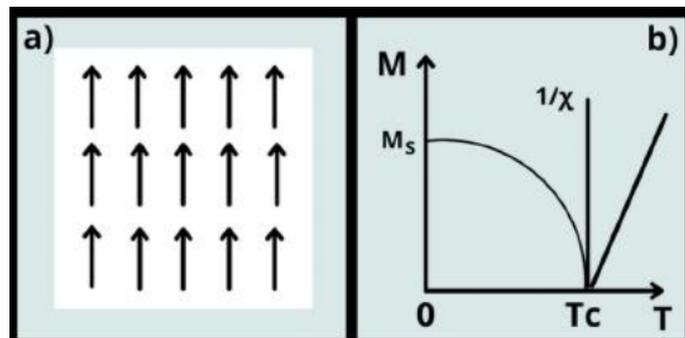
O J se refere ao momento angular total $J = L+S$, sendo L o momento angular total orbital e S o momento angular total de spin. Quanto a g, é o fator de Landé, que é obtido através da equação:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (3.6)$$

3.1.2 Ferromagnetismo

Ao contrário dos materiais paramagnéticos, os materiais ferromagnéticos são caracterizados por possuírem magnetização mesmo na ausência de um campo externo, o que chamamos de magnetização espontânea. Segundo o modelo teórico proposto por Pierre Weiss, cada dipolo magnético atômico sofre a ação de um campo magnético efetivo criado pelos vizinhos. A figura 9a demonstra um arranjo ferromagnético entre spins.

Figura 9 – Ferromagnetismo. (a) Representação do arranjo ferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.



No modelo de Weiss os spins interagem entre si através de um campo magnético interno que é proporcional a magnetização. Este campo é chamado de campo molecular (H_m) e é responsável por manter os momentos magnéticos alinhados. Podemos expressar o campo molecular pela seguinte relação

$$H_m = \gamma \vec{M} \quad (3.7)$$

Nessa expressão, γ é a constante de campo molecular. O campo total (H_T) que age num material é dado pela soma do campo molecular com o campo externo H .

$$H_T = H_m + \vec{H} \quad (3.8)$$

Utilizando a Lei de Curie da equação cujo campo total é dado pela equação anterior, obtém-se a expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta} \quad (3.9)$$

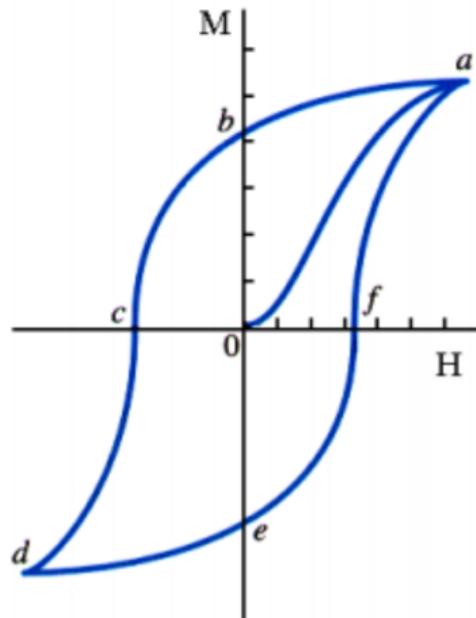
Esta relação expressa a lei de Curie-Weiss, onde $\theta = \gamma C$. Nos materiais ferromagnéticos θ será positivo, isso quer dizer que H_m e M estão na mesma direção. O valor da magnetização vai diminuindo com o aumento da temperatura, tornando-se nulo acima da temperatura crítica, chamada temperatura de Curie. Isso quer dizer que uma substância ferromagnética pode se transformar numa substância paramagnética se ela for aquecida a uma temperatura suficientemente alta.

Outro ponto característico das substâncias ferromagnéticas é que quando temos o aumento do campo externo, a magnetização do material ferromagnético acompanha esse aumento até atingir um valor máximo, denominado magnetização de saturação (M_s). Neste ponto, todos os momentos estão alinhados com o campo. Na *figura 9b* apresentamos uma forma qualitativa da variação de M e de χ^{-1} com a temperatura.

Quando realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético externo, como podemos observar na *figura 10*, em materiais ferromagnéticos, podemos observar o fenômeno da histerese. Ao observar o gráfico, vemos uma amostra desmagnetizada com $H=0$ chegando até o ponto a, sendo a magnetização de saturação. Passando do ponto a, em direção ao b, não existe mais um campo magnético externo sendo aplicado, porém, o material ainda apresenta uma magnetização remanente r no ponto b.

Para que possamos remover a magnetização remanente do material, precisamos aplicar um campo magnético externo que seja inverso ao campo magnético inicial, seguindo a curva com o campo aplicado até chegar ao campo coercitivo H_c (c), já na parte negativa de H , quando essa magnetização se anula. A magnetização atinge sua saturação quando atinge o ponto d. Ao retornar o sentido do campo até atingir os pontos B_r (e) e H_c (f), e voltar ao ponto a segue um caminho inverso ao anterior, fechando a curva de histerese.

Figura 10 – Gráfico de uma medida de M x H de um material ferromagnético, onde o ciclo de histerese está representado pela curva contínua.



Adaptado de CALLISTER (2000).

O entendimento do fenômeno do ferromagnetismo ocorreu a partir da compreensão da teoria de Weiss e da inserção do conceito de interação de troca entre os momentos magnéticos que interagem entre si. A interação de troca é dada pela interação de Coulomb, sendo uma interação de origem eletrostática, associada com o princípio de exclusão de Pauli. Segundo Buschow *et. al.* (2004) se considerarmos um sistema de spins S_i , localizados em sítios numa rede regular, a interação entre pares de spin pode ser representada pela hamiltoniana de Heisenberg da seguinte maneira:

$$H = -\sum_{i,j} 2J_{ij} S_i \cdot S_j \quad (3.10)$$

onde J é a integral de Heisenberg; S_i e S_j são os spins dos elétrons i e j respectivamente.

A interação de troca de Heisenberg é uma consequência direta das restrições que o princípio da exclusão de Pauli impõe às funções de onda, onde a função de onda total que é o produto entre a função que representa o estado de spin e a função de onda espacial deve ser antissimétrica, isto é, a função de onda total deve trocar de sinal em decorrência da inversão das coordenadas dos elétrons. Portanto, quando a função espacial for simétrica os spins serão antiparalelos entre si ($\uparrow\downarrow$). Contudo, quando a função espacial for antissimétrica os spins serão paralelos entre si ($\uparrow\uparrow$).

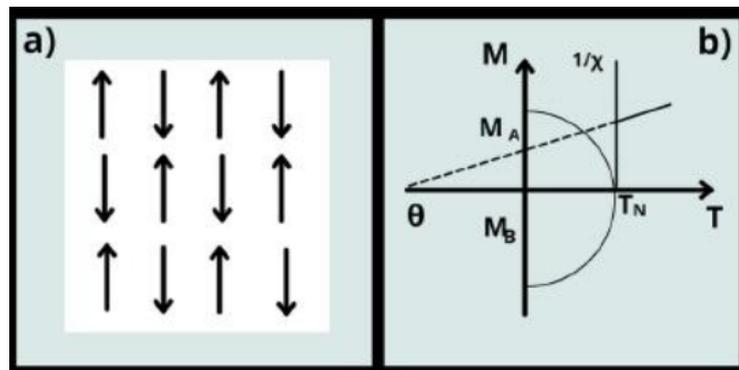
Com a integral de troca de Heisenberg sendo positiva ($J > 0$) teremos um estado com menor energia de troca apresentando os dois spins paralelos ($\uparrow\uparrow$), nesta situação a matéria terá propriedade ferromagnética. Quando a integral de troca for negativa ($J < 0$) o

estado com menor energia de troca terá os spins antiparalelos e nesta situação a matéria será antiferromagnética.

3.1.3 Antiferromagnetismo

Este fenômeno ocorre quando os spins adjacentes se orientam em sentidos contrários, como podemos observar na *figura 11a*, de uma forma que a magnetização é nula. Esse mecanismo é compreendido como se existissem duas subredes antiparalelas entre si, com spins paralelos em cada uma dessas subredes. Os materiais antiferromagnéticos também obedecem à lei de Curie-Weiss.

Figura 11 – Antiferromagnetismo. (a) Representação do arranjo Antiferromagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material antiferromagnético, onde $H = 0$ para $T < T_N$ e $H \neq 0$ para $T > T_N$



ALVES JÚNIOR (2023).

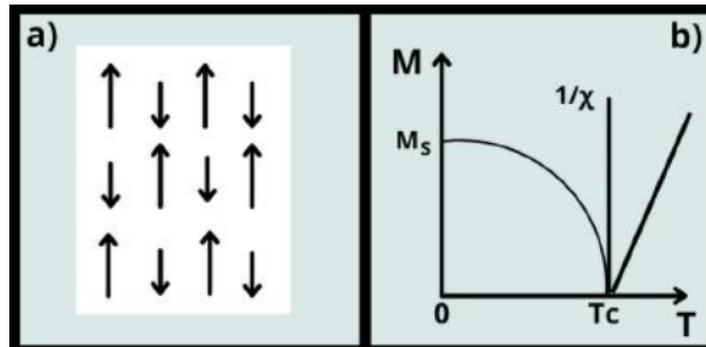
Da mesma forma que acontece nos materiais ferromagnéticos, quando colocado sob altas temperaturas o ordenamento antiferromagnético é completamente desarticulado a partir da temperatura de Néel T_N e o material passa a ser paramagnético. Quando o material atinge uma temperatura acima da temperatura de transição, a curva do inverso da suscetibilidade é igual uma reta, como podemos observar na Figura 11b, a qual representa um estado paramagnético. Quando o material está abaixo da temperatura de Néel, à oposição dos spins tendem a aumentar quando a temperatura vai diminuindo até 0 K. Quando chega nessa temperatura passa a ter um bom ordenamento antiparalelo (CULLYTI; KÍTTEL apud GARCIA, 2017, p. 32).

3.1.4 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo apresenta uma magnetização permanente, e aparece em alguns materiais cerâmicos. Para estes materiais, a interação de troca J é negativa ($J < 0$), assim como no antiferromagnetismo, os spins tendem a se alinharem na mesma direção e sentidos

opostos. Os momentos magnéticos das subredes antiparalelas não possuem a mesma magnitude nestes materiais, isso faz com que a magnetização resultante difira de zero. Os ferrimagnetos e ferromagnetos apresentam características magnéticas macroscópicas semelhantes. A *figura 12a* mostra o ordenamento ferrimagnético.

Figura 12 – Ferrimagnetismo. (a) Representação do arranjo Ferrimagnético de spins; (b) Curvas $M \times T$ e $\chi^{-1} \times T$ para um material ferrimagnético, onde $H = 0$ para $T < T_c$ e $H \neq 0$ para $T > T_c$.



ALVES JÚNIOR (2023).

Do mesmo modo que as substâncias ferromagnéticas, as substâncias ferrimagnéticas apresentam magnetização espontânea, além de possuírem também os fenômenos de saturação e histerese magnético. Acima da temperatura crítica (T_c), também chamada de temperatura de Curie, estes materiais tornam-se paramagnéticos. Na *figura 12b* é mostrado o comportamento da magnetização e do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para um material ferrimagnético.

3.2 Estado de arte

De 1925 a 1928, o cristalógrafo e mineralogista George Mentzer usou técnicas de difração de raios X para descrever a estrutura de minerais usados principalmente em abrasivos e joias. Classifique a espessartina, a grosula, a eubarobita e a andradiita como granadas. Estes silicatos minerais de fórmula $((Ca, Fe, Mn)_3(Al, Fe, Mn, Cr, Ti, V)_2(SiO_4)_3)$ possui o grupo espacial $1a-3d$ (230) (Geiger, 2016).

Os resultados obtidos por Mentzer foram o ponto de partida para a síntese de granadas de silício e alumínio. Levando pela primeira vez à síntese bem-sucedida da granada de ítrio-alumínio ($Y_3Al_5O_{12}$), este trabalho permite uma determinação mais precisa da posição dos átomos em estruturas como as granadas (Yoder *et al.* 1951). A síntese das novas granadas de ítrio gadolínio ($Y_3Ga_5O_{12}$), alumínio samário ($Sm_3Al_5O_{12}$) e gálio samário ($Sm_3Ga_5O_{12}$) também foi realizada dessa maneira usando métodos de reação em estado sólido de óxidos de terras raras e óxidos de metais de terras raras (Keith *et al.* 1954).

A descoberta da magnetização espontânea ocorreu por acaso quando uma fase granada foi formada na síntese da perovskita devido a uma reação incompleta de óxido

misto (Bertaut *et al.* 1958). Esta importante descoberta despertou o interesse por este tipo de material. Porque esta é a primeira vez que os íons de terras raras demonstraram promover o magnetismo espontâneo nesses materiais. As interações iônicas magnéticas são possíveis graças ao primeiro monocristal $Y_3Fe_5O_{12}$.

A síntese de monocristais de $Y_3Fe_5O_{12}$ permite uma determinação mais precisa dos parâmetros estruturais. Assim, a granada é descrita pela fórmula $\{A_3\}[B_2](B_3)O_{12}$, onde $\{A_3\}$ é o cátion fundamental mais baixo, e $[B_2]$ e (B_3) são dodecaédricos (c), octaédricos (a) e tetraédricos (d) na estrutura, respectivamente. Cada um dos dois íons octaédricos interage com seis íons tetraédricos, e cada um dos três íons tetraédricos interage com quatro íons octaédricos, correspondendo a um total de 24 interações (Geller *et al.* 1957).

Devido às excelentes propriedades da $Y_3Fe_5O_{12}$, esse tipo de material ganhou grande popularidade na década de 1970 devido às suas propriedades eletromagnéticas e magneto-ópticas únicas. Este material possui alto ponto de fusão, alta resistividade, altas propriedades eletromagnéticas, alta estabilidade térmica, baixa expansão térmica e alta estabilidade química. Possui $T_C = 286 \text{ }^\circ\text{C}$ (T_C é a temperatura em que um material muda de ferrimagnético para paramagnético.) e caracteriza-se pelo comportamento ferrimagnético relacionado à interação de íons $Fe^{3+}(a)$ com $Fe^{3+}(d)$ (Akhtar *et al.* 2016).

Este foi o ponto de partida para novas pesquisas onde o cátion no sítio A começou a ser substituído por diferentes elementos de terras raras a fim de avaliar as propriedades particulares que podem ser obtidas. É assim que as granadas de ferro neodímio ($Nd_3Fe_5O_{12}$) e ferro praseodímio ($Pr_3Fe_5O_{12}$) foram sintetizadas com parâmetros de rede semelhantes, $T_C = 296 \text{ }^\circ\text{C}$ e $M_S = 20,65 \text{ Oe}$ (Fratello *et al.* 1986). Posteriormente, a granada gadolínio e ferro ($Gd_3Fe_5O_{12}$) foi sintetizada por spray pirólise, método utilizado devido à sua simplicidade, flexibilidade e capacidade de criar pequenas partículas de alta pureza que levaram à obtenção de granadas com pureza (Xu *et al.* 1992).

As propriedades descobertas nesses materiais até agora encorajaram o desenvolvimento de novas pesquisas nas quais os sítios estruturais dodecaédricos são substituídos por dois elementos de terras raras como no caso da síntese da granada ítrio e ferro substituído por lantânio ($Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ com $x = 0,0, 0,25, 0,5, 0,75$ e $1,0$) pelo método sol-gel, obtendo um M_S superior (34 emu/cm^3) e um H_C inferior (27 Oe) ao que foi relatado até agora (Kim *et al.* 2000). Estudos posteriores mostraram que as propriedades desse tipo de material podem ser explicadas não apenas pela composição, mas também pelo tamanho das partículas. Isso ocorre porque a M_S diminui com o tamanho da partícula à medida que os domínios magnéticos individuais começam a aparecer abaixo de 190 nm e H_C atinge um máximo. O valor do diâmetro próximo ao limite (Sanchez *et al.* 2002; Caffarena *et al.* 2002).

As aplicações tecnológicas geralmente exigem que os materiais sejam selecionados e combinados para que suas propriedades sejam ideais para a aplicação específica. Em outras palavras, os diferentes materiais trabalham juntos para criar um sistema de propriedades único (P. B. Fechine *et al.* 2009). Portanto, desde 2007 a dupla substituição

desta granada por vários cátions de terras raras aumentou, e a substituição por elementos magnéticos ou elétricos deu a este material propriedades úteis para aplicações importantes, como armazenamento de dados e dispositivos usados em painéis solares (Kidoh *et al.* 2015).

Em 2014, Srinath e Praveena mostraram que a dopagem da granada de $Y_3Fe_5O_{12}$ com gadolínio aumenta suas propriedades de absorção de micro-ondas, aumentando seu uso em dispositivos de micro-ondas e isoladores magneto-ópticos (Praveena *et al.* 2014). Elementos de dopagem como o disprósio alteram suas propriedades dielétricas e magnéticas, tornando-o útil para utilização em radares (Sadhana *et al.* 2015). Em 2000, foi demonstrado que a granada substituída por lantânio na posição A exibia propriedades magnéticas muito semelhantes àsquelas substituídas por ítrio, que poderiam ser usadas em dispositivos de microondas e métodos de gravação magneto-óptica e a magnetização de saturação depende da concentração de lantânio (Kim *et al.* 2000).

Finalmente, descobriu-se que substituindo o lutécio, como ele não possui elétrons desemparelhados, não contribui para o comportamento magnético, portanto, o momento magnético líquido dessa granada é determinado pela distribuição não uniforme dos íons Fe^{3+} no octaedro e no tetraedro devido a esse acoplamento magneto-dielétrico. Este material tem aplicações importantes nas indústrias de telecomunicações e armazenamento de dados (Kumar *et al.* 2014).

Como apontado acima, as pesquisas sobre a granada têm aumentado devido às várias propriedades que podem ser demonstradas devido às diferentes substituições permitidas por sua estrutura cristalina. Portanto, a pesquisa atual se concentra em otimizar o método de síntese para torná-lo altamente eficiente e ambientalmente amigável. A metodologia mais amplamente utilizada é uma reação de estado sólido onde óxidos de terras raras (TR_2O_3) e óxido de ferro (Fe_2O_3) são misturados e sinterizados a uma alta temperatura de 1300 °C ou mais por 15 horas, ou mais. Este método está associado a desvantagens como partículas grandes, baixa homogeneidade, processo de moagem que produz poucas impurezas e alto custo de energia (Mergen *et al.* 2009; Xue *et al.* 2018).

Isso deu origem à implementação de métodos químicos, como citrato, sol-gel (Patel *et al.* 2018), hidrotérmico (Melo *et al.* 2015), co-precipitação (Aoki *et al.* 2014) onde podem ser preparados materiais com maior homogeneidade, maior pureza, tamanho de partícula menor e tempos e temperaturas de síntese mais curtos. Apesar dessas vantagens, esse método requer um controle cuidadoso do pH, concentração de base, agente complexante, temperatura e tempo de reação (Gua *et al.* 2011; Selvi *et al.* 2017).

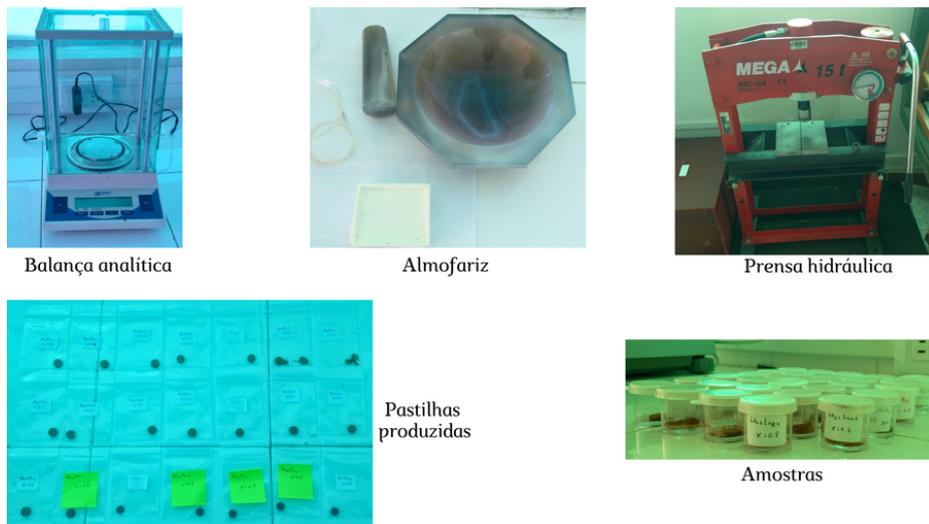
4 Experimental

Neste capítulo descrevemos a técnica de preparação e os procedimentos experimentais empregados na caracterização estrutural, microestrutural e magnética.

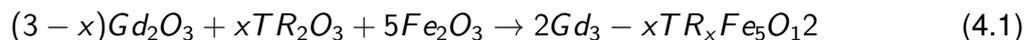
4.1 Preparação das amostras via reação do estado sólido

As granadas do tipo $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Pr, Dy e Lu) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 foram preparadas partindo de quantidades estequiométricas de: óxido de gadolínio (III) (Gd_2O_3 -99.999% Sigma-Aldrich), óxido de disprósio (III) (Dy_2O_3 -99.999% Sigma-Aldrich), óxido de lutécio (III) (Lu_2O_3 -99.999% Sigma-Aldrich), óxido de ferro (III) (Fe_2O_3 -99.99% Sigma-Aldrich) e óxido de praseodímio (III) (Pr_2O_3 - 99.99% Sigma-Aldrich) previamente calcinados a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 2h em um forno tipo mufla, com a finalidade de eliminar a umidade e matéria orgânica presente. A figura 13 mostra os equipamentos utilizados para realizar a preparação das amostras e as amostras ao final do processo.

Figura 13 – Equipamentos utilizados e amostras que foram produzidas.



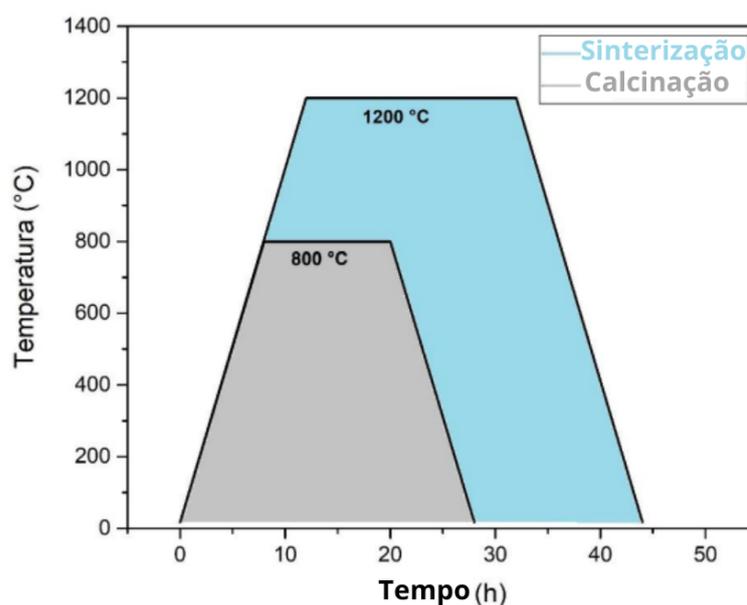
A reação pode ser representada pela seguinte equação:



Seguido do processo de mistura dos óxidos precursores, cada uma das misturas dos óxidos em pó foram maceradas por 3h utilizando um morteiro de ágata. Logo em seguida foi submetida a calcinação em crisoles de alumina, utilizando um forno tipo mufla, numa temperatura de $800\text{ }^\circ\text{C}$ por um tempo de 12h com velocidade de aquecimento de $100\text{ }^\circ\text{C/h}$. Depois desse processo, as mostras foram maceradas por 2h e foram posteriormente preparadas pastilhas de 7 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, a uma pressão de 2.5 MPa, essas pastilhas foram levadas para o processo de sinterização a qual foi realizada

num forno tubular e uma temperatura de 1200 °C por 20h, a uma velocidade de aquecimento de 100°C/h. A figura 14 mostra as rampas de aquecimento empregadas no processo de calcinação e sinterização.

Figura 14 – Rampas de calcinação e sinterização empregadas no método de reação do estado sólido.



ALVES JÚNIOR (2023).

4.2 Caracterização dos sistemas $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TR = Pr, Dy e Lu) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0

4.2.1 Difração de raios-X

Em determinado experimento de espalhamento de raios-X sobre uma amostra podemos obter resultados da interação da radiação eletromagnética com a amostra. Podemos comparar as distâncias entre os átomos com o comprimento da radiação de raios-X. A partir daí podemos construir um gráfico da intensidade da onda que é refletida, em função do ângulo de incidência ou ângulo de Bragg, obtendo um difratograma de raios-X. Cada família de planos dos átomos pode produzir uma série de reflexões, isso dependerá das condições de interferência, a partir desses padrões de reflexão podemos determinar os espaçamentos entre os planos, ou interplanares (d_i) (CALLISTER, 2000).

Cada um dos compostos terá conjuntos característicos de valores do parâmetro de rede (d) e relações de intensidade, esses conjuntos podem ser utilizados para a identificação do tipo de material. Para obter o difratograma de raios-x utiliza-se um difratômetro que pode sofrer ajustes para podermos obter a posição, largura e intensidade de cada linha

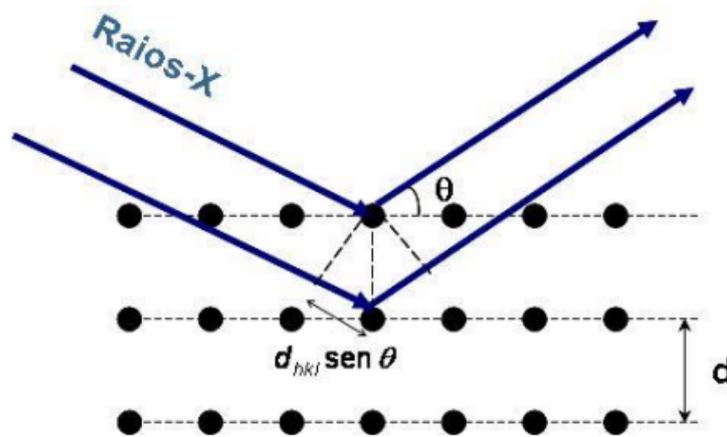
de reflexão. Podemos obter informações sobre os materiais a partir desses três parâmetros, também podemos obter a quantidade, parâmetros da célula unitária, sua cristalinidade, e o tamanho médio dos cristalitos.

A técnica de difração de raios-X é caracterizada pela incidência de um feixe de raios-X em determinado ângulo na superfície de um material. Após a incidência ocorre a detecção de todos os raios refletidos pelo plano que obedece a seguinte relação (OLIVEIRA, 2016 apud CULLITY, 1978 e GUINEBRETIERE, 2013).

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.2)$$

Essa é a equação de Bragg, a qual pode explicar a difração de raios-X. Temos que n é um número inteiro; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. Podemos observar na figura 15 a representação da lei de Bragg para explicação da difração de raios-X.

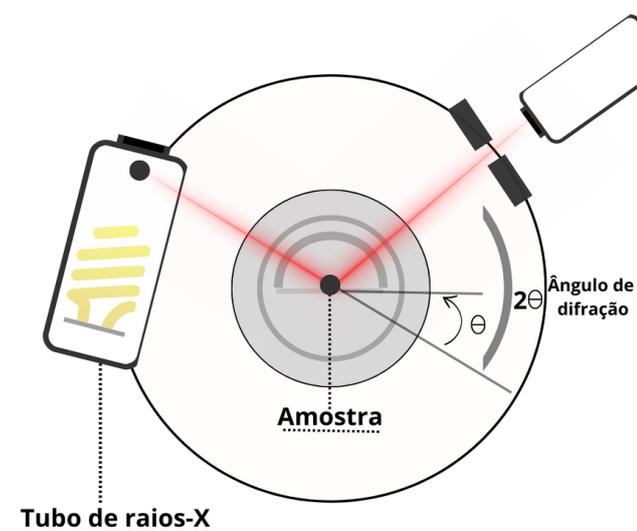
Figura 15 – Representação esquemática da difração de raios-X.



BARSA (1998).

O parâmetro de rede e as intensidades variam de material para material, tendo eles seus parâmetros de rede individuais. O parâmetro de rede e a intensidade dos picos podem ser utilizados para identificação do material por meio do difratograma de raio-X. Estes difratogramas são obtidos através de um difratômetro (figura 16), o qual pode ser ajustado para obter a posição, da intensidade e largura de cada reflexão gerada no interior do difratômetro.

Figura 16 – Esquema de um difratômetro de raios-X.



ALVES JÚNIOR (2023).

4.2.2 Método do refinamento Rietveld

Segundo Casagrande et al. (2004) o método do refinamento Rietveld consiste em ajustar parâmetros estruturais, parâmetros de rede, anisotropia, etc. assim como parâmetros experimentais que dependem das condições de experimentação. Este método é uma técnica muito utilizada para determinar a estrutura cristalina e fazer uma análise quantitativa das fases por meio dos espectros de difração de raios-X ou de nêutrons. O método se baseia na comparação do espectro obtido, com um espectro calculado a partir dos parâmetros cristalográficos das fases existentes na amostra PAIVA-SANTOS (2006).

Por meio do método podemos obter padrões de difração representado por expressões analíticas ajustar esses padrões ao padrão medido, através do método de mínimos quadrados. O método nos permite fazer refinamento de um difratograma de uma estrutura regular, e por meio dele podemos obter refinamento de célula unitária, refinamento da estrutura cristalina, análise de microestrutura, análise quantitativa das fases e determinar a orientação preferencial PAIVA-SANTOS (2006).

O método Rietveld faz uma simulação de um padrão de difração fazendo ajustes da forma mais construtiva em relação ao padrão experimental obtido. Os parâmetros que variam durante o refinamento são:

- Não estruturais: Assimetria, 2-zero, coeficientes de background, orientação preferencial e largura a meia altura (U , V e W).
- Estruturais: parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros de vibração tér-

mica, fator de escala e ocupação do sítio.

Segundo Casagrande et al. (2004) existem vários critérios utilizados para medir a veracidade (R) dos resultados obtidos. Podemos observar nas equações abaixo alguns critérios mais utilizados.

$$R_B = \frac{\sum |I_{K(exp)} - I_{K(sim)}|}{I_{K(exp)}} \quad (4.3)$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_{i(exp)} - Y_{i(sim)}|}{\sum |Y_{i(exp)}|} \quad (4.4)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum |W_i(Y_{i(exp)} - Y_{i(sim)})^2|^{\frac{1}{2}}}{\sum W_i |Y_{i(exp)}|} \quad (4.5)$$

Onde I_k é a intensidade atribuída a k -ésima reflexão de Bragg no final do refinamento. $I_{(ep)}$ e $I_{(sim)}$ são as intensidades experimentais e simuladas para a reflexão de Bragg. O resultado é considerado ideal quando o difratograma calculado é mais próximo do observado, fornecendo um baixo índice de R_p .

Para terem uma boa aceitação, os valores de R_p e R_{ep} devem estar entre 2% e 10%, porém são aceitos valores entre 10% e 20% Marques (2010). Para fazer uma avaliação da qualidade do modelo estrutural que foi refinado, devemos calcular a função ds intensidades integradas dos picos, o R_{Bragg} ,

$$R_{Bragg} = \frac{100 \sum (|I_0'' - I_c|)}{\sum I_0''} \quad (4.6)$$

4.2.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectrometria dispersiva de raios-X.

Com um microscópio óptico podemos obter uma ampliação de aproximadamente 2.000 vezes. O microscópio eletrônico pode ser empregado para observarmos alguns elementos estruturais que sejam muito fino ou pequeno. As grandes ampliações desse tipo de microscópio são oriundas dos pequenos comprimentos de ondas dos feixes de elétrons. O feixe é focado, e temos a formação das imagens por meio das lentes magnéticas.

Esse tipo de técnica é recente e muito útil. O feixe de elétrons faz uma varredura por toda superfície da amostra, e a reflexão dos feixes é coletado, e exibido por meio de um tubo de raios catódicos (parecido com uma tela de TV). Nessa tela, as imagens podem ser fotografadas, e representam as características superficiais da amostra. Não necessariamente a superfície da amostra deve estar polida ou ter sofrido ataques químicos, mas é requisito que a superfície seja condutora de eletricidade, para que o feixe de elétrons

incidente possa fazer a varredura por toda área. Quando a amostra não é condutora de eletricidade, é aplicado sobre ele um fino revestimento metálico.

Através da microscopia eletrônica de varredura, podemos obter ampliações que variam entre 10 e mais de 50.000 vezes, sendo possível também obter grandes profundidades. Também é possível analisar composições de elementos na área superficial da amostra CALLISTER (2000).

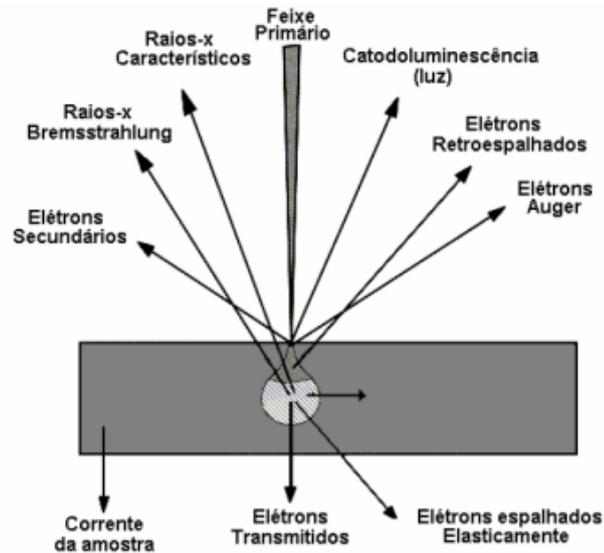
O microscópio eletrônico de varredura pode conter um detector de energia dispersiva de raios-X. O EDX por suas siglas em inglês (Energy Dispersive X-ray), o qual permite a análise semiquantitativa da composição elementar da amostra. Essa técnica se baseia na interação entre a fonte de excitação de raios-X e uma amostra, a caracterização se fundamenta em que cada elemento tem um único espectro de emissão eletromagnética GOLDSTEIN (2003).

A determinação do tamanho aproximado de partícula foi realizado a partir de uma contagem estatística das duas imagens de maior magnificação, utilizando o programa ImageJ.

4.2.3.1 Processos básicos de operação

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons ao invés de fótons utilizados em um microscópio convencional melhorando a resolução das imagens DEDAVIDEET *et. al.* (2007). O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem como princípio a utilização de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro que faz uma exploração em toda superfície da amostra, e em seguida transmite o sinal do detector a uma tela catódica. Como resultado dessas interações ocorre emissões de elétrons ou fótons da superfície da amostra, como ilustrado na *figura 17*.

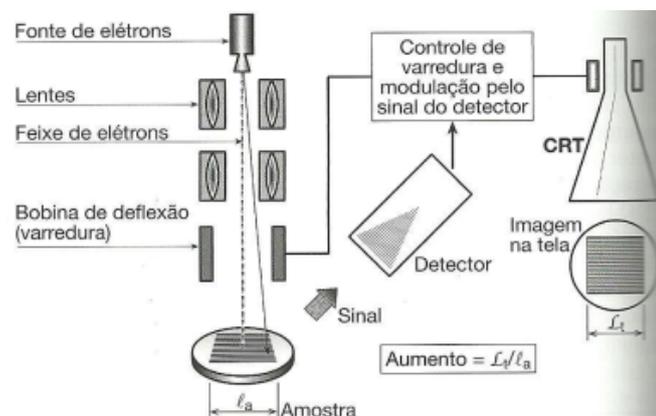
Figura 17 – Esquema da interação dos elétrons com a amostra.



MALISKA (2005).

Uma grande quantidade de elétrons que são emitidos neste processo podem ser coletados por detectores apropriados. Podemos modular o brilho do tubo de raios catódicos (*CRT*) por meio da saída dos detectores, onde as entradas x e y realizam movimentos sincronizados com a voltagem $x - y$ de rastreamento do feixe de elétrons. E a imagem é formada no tubo de raios catódicos. A *figura 18* mostra o modelo esquemático que nos permite observar que cada ponto na superfície da amostra que o feixe incide, é mapeado diretamente sobre um ponto da tela do tubo de raios catódicos.

Figura 18 – Ilustração do processo de operação do MEV.

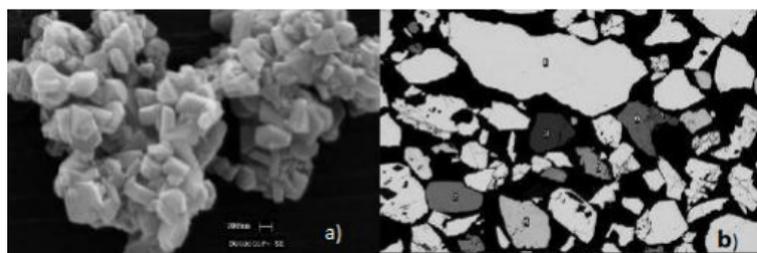


BATALHA (2013).

Através do *MEV* podemos obter imagens por três processos, produzidos por mecanismos diferentes e operados com suas energias. Podemos obter imagens de elétrons

secundários (*figura 19a*), imagens de elétrons retro-espalhados (*figura 19b*) e mapas elementares de raios-X.

Figura 19 – (a) Microscopia utilizando elétrons secundários. (b) Microscopia utilizando elétrons retro-espalhados.



ALVES JÚNIOR (2023).

4.2.4 Medidas magnéticas via Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM)

Foi utilizado um magnetômetro Versalab da Quantum Design (*VSM*) para fazer as medidas magnéticas. O equipamento pode realizar uma varredura nos campos magnéticos entre $-3 T \leq H \leq 3 T$ (30 kOe), quando o *VSM* está no modo standard que é o modo sem forno, realiza medida de temperatura entre os intervalos de 50 – 400 K, e quando o *VSM* está no modo Oven que é o modo com forno, realiza medidas com uma temperatura num intervalo de 300 – 400 K.

As principais medidas para realizar caracterização magnética dos materiais são feitas utilizando um magnetômetro *MPMS* (Magnetic Property Measurement System). Um magnetômetro é formado pelo conjunto de equipamentos que são utilizados para medir o momento magnético de uma amostra quando a mesma está sob um campo aplicado.

O magnetômetro mais sensível possui como elemento sensor o *SQUID* (Superconducting Quantum Interference Device), (*VERSALAB*). Esse sensor nos permite realizar medidas magnéticas tanto em modo *AC* (campos magnéticos oscilantes que varia de 104 a 4,52 Oe) quando em modo *DC* (campos magnéticos estáticos que variam entre -50 kOe e 50 kOe), devemos considerar uma taxa de temperatura que varia entre 1,7 K e 400 K. Dessa forma, podemos sondar todos os fenômenos magnéticos. Na *figura 20*, podemos observar um magnetômetro de amostra vibrante *SQUID*.

A variação da magnetização pode ser mensurada por meio das medidas magnéticas *ac*. Os resultados dessa variação irão refletir diretamente nos movimentos do sistema magnético que está sendo estudado. Neste modo, a amostra permanece parada no centro da bobina de medida, a variação de fluxo na bobina é oriunda da resposta da amostra a um campo magnético alternado.

Figura 20 – Magnetômetro de amostra vibrante SQUID.



ALVES JÚNIOR (2023).

5 Resultados e discussão

Neste capítulo abordaremos os resultados das caracterizações estruturais, microestruturais, composicional e magnética, obtidos para os óxidos mistos do sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ ($TR = Dy, Lu$ e Pr) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 por meio do método de reação do estado sólido.

5.1 Estudo das propriedades estruturais

As figuras 21 a 23 mostram os difratogramas do sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ ($TR = Dy, Lu$ e Pr) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 obtidos por meio do método de reação do estado sólido. Podemos observar uma semelhança entre os difratogramas das amostras contendo Dy e Lu . Contudo, há uma mudança no difratograma do sistema contendo Pr com $x = 0.5$ e 1.0 com uma estrutura que não corresponde a estrutura do tipo granada.

Figura 21 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ ($TR = Dy$) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0

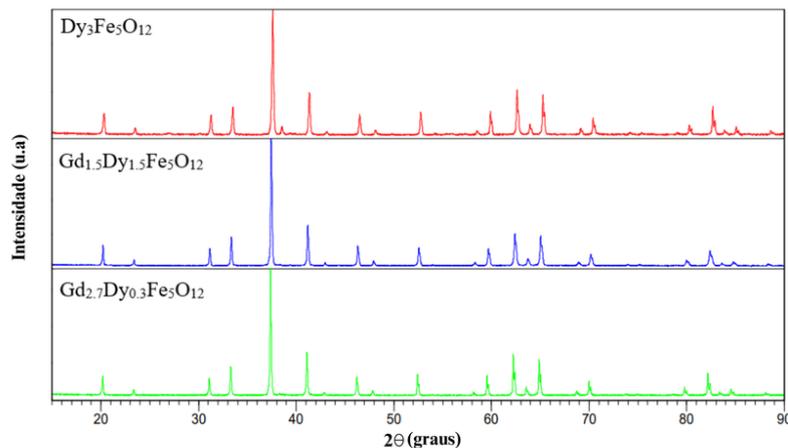
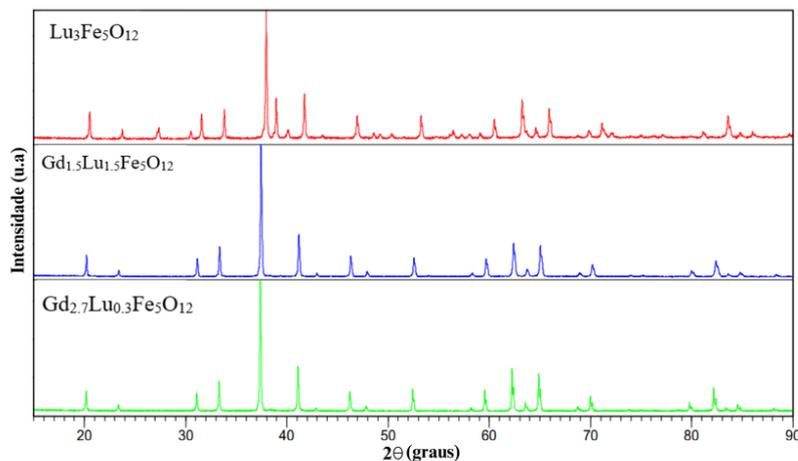
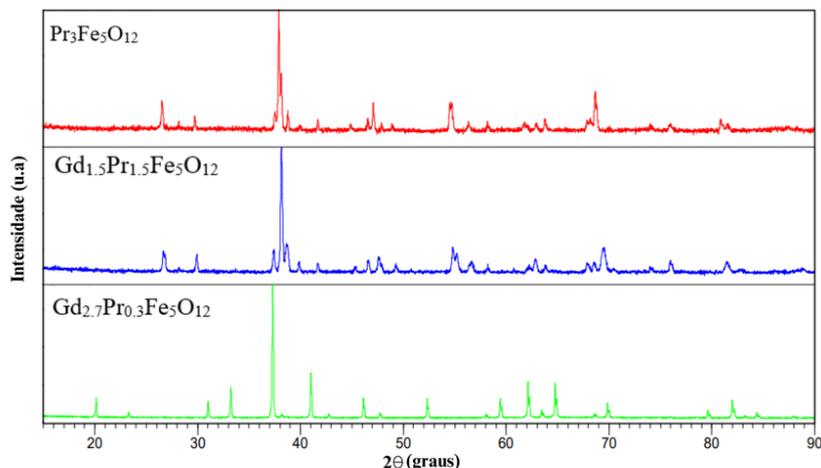


Figura 22 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Lu) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 Figura 23 – DRX comparado para o sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ (TR = Pr) com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 

Os difratogramas obtidos foram analisados utilizando o programa X'Pert High Score. Realizamos inicialmente a identificação da porcentagem das fases existentes utilizando a base de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Os resultados permitiram verificar que os sistemas contendo *Dy* e *Lu* apresentam majoritariamente a fase da estrutura do tipo granada com estrutura cúbica, grupo espacial $la-3d$ (230). O raio iônico dos íons terras raras é grande, aumentando com o número atômico decrescente. Esses íons ocupam os maiores sítios *c* dodecaédricos. Todavia, o raio iônico dos íons mais leves como o *Pm*, *Pr*, *La*, *Nd* e *Ce* é tão grande ($<1,13\text{\AA}$) que as granadas puras desses elementos não são formadas (GELLER *et al.* 1965). Verificamos que as amostras com $x = 0.5$ e 1.0 do sistema $[Gd_{1-x}Pr_x]_3Fe_5O_{12}$ não formaram a estrutura do tipo granada. A estrutura majoritária formada foi a da perovskita de praseodímio $PrFeO_3$ e gadolínio $GdFeO_3$ com uma estrutura ortorrômbica com grupo espacial $Pbnm$ (62) com parâmetro de rede

com $a = 5.34 \text{ \AA}$, $b = 5.61 \text{ \AA}$ e $c = 7.66 \text{ \AA}$ para $GdFeO_3$ e $a = 5.48 \text{ \AA}$, $b = 5.57 \text{ \AA}$ e $c = 7.78 \text{ \AA}$ para $PrFeO_3$.

Determinamos o tamanho do cristalito de todas as amostras obtidas a $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ por meio da equação de Scherrer (equação 5.1), e os resultados estão dispostos na tabela 1. Fizemos a substituições dos valores do ângulo (θ), do comprimento de onda dos raios-X (λ), a largura do pico a meia altura correspondente ao sinal mais intenso do difratograma (β) e uma constante (k) de 0.9 (referente ao formato dos grãos das amostras).

$$\Gamma = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5.1)$$

Tabela 1 – Tamanho do cristal determinada para cada um dos materiais sintetizados.

	$[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$	$[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$	$[Gd_{1-x}Pr_x]_3Fe_5O_{12}$
X = 0.1	105.0 nm	91.0 nm	116.0 nm
X = 0.5	88.0 nm	95.0 nm	
X = 1.0	60.0 nm	92.0 nm	

Os resultados obtidos para a fase majoritária da granada, mostraram que os tamanhos dos cristais são, de certa forma, influenciados pelo cátion substituinte. No sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$, quando $x = 0.1$ o tamanho do cristal é maior que $x = 0.5$ e 1.0 , isso porque o tamanho do raio iônico do Gd^{3+} é maior que o raio iônico do Dy^{3+} . Por outro lado, não observamos muita discrepância dos resultados obtidos para o sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$.

Os dados obtidos por meio da análise feita no X'Pert HighScore foram essenciais para que pudéssemos realizar um aprofundamento na análise estrutural das amostras produzidas, através do refinamento Rietveld. Para realizar os refinamentos das amostras mais relevantes de cada sistema ($x = 0.1$, 0.5 e 1.0), utilizamos os softwares *GSAS* e *PCW*. As figuras 24 a 27 mostram os difratogramas refinados. Os x se referem ao padrão experimental, a linha vermelha ao padrão refinado, em verde está o ruído e em azul a diferença entre o padrão experimental e o teórico.

Figura 24 – Resultado do refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1$ e 0.5 .

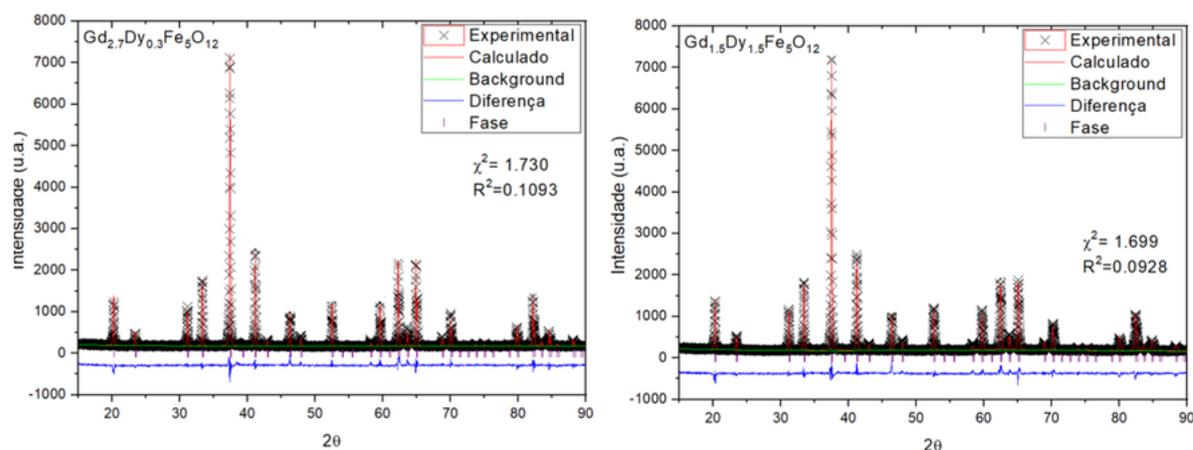


Figura 25 – Resultado do refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$.

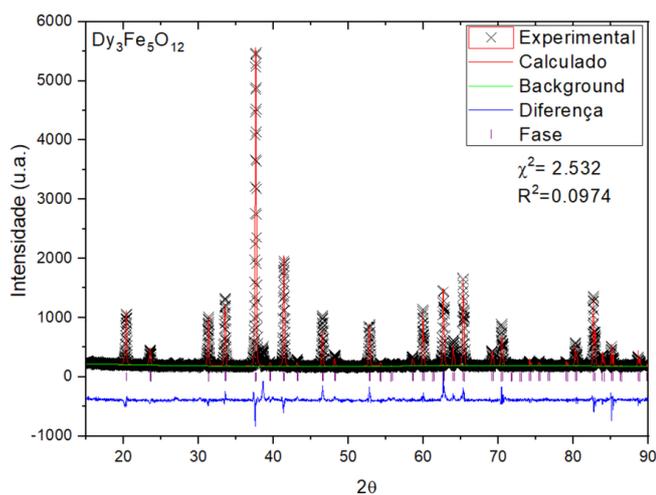


Figura 26 – Resultado do refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1$ e 0.5 .

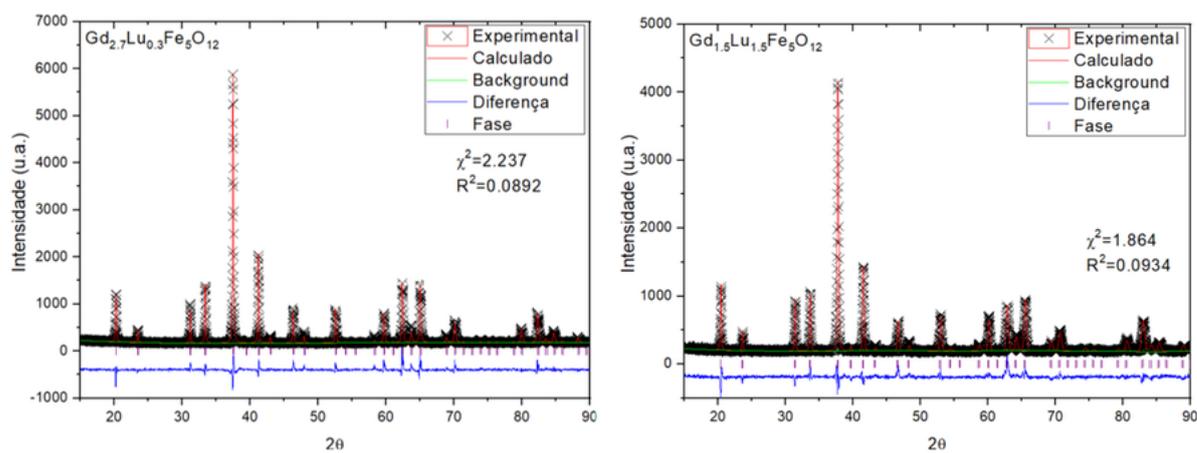
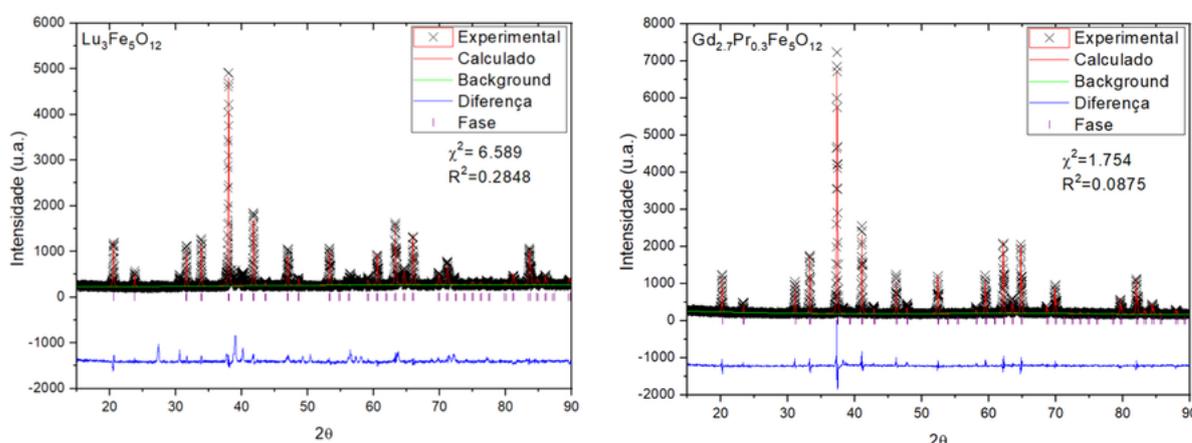


Figura 27 – Resultado do refinamento Rietveld para $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ e $\text{Gd}_{2.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

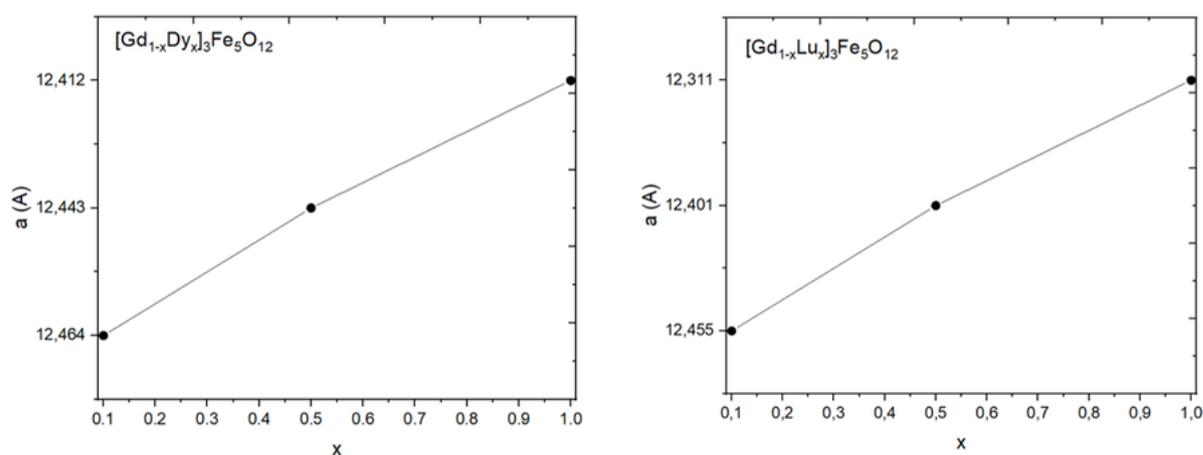
O aumento de x nas granadas de $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ favorece a estabilidade da fase cristalina pura, corroborando com os pequenos valores dos parâmetros do refinamento (R (%) e X^2) obtidos por meio do refinamento Rietveld e mostrados na tabela 2. Para Patel *et al.* (2013) quando há a diminuição do raio iônico do cátion de terra rara substituinte ocorre o aumento da distorção dos poliedros locais, fazendo com que tenhamos células com menores parâmetros de rede.

Tabela 2 – Resultados do refinamento obtidos dos difratogramas de raios-X das amostras de $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (TR = Dy, Lu e Pr) com $x = 0,1, 0,5$ e $1,0$ para TR = Dy e Lu e $x = 0,1$ para TR = Pr.

Amostra	$A=b=c$ (Å)	X^2	R (%)
$\text{Gd}_{2.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.464	1.73	0.11
$\text{Gd}_{1.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.443	1.69	0.09
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.412	2.53	0.09
$\text{Gd}_{2.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.455	2.23	0.08
$\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.401	1.86	0.09
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.311	6.58	0.28
$\text{Gd}_{2.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	12.494	2.20	0.09

A figura 28 nos mostra a dependência do parâmetro de rede em função de x , para as granadas de Dy e Lu . Observando que os valores dispostos concordam com a lei de Vegard, o qual afirma que os parâmetros da célula unitária são regidos pelo tamanho relativo dos átomos ou íons que atuam no mecanismo de soluções sólidas, ou seja, os íons que substituem outros num mecanismo de substituição, DENTON *et al.* (1991).

Figura 28 – Dependência do parâmetro de rede para $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com $TR = Dy$ e Lu em função de x .



5.2 Caracterização morfológica e composicional

Os óxidos mistos mais representativos do sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com $TR = Dy, Lu$ e Pr e $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 , obtidos pelo método cerâmico a $1200^\circ C$ foram caracterizados por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com magnificações de 5 kx, 7 kx, 10 kx e 20 kx. As figuras 29 a 35 mostram as micrografias obtidas por elétrons secundários, o que nos permite observar as características superficiais de cada amostra. Podemos observar que os grãos apresentam uma boa conexão entre eles apresentando a formação de “pescoço” e um tamanho e formato dos grãos variado. Também podemos verificar a presença de diversos poros entre os diversos grãos que formam o material.

Figura 29 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1$.

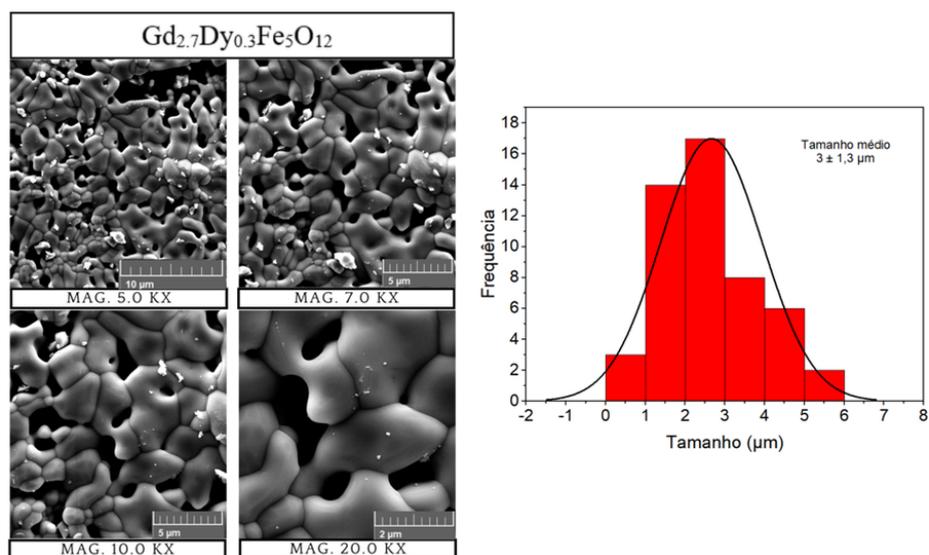


Figura 30 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{1.5}Dy_{1.5}Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$.

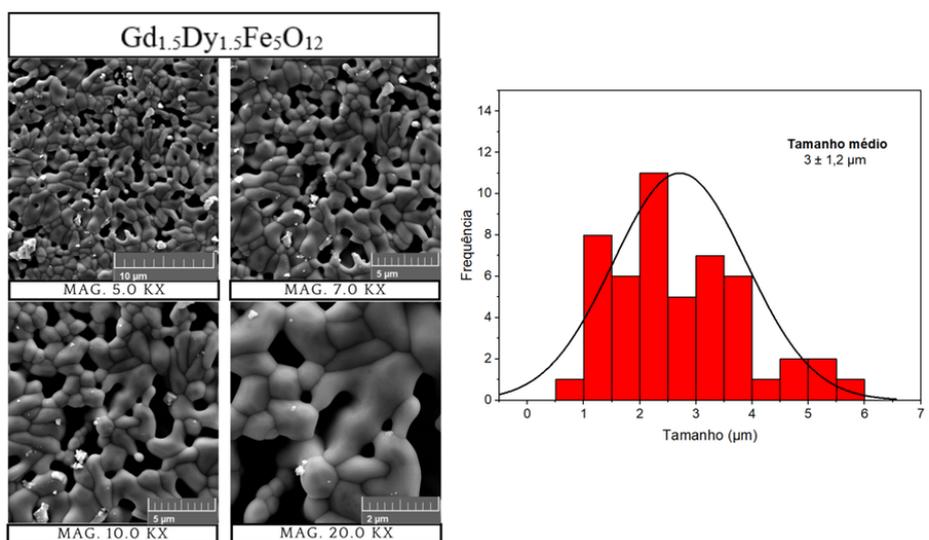


Figura 31 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Dy_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$.

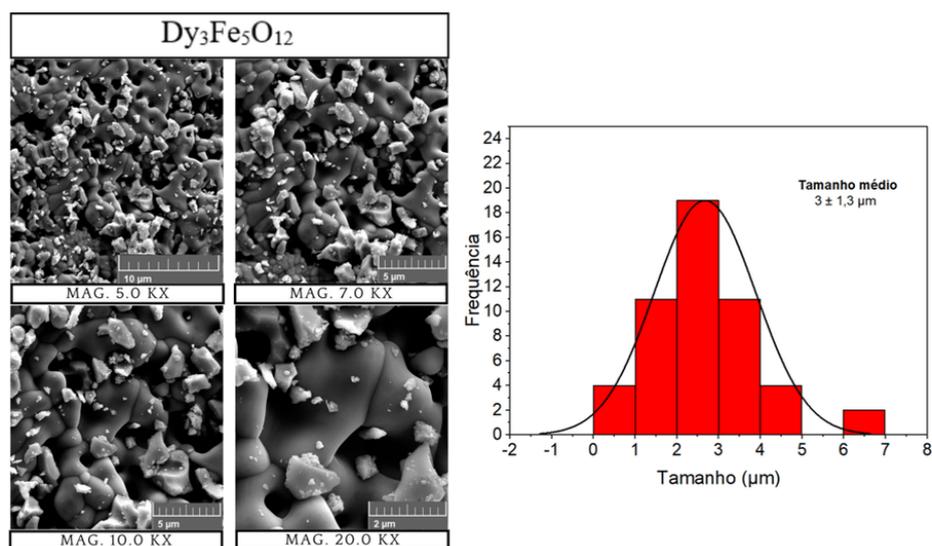


Figura 32 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1$.

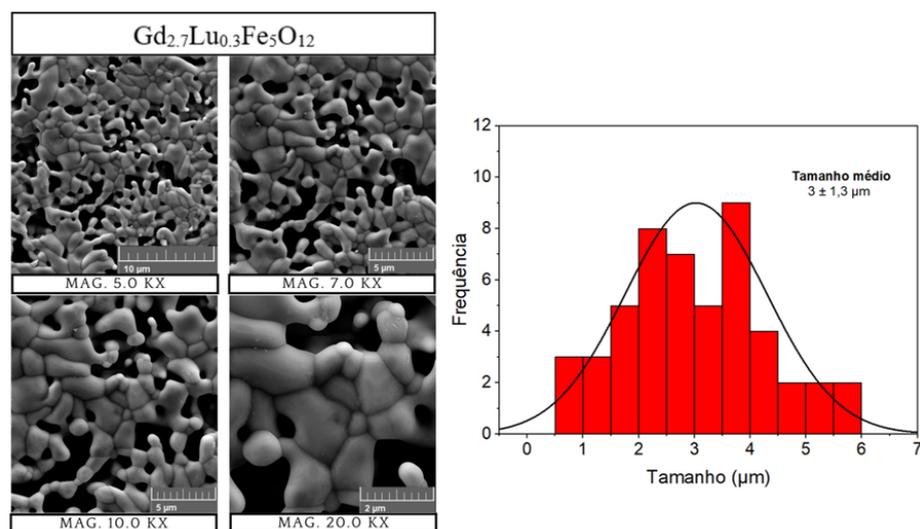


Figura 33 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$.

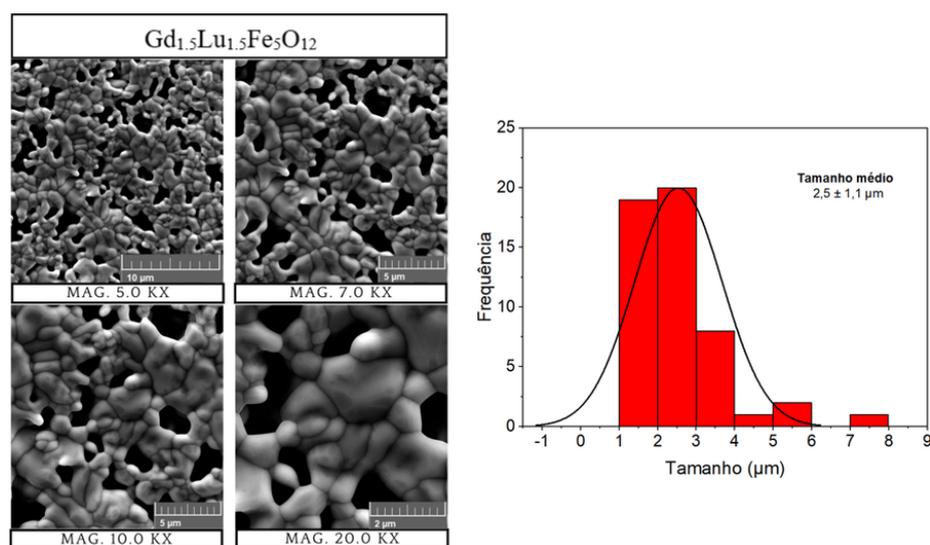


Figura 34 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Lu_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$.

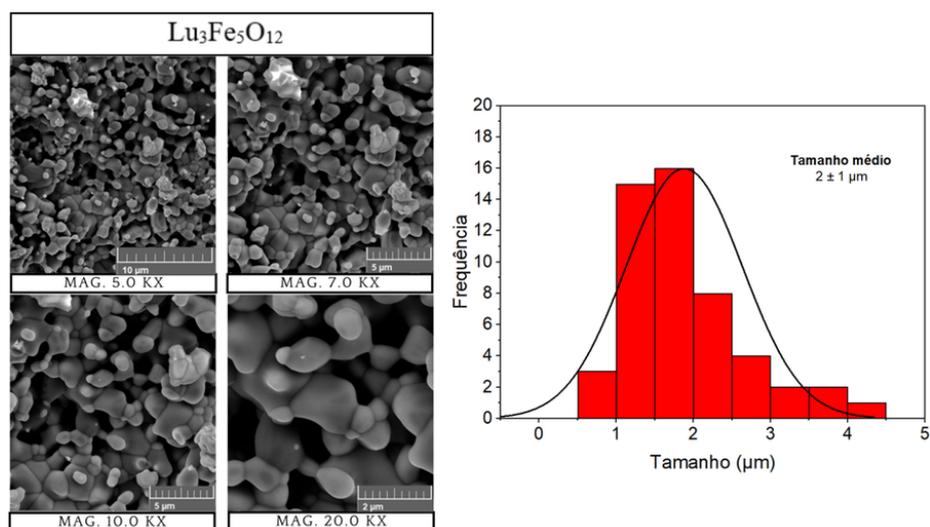
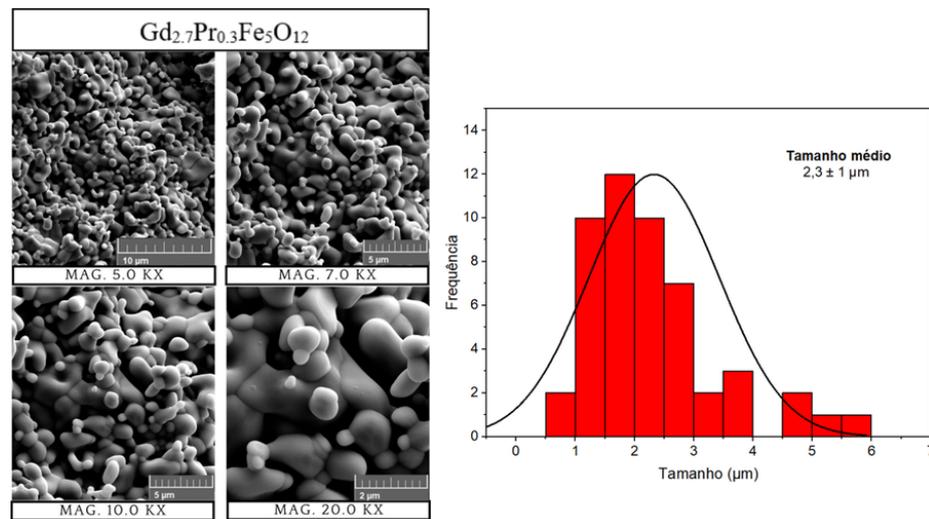


Figura 35 – Micrografia obtida por MEV e análise do tamanho médio das partículas para $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1$.



O tamanho médio aproximado do diâmetro das partículas das amostras do sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com $TR = Dy, Lu$ e Pr , com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para $TR = Dy$ e Lu e $x = 0.1$ para $TR = Pr$, foi determinado utilizando o software ImageJ através da análise de imagens das amostras com aumento de 5000x.

As figuras 36 a 38 mostram os resultados da análise semiquantitativa de composição obtidos por EDS das amostras com $TR = Dy, Lu$ e Pr com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para $TR = Dy$ e Lu e $x = 0.1$ para $TR = Pr$. Para cada um dos espectros obtidos foi atribuída a transição eletrônica de decaimento energético, que permitiu a identificação dos elementos que compõem cada uma das amostras analisadas. Para FARFÁN (2011) o sinal obtido a ~ 0.6 e 6.5 keV correspondem as transições $K_{\alpha 1}$ e $K_{\beta 1}$ respectivamente do ferro, enquanto o sinal localizado em ~ 0.5 keV corresponde a transição $K_{\alpha 1}$ do oxigênio.

Figura 36 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe_5O_{12}$, $Gd_{1.5}Dy_{1.5}Fe_5O_{12}$ e $Dy_3Fe_5O_{12}$.

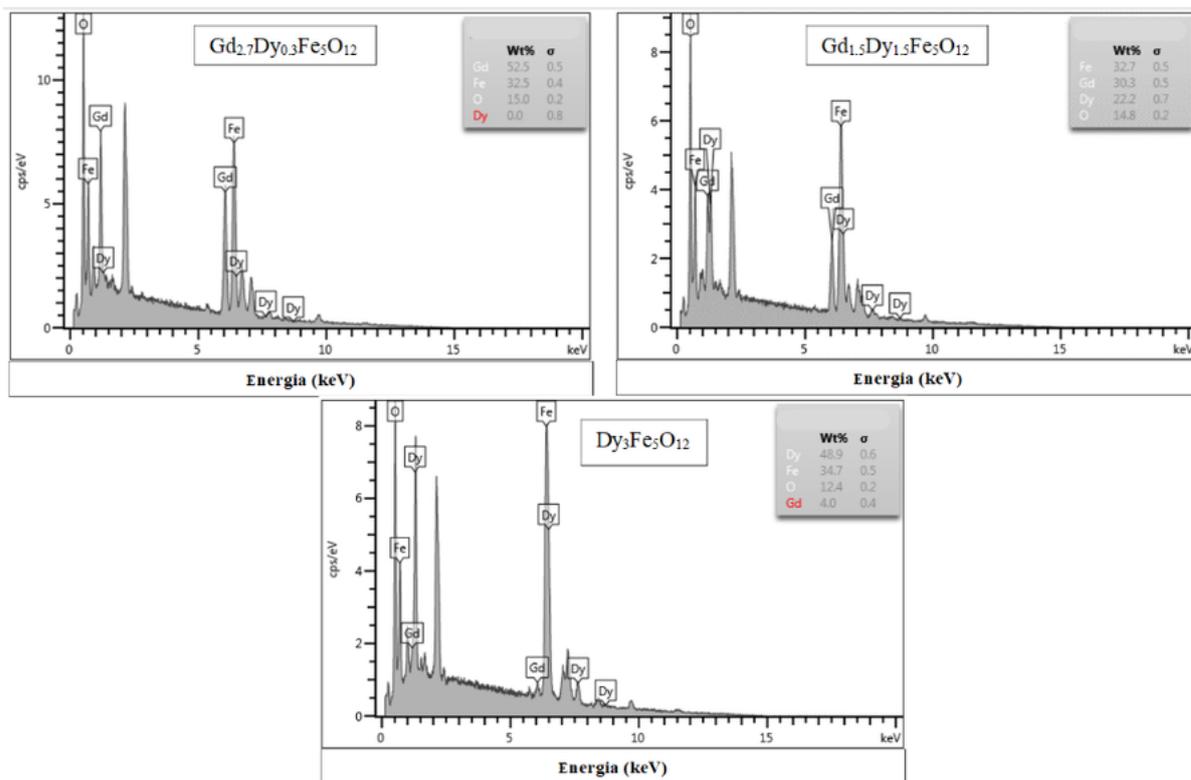


Figura 37 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Lu_{0.3}Fe_5O_{12}$, $Gd_{1.5}Lu_{1.5}Fe_5O_{12}$ e $Lu_3Fe_5O_{12}$.

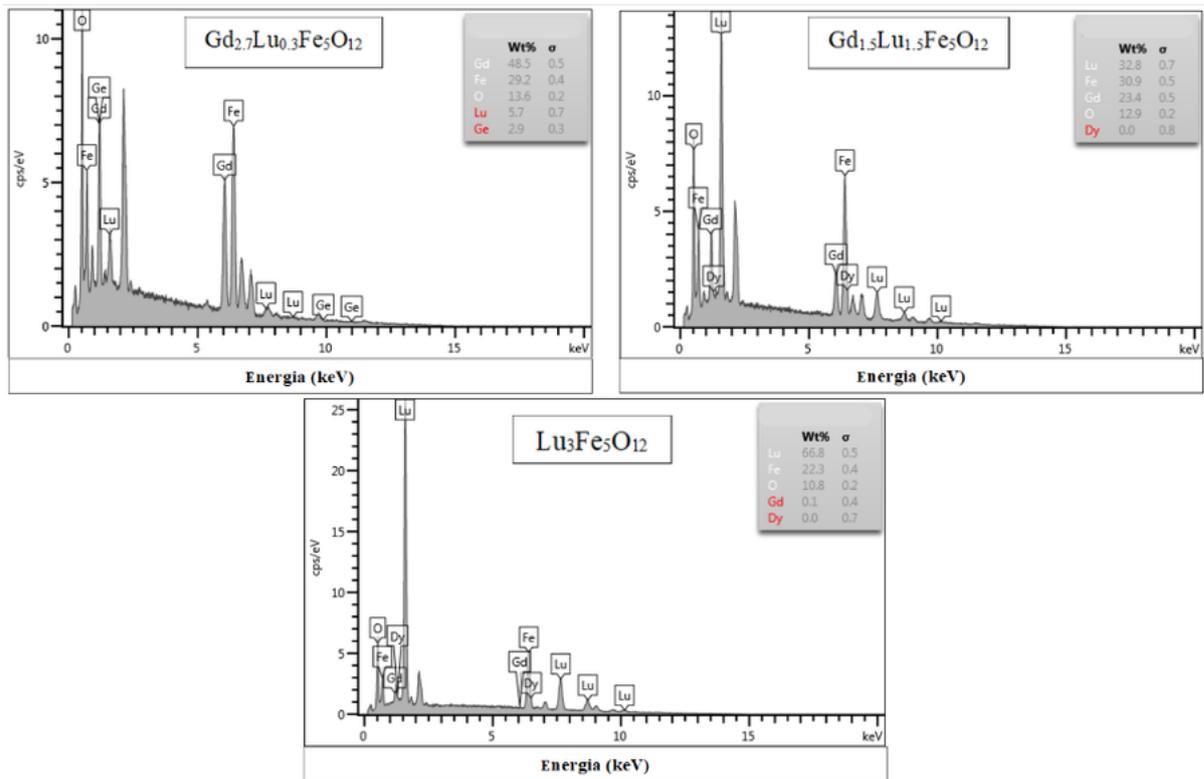
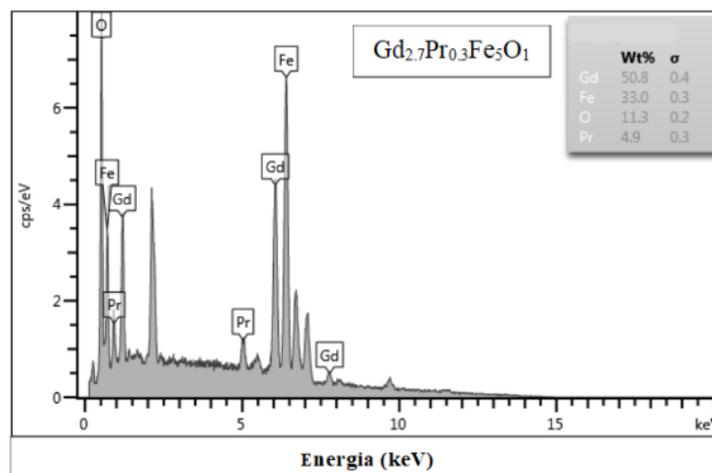


Figura 38 – Espectro de EDS e percentual de composição das amostras de $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$.



Os elementos com maior número atômico como o gadolínio, disprósio, e praseodímio foram identificados por meio dos sinais que correspondem as transições $L_{\alpha 1}$ e $L_{\beta 1}$ devido à alta densidade eletrônica que possuem se faz necessário aplicar energias superiores a 40 keV para poder alcançar as camadas eletrônicas mais internas. Os resultados demonstram não haver presença de elementos diferentes ao gadolínio, disprósio, lutécio, praseodímio,

ferro e oxigênio empedados na síntese das granadas, com exceção do germânio utilizado no equipamento.

5.3 Caracterização magnética

Para a caracterização magnética determinamos as curvas de magnetização em função do campo entre -30 a 30 kOe a temperatura ambiente e magnetização em função da temperatura com campos de 1.0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 e 25.0 kOe, a partir dos quais determinamos os parâmetros magnéticos M_s , M_r , H_c e T_{comp} .

As figuras 39 a 43 mostram as curvas da magnetização em função da temperatura (em magnétons de Bohr por unidade de fórmula), com campos magnéticos de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

Figura 39 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

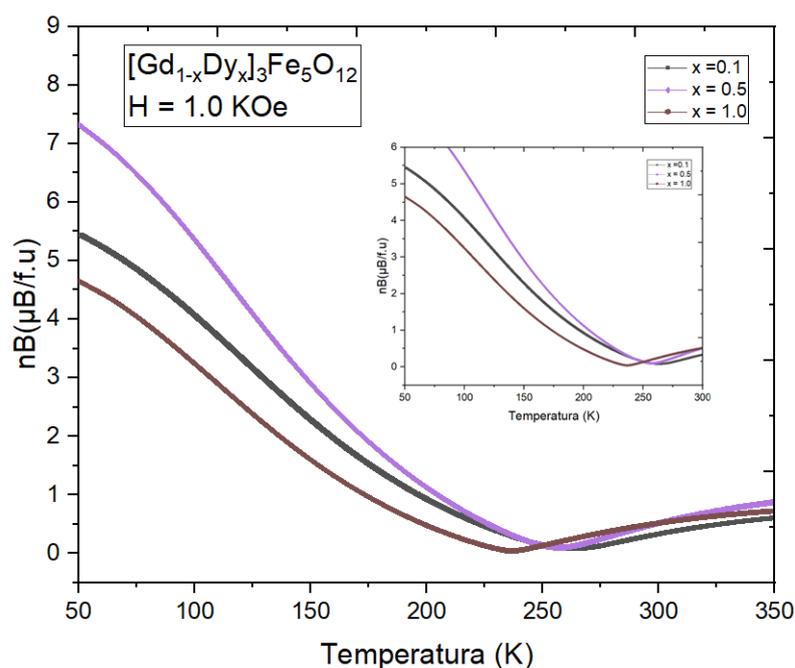


Figura 40 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 5.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

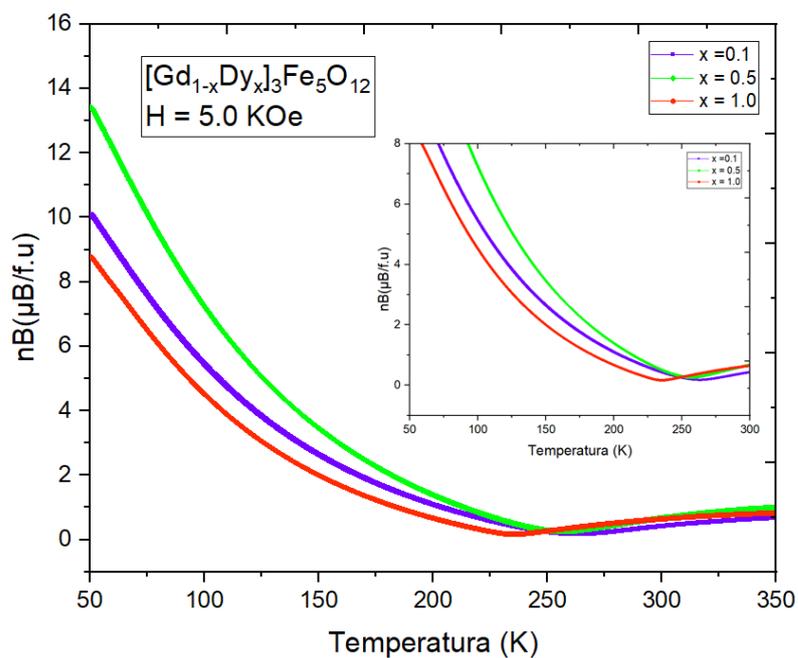


Figura 41 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 10.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

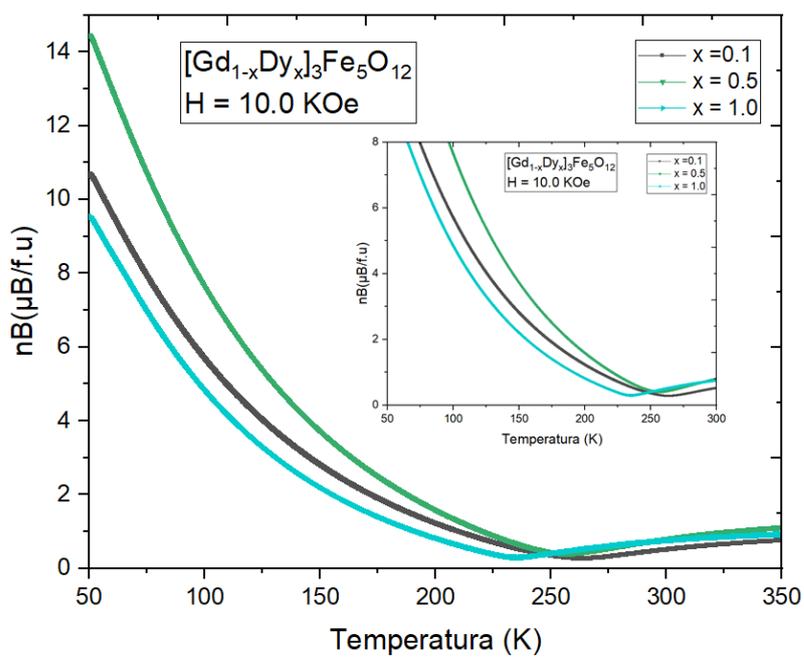


Figura 42 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 20.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

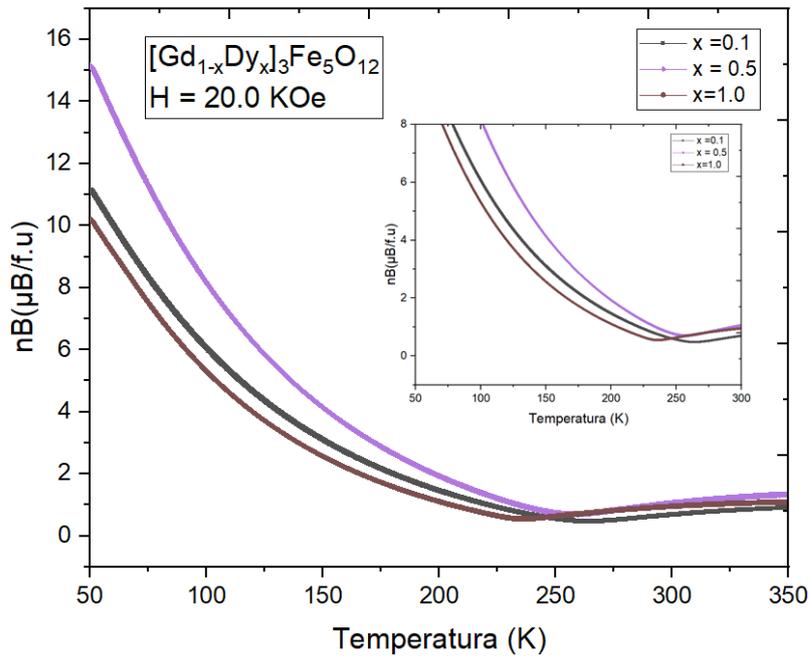
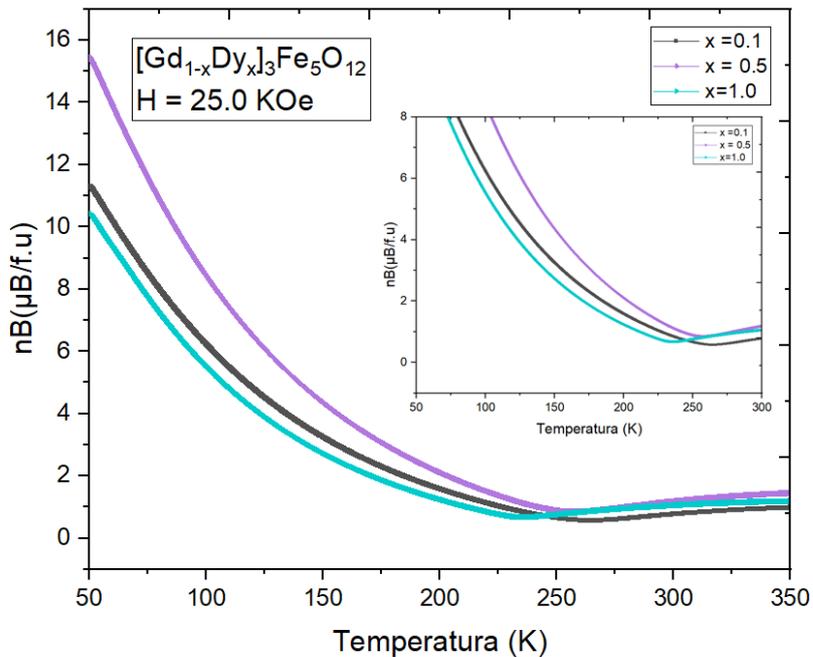


Figura 43 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 25.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

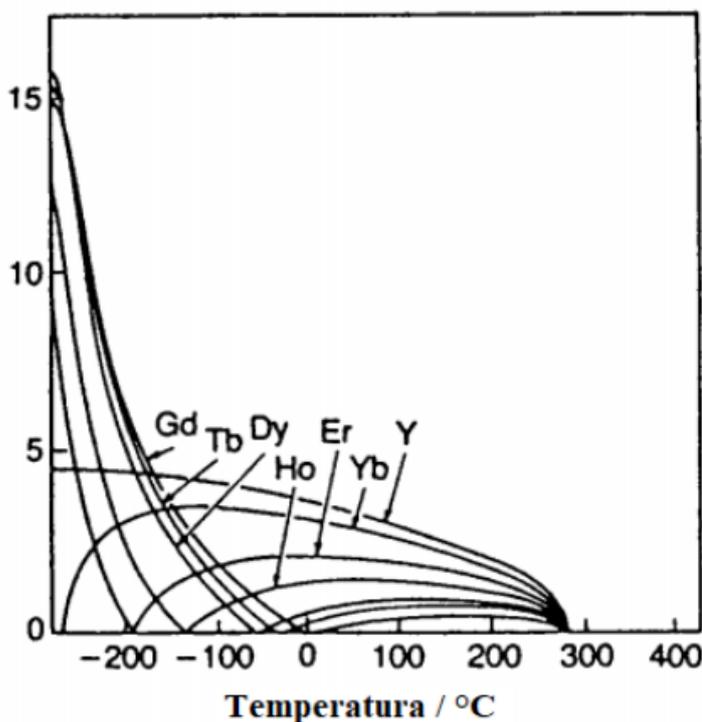


Em seu trabalho Uemura *et al.* (2008) apresenta curvas de magnetização em magnetons de Bohr em função da temperatura para uma série de elementos terras raras a um

campo constante de 10.0 kOe como podemos observar na figura 44. Dentre esses elementos encontramos o disprosio (*Dy*) e o gadolínio (*Gd*) que apresentam uma T_{comp} de 224 e 291 K. Em nossos gráficos podemos observar que a amostra com $x = 1.0$ ($Dy_3Fe_5O_{12}$) e $x = 0.1$ ($Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe_5O_{12}$) que possui um pequeno valor de dopagem, apresentam em todos os gráficos uma T_{comp} muito próxima aos valores reportados anteriormente por Uemura *et al.* (2008).

Também é possível observar através dos gráficos da magnetização em função da temperatura que quando existe uma variação nos valores de x , a T_{comp} sofre uma alteração proporcional em direção ao valor da T_{comp} do disprosio (224K), ou seja, há uma diminuição da T_{comp} da amostra, isso já era esperado devido a uma diminuição no número dos íons Gd^{3+} e um aumento no número de íons Dy^{3+} com a dopagem realizada.

Figura 44 – Magnetização em magnétons de Bohr por unidade de fórmula em função da temperatura para granadas de ferro e terras raras $R_3Fe_5O_{12}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) em um campo constante de 10.0 kOe. A inserção mostra os resultados de *Y* e *Gd* na faixa de temperatura de 5.0 K.



Na tabela 3 podemos observar que quando o campo magnético sofre um aumento a T_{comp} e a magnetização dos materiais passam por alterações. Observamos também que a amostra com $x = 0.1$ mantém sua T_{comp} muito próxima da granada pura de gadolínio, devido à variação ser muito pequena, na quantidade de íons de gadolínio, não chega a interferir bruscamente em seu valor de T_{comp} .

Por outro lado, quando o valor de $x = 0.5$ podemos observar que há um deslocamento no valor da T_{comp} da amostra no sentido do valor da T_{comp} do disprosio. Este comporta-

mento já era esperado, tendo em vista que com o aumento de x teríamos um aumento na quantidade dos íons de disprósio na estrutura. Portanto, também teríamos às respostas do momento magnético do disprósio e não mais do gadolínio.

Várias granadas de elementos terras raras tem um ponto de compensação T_{comp} em que a magnetização espontânea das suas sub-redes é nula (ALIEV, 2004). Quando pegamos um valor abaixo da T_{comp} , temos a existência do ferrimagnetismo, as sub-redes da magnetização são anuladas por outros elementos, e a magnetização resultante em T_{comp} chega a zero. O momento magnético dos íons terras raras são opostos ao momento magnético dos íons Fe^{3+} , ou seja, quando temos valores abaixo da T_{comp} o valor da magnetização dos íons Fe^{3+} é nulo, e acima da T_{comp} quem passa a ser nulo é o valor da magnetização dos íons terras raras. A magnetização resultante das sub-redes dos íons Fe^{3+} não dependerá do campo externo, pois este possui uma elevada temperatura de Curie, acima dos 550 K ao contrário dos íons terras raras R^{3+} que são dependentes do campo externo (UEMURA, 2008).

Tabela 3 – Temperatura de compensação T_{comp} e magnetização para granadas do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 submetidos a campos magnéticos variados.

Amostra	Campo Magnético									
	1.0 kOe		5.0 kOe		10.0 kOe		20.0 kOe		25.0 kOe	
	T_{comp} (K)	nB(μ B/f.u) T = 50 K	T_{comp} (K)	nB(μ B/f.u) T = 50 K	T_{comp} (K)	nB(μ B/f.u) T = 50 K	T_{comp} (K)	nB(μ B/f.u) T = 50 K	T_{comp} (K)	nB(μ B/f.u) T = 50 K
Gd_{2.7}Dy_{0.3}Fe₅O₁₂	274	5.46	272.0	10.1	271.0	10.74	277.7	11.19	271.2	11.35
Gd_{1.5}Dy_{1.5}Fe₅O₁₂	258	7.32	257.9	13.4	256.0	14.42	258.7	15.10	259.2	15.41
Dy₃Fe₅O₁₂	230	4.64	230.2	8.81	226.2	9.47	230.6	10.20	230.6	10.44

As figuras 45 a 49 mostram as curvas da magnetização em função da temperatura (em magnétons de Bohr por unidade de fórmula), com campos magnéticos de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

Figura 45 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

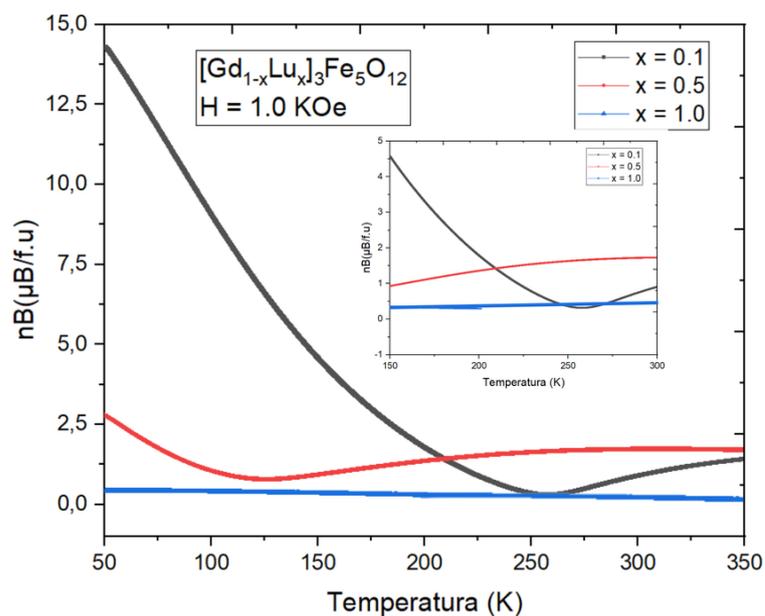


Figura 46 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 5.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

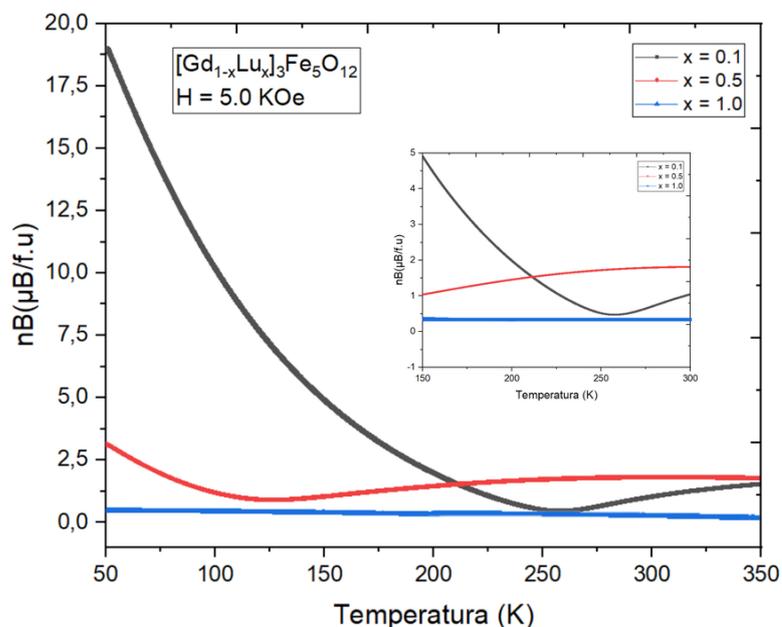


Figura 47 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 10.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

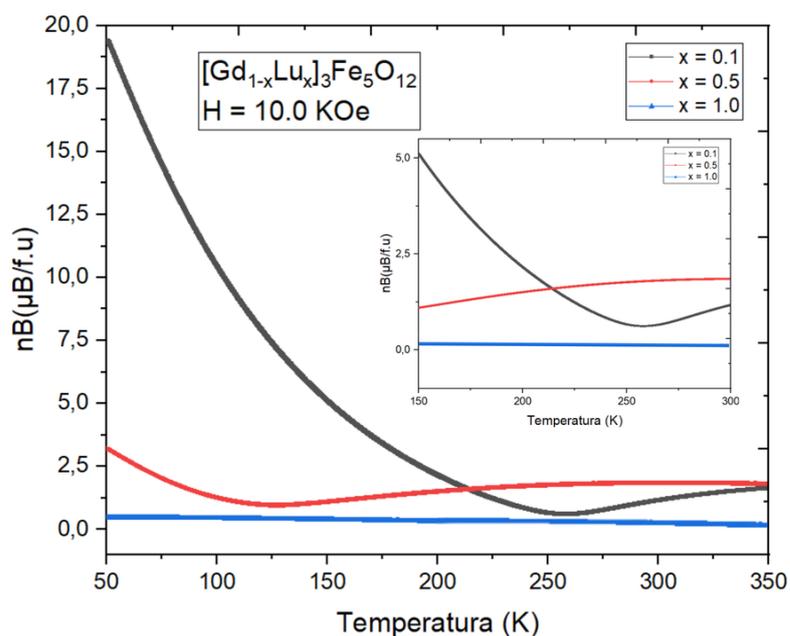


Figura 48 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 20.0 kOe para as amostras do sistema $[Gd_{1-x}Lu_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

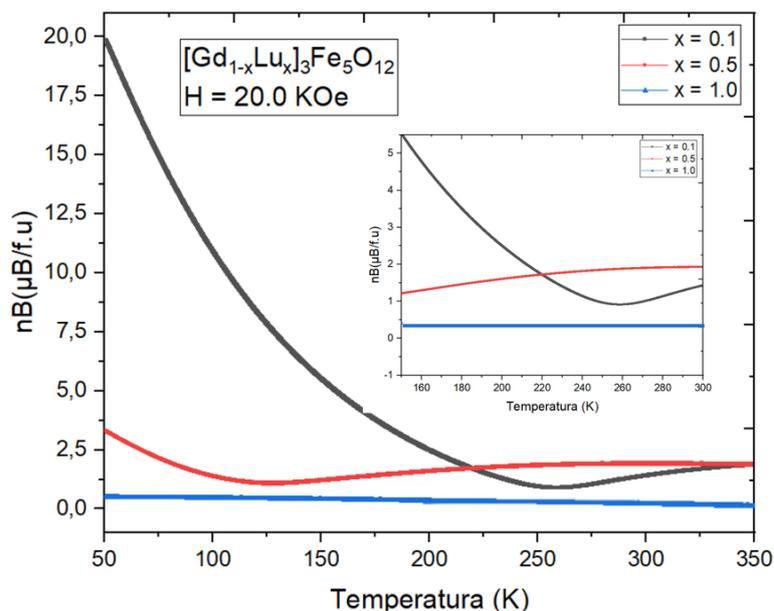
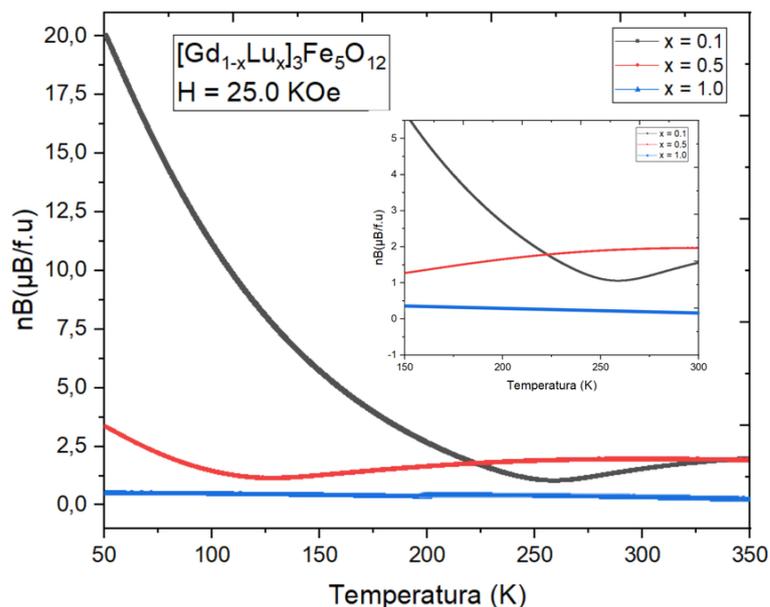


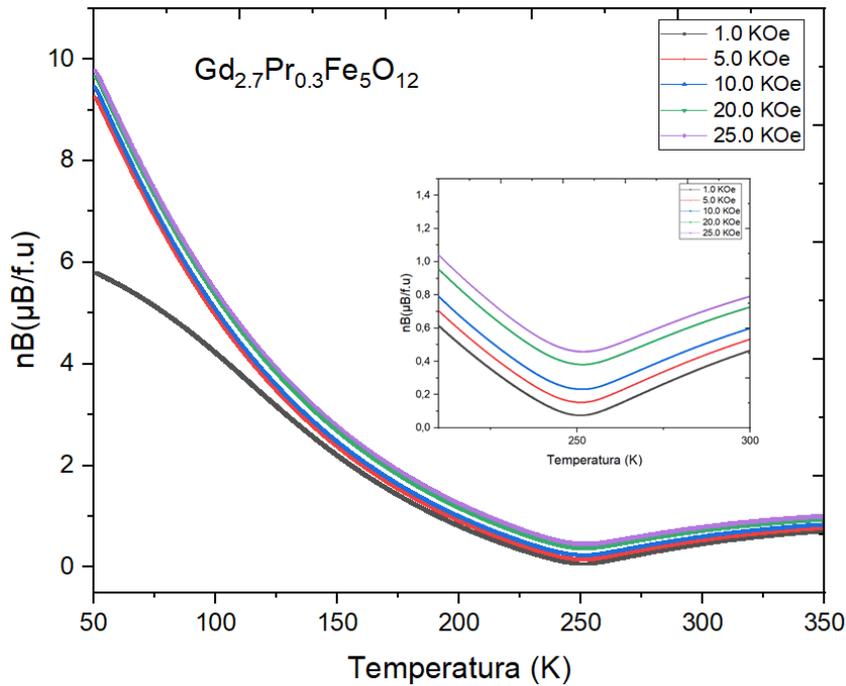
Figura 49 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 25.0 kOe para as amostras do sistema $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .



As curvas obtidas apresentam uma T_{comp} mais aparente apenas para os materiais com $x = 0.1$ e $x = 0.5$, tendo em vista que a amostra $x = 0.1$ é composta em sua maioria por íons Gd^{3+} . Já a amostra $x = 0.5$ apresenta uma T_{comp} menor, devido ao aumento de íons Lu^{3+} na estrutura do material. O íon Lu^{3+} não é magnético, graças a sua distribuição eletrônica que não apresenta elétrons desemparelhados na camada f . Na T_{comp} a magnetização líquida do material se aproxima de zero porque existe uma competição entre os momentos magnéticos TR^{3+} e os íons de Fe^{3+} (M. Cloy *et al.* 2013). O comportamento observado é atribuído ao fato de que para baixas temperaturas os íons localizados no sítio (c) dominam o momento líquido dos íons Fe^{3+} , devido ao fato do acoplamento entre os sítios (c)-(a) e (c)-(d) é fraco. Em altas temperaturas a contribuição dos íons localizados no sítio (c) é perdida, portanto, nessas temperaturas a magnetização obtida é atribuída principalmente à interação dos momentos magnéticos do Fe^{3+} (T. Yamagishi *et al.* 2005; S. Geller *et al.* 1963).

A figura 50 mostra a curva da magnetização em função da temperatura (em magnétons de Bohr por unidade de fórmula), com campos magnéticos de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe para $\text{Gd}_{2.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.

Figura 50 – Magnetização em função da temperatura com um campo magnético constante de 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 25.0 kOe para $Gd_{2.7}Pr_{0.3}Fe_5O_{12}$.



As curvas obtidas apresentam uma T_{comp} semelhante para todos os campos aplicados, alterando apenas as magnetizações por conta da interação do campo aplicado com os momentos magnéticos da amostra.

As figuras 52 a 54 mostram as curvas de magnetização ($M-H$) para $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com $TR = Dy, Lu$ e Pr com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para $TR = Dy$ e Lu e $x = 0.1$ para $TR = Pr$, com um campo aplicado de 30 kOe numa temperatura de 50 K. A saturação nessa temperatura é alcançada em todas as amostras devido ao campo aplicado ser muito forte. Nas amostras com temperaturas num intervalo entre 1.4 – 8.1 K a saturação de granadas de terras raras contendo Dy e Gd não era atingida quando eram aplicados campos inferiores a 15.3 kOe, para atingir a saturação magnética do material em 50 K o campo aplicado deveria ser superior a 15.3 kOe. GELLER *et al.* (1965).

Figura 51 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

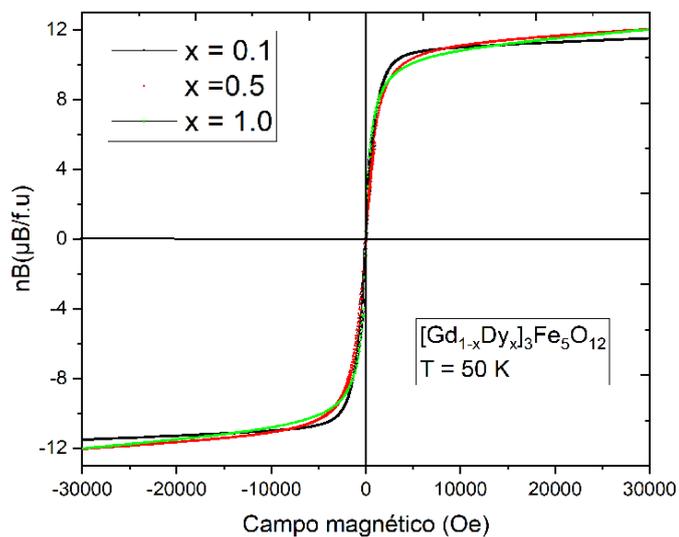


Figura 52 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .

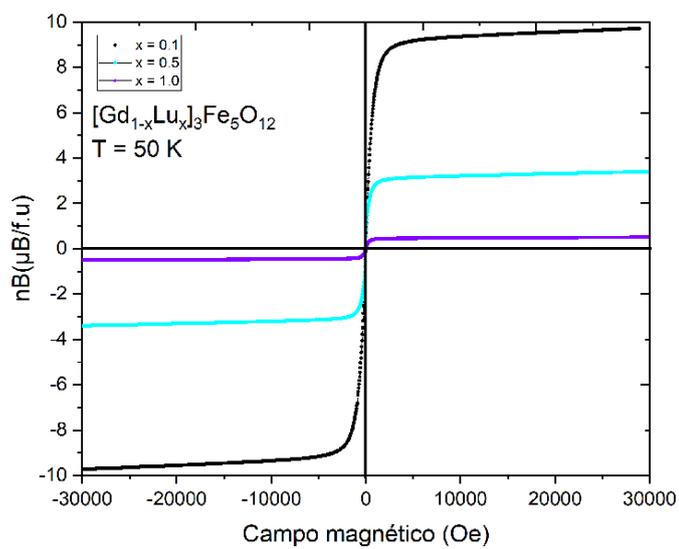
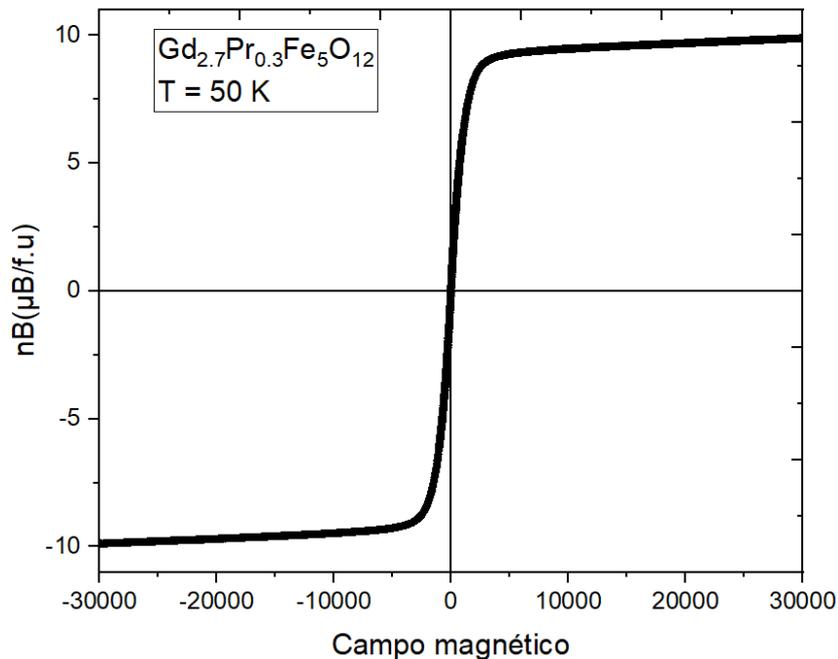


Figura 53 – Magnetização em magnétons de Bohr em função do campo aplicado (30.0 kOe) para $\text{Gd}_{2.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$.



Para YAMAGISHI *et. al.* (2005) a característica das curvas obtidas são típicas de materiais ferrimagnéticos, atribuído à interação de supertroca entre os sítios $\text{Fe}(a)$ e $\text{Fe}(d)$ que fazem com que seus momentos magnéticos sejam antiparalelos, com os íons TR^{3+} que são opostos. A ampliação do gráfico permitiu determinar de maneira mais exata os valores de M_s , M_r e H_c para cada um dos materiais analisados, e os resultados estão dispostos na tabela 4. Os valores de parâmetros magnéticos como campo coercitivo (H_c) de um material permitem elucidar suas potenciais aplicações, materiais duros possuem valores aproximados de H_c de 5 kOe e materiais macios menores que 1 kOe (J. M. Coey, 2009). De acordo com isto, os materiais aqui obtidos são classificados como materiais moles, pelo fato de apresentarem baixos valores de H_c . Favorecendo a sua fácil magnetização e desmagnetização, pelo movimento das paredes dos domínios magnéticos e sua fácil rotação (F. Hashmi.). Como consequência, esses materiais apresentam curvas de histerese muito estreita, com baixas perdas de energia por ciclo e baixa magnetização remanescente M_r .

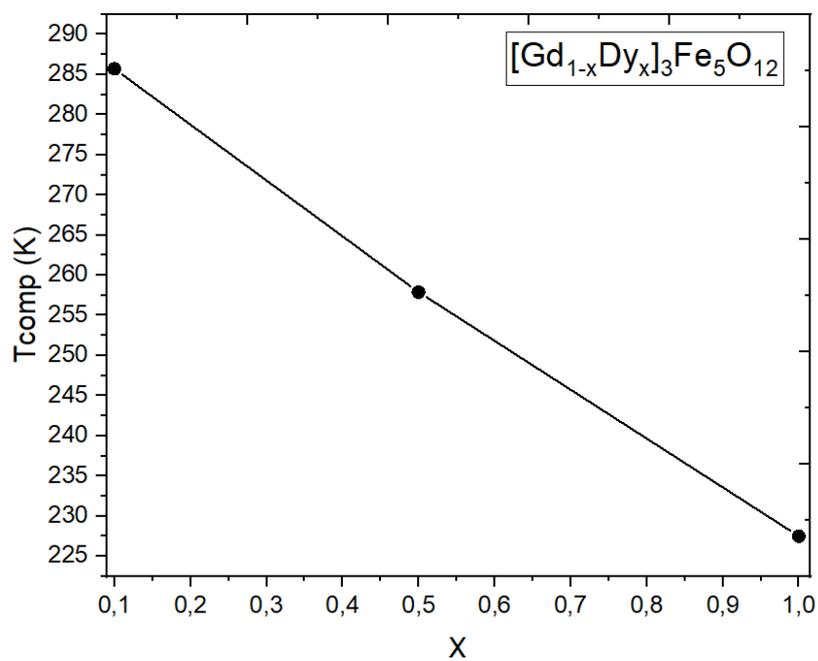
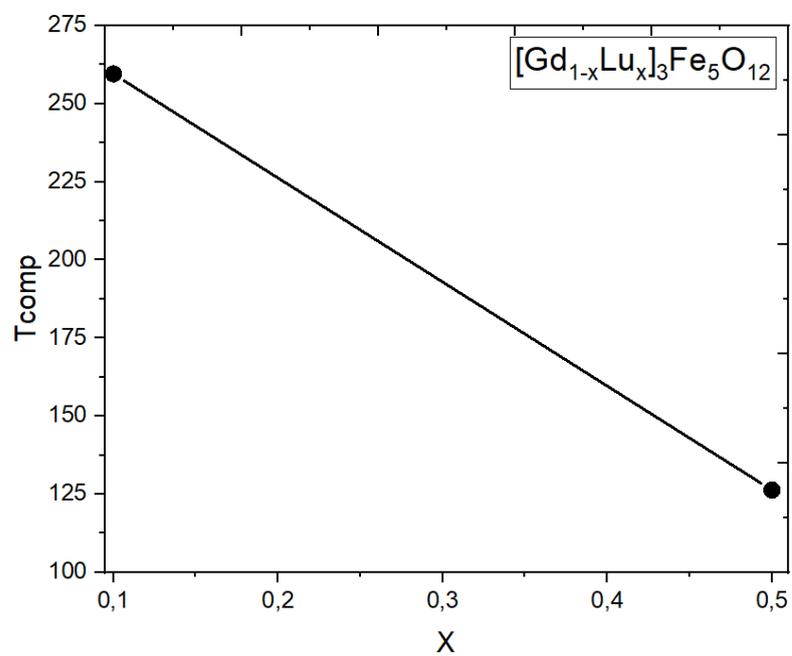
Tabela 4 – Parâmetros magnéticos para $[\text{Gd}_{1-x}\text{TR}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com TR = Dy, Lu e Pr com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para TR = Dy e Lu e $x = 0.1$ para TR = Pr.

Amostra	Mr nB($\mu\text{B}/\text{f.u}$)	Ms nB($\mu\text{B}/\text{f.u}$)	Hc (Oe)
$\text{Gd}_{2.7}\text{Dy}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.99	11.52	29,341
$\text{Gd}_{2.7}\text{Lu}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	2.01	9.71	11,161
$\text{Gd}_{2.7}\text{Pr}_{0.3}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.53	9.93	15.553
$\text{Gd}_{1.5}\text{Dy}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.75	12.05	95,221
$\text{Gd}_{1.5}\text{Lu}_{1.5}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.65	3.38	26,660
$\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	1.11	6.84	102,295
$\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$	0.31	0.50	8,051

Os valores dos parâmetros magnéticos são influenciados diretamente pelo tamanho das partículas que constituem às amostras (C. Suchomski *et. al.* 2014). Ao comparar a M_s para as amostras analisadas percebemos haver uma variação no sentido do crescimento do valor de x . As que possuem um menor tamanho de partícula apresentam os mais baixos resultados de M_s , concordando com o que foi reportado anteriormente por Y. Tan *et. al.* (2008). A redução da magnetização obtida se relaciona diretamente com a relação superfície - volume que ocorre com partículas pequenas, resultando na existência de uma camada superficial não magnetizada. Recordamos que na superfície se concentram os defeitos dos materiais e segundo Z. Cheng *et al.* (2008), são estes defeitos que levam a diminuição da magnetização ao reduzir o tamanho das partículas. Arelado a isso, processos de síntese com maiores temperaturas como as empregadas no método cerâmico, leva ao aumento das dimensões dos domínios magnéticos o que faz com que tenhamos maiores valores de M_s (R. D. Sanchez, 2002).

Partículas maiores, como as obtidas pelo método cerâmico, dão origem a uma estrutura multidomínio. Nessas estruturas as regiões de magnetização uniforme são separadas por paredes de domínio ou também chamadas de paredes de Bloch, ao contrário da estrutura de único domínio (V. D. Caffarena *et al*, 2003). A conformação multidomínio e a fácil movimentação das paredes dos domínios levam a valores de H_C mais baixos para partículas maiores. Considerando que, para partículas pequenas, há mais limites de grão levando a um aumento no H_C (Q. Yang *et al.*, 2008), estando em concordância com os resultados já reportados por O. Opuchovic *et al.* (2017) e V. D. Caffarena *et al.* (2003).

As figuras 54 e 55 apresentam o gráfico da T_{comp} em função de x para os sistemas $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 e $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1$ e 0.5 . Observamos que quando realizamos a dopagem, ou seja, quando o valor de x vai aumentando, temos uma diminuição da T_{comp} no sentido dos valores relativos à granada de Dy. Na granada de Lu, só utilizamos os valores $x = 0.1$ e 0.5 devido à granada pura $\text{Lu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ não apresentar T_{comp} . Enquanto aumentamos o valor de x há uma diminuição dos íons Gd^{3+} fazendo com que tenhamos a diminuição do valor da T_{comp} .

Figura 54 – Temperatura em função de x para o sistema $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 .Figura 55 – Temperatura em função de x para o sistema $[\text{Gd}_{1-x}\text{Lu}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.1$ e 0.5 .

6 Conclusão

Foram sintetizadas amostras do sistema $[Gd_{1-x}TR_x]_3Fe_5O_{12}$ com $TR = Dy, Lu$ e Pr e $x = 0.1, 0.5$ e 1.0 para $TR = Dy$ e Lu e $x = 0.1$ para $TR = Pr$ pelo método de reação do estado sólido, com estrutura cúbica da grana com grupo espacial $Ia-3d$ (230). O sistema $[Gd_{1-x}Pr_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$ e 1.0 não apresentou a estrutura do tipo granada, o que já era esperado devido ao tamanho do raio iônico do Pr^{3+} .

Verificamos que a substituição por diferentes terras raras contribui para variações de padrão em diferentes graus de 2θ , com a similaridade dos padrões teóricos e experimentais. Dessa forma, confirmando que a substituição correta de Lu e Dy ocorreu de forma eficiente o que levou a modificação do tamanho do cristal e os parâmetros de rede.

Os resultados da caracterização morfológica realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e ImageJ, mostraram que as partículas apresentam formato irregular e porosidade. Observamos uma boa conexão entre os grãos, por meio dos “pescoços de garrafas” formados durante o processo de sinterização. As partículas obtidas apresentaram tamanhos entre 2 e 3 μm .

Os resultados da difração de raios-X e o refinamento Rietveld mostraram que as amostras são monofásicas e possuem uma estrutura cúbica que é típica da estrutura granada. Esses fatores dependem muito da forma com que as amostras são preparadas, já que estamos falando de uma reação do estado sólido. Diante dos resultados estruturais positivos, verificamos que ocorreu uma boa homogeneização e compactação dos precursores durante a preparação das amostras, assim como uma boa sinterização durante o tratamento térmico.

A análise composicional realizada por elétrons retroespalhados e por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS), mostrou que as amostras sintetizadas neste apresentam uma alta correlação entre as composições teóricas e as composições encontradas pelo EDS.

A partir dos resultados da caracterização magnética pode-se concluir que a magnetização de saturação M_s aumenta com o tamanho das partículas e o campo coercitivo H_c diminui com o aumento do tamanho das partículas sintetizadas neste trabalho. Os materiais sintetizados foram classificados como magnéticos moles e com comportamento ferrimagnético e, portanto, possuem aplicações potenciais em transformadores, geradores e interruptores de micro-ondas.

Diante dos resultados obtidos, observamos que a técnica de síntese empregada se mostrou eficiente diante de todos os resultados encontrados, em relação aos procedimentos adotados em trabalhos já reportados anteriormente pela literatura, comparando o tempo de moagem e o tempo e temperatura de sinterização empregados.

7 Referências

- 1) Andrade, J. M. D. (2012). Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.
- 2) Apostila de Caracterização – MEV e DRX. Disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABVuMAD/apostila-caracterizacao-mev-drx-an-1-quimica-gran>. Acesso em 20 de julho de 2023.
- 3) Aliev, S. M., Kamilov, I. K., Guseinov, M. M., Shakhshaev, S. O., & Abduev, A. K. (2004). Behavior of the residual magnetizations of ferrite-gadolinium garnet sublattices near the compensation temperature. *Russian physics journal*, 47(2), 189-193.
- 4) Amorim, B. F. (2011). Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio (Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte).
- 5) A. Mergen and A. Qureshi, "Characterization of YIG nanopowders by mechanochemical synthesis," *J. Alloys Compd.*, vol. 478, pp. 741 – 744, 2009.
- 6) Barsa, E. E. (1998). *Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda.* São Paulo, 70.
- 7) Barsoum, M., & Barsoum, M. W. (2002). *Fundamentals of ceramics.* CRC press.
- 8) Batalha, M. (2013). *Introdução à engenharia de produção.* Elsevier Brasil.
- 9) Borges, J. R. Q. (2015). *Medidas de condutividade AC e constante dielétrica na perovskita dupla Ca₁. 2 La₀. 8 Fe₁O₆.*
- 10) Callister, W. (2000). *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução.* Grupo Gen-LTC.
- 11) Carmo, J. R. D. (2011). *Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).*
- 12) Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. *Revista de la facultad de ciencias de la UNI*, 9.
- 13) C. A. Geiger, "A tale of two garnets: The role of solid solution in the development toward a modern mineralogy," *Am. Miner.*, vol. 101(8), pp. 1735-1749, 2016.
- 14) Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978).* Google Scholar, 102.

- 15) C. S. Kim, Y. R. Uhm, S. B. Kim, and J. G. Lee, "Magnetic properties of $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ thin films grown by a sol–gel method," *J. Magn. Mater.*, vol. 215, pp. 551-553, 2000.
- 16) C. Suchomski, D. Reitz, Z. Pajic, I. Jaglicic, T. Djerdj and T. Brezesinski, "Large-pore mesoporous $Ho_3Fe_5O_{12}$ thin films with a strong room-temperature perpendicular magnetic anisotropy by sol–gel processing" *Chem. Mater.*, vol. 26, pp. 2337–2343, 2014.
- 17) D. Aoki and M. Shima, "Magnetic and fluorescence properties of cerium-doped yttrium gadolinium aluminum iron garnet crystals," *J. Appl. Phys.*, vol. 53, pp. 113001, 2014.
- 18) D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, 7 8, (1997) 1297.
- 19) Denton, A. R., & Ashcroft, N. W. (1991). Vegard's law. *Physical review A*, 43(6), 3161.
- 20) Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS.
- 21) Difratorômetro de raios-X. Disponível em <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/onesight-1.shtml>> . Acesso em 20 de julho de 2023.
- 22) Dos Santos, U. H. C., Junior, E. S., Miranda, M. F., Justino, T. R., Barreto, M. F. O., da Silva, A. L., ... & Gontijo, M. R. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NO COMPOSTO FERRITA E CIMENTO PORTLAND PARA APLICAÇÃO EM SENSORES NA ENGENHARIA CIVIL.
- 23) F. Bertaut and F. Forrat, "Sur les déformations dans les pérovskites à base de terres rares et d'éléments de transition trivalents," *J. phys. Radium.*, vol. 242, pp. 129-131, 1956.
- 24) Fechine, P. B. A. (2008). Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas $GdIGXYIG_{1-X}$ e suas aplicações em componentes de microondas (Doctoral dissertation).
- 25) Ferrimagnetismo. Disponível em <<http://www.wikiwand.com/es/Ferrimagnetismo>> . Acesso em 20 de junho de 2023.
- 26) F. Hashmi. (2017, Abril 05). Why soft magnetic is used in transformer. Disponível em: <https://www.quora.com/Why-soft-magnetic-material-is-used-in-transformer>. Acesso em 25 de julho de 2023.

- 27) F. Xue, J. Huang, T. Li, Z. Wang, X. Zhou, L. Wei and J. Du, "Lowering the synthesis temperature of Y₃Fe₅O₁₂ by surfactant assisted solid state reaction," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 446, pp. 118-124, 2018.
- 28) GARCIA, R. R. P. (2017). Propriedades magnéticas e estruturais do composto Y₃(Fe_{1-x}Zn_x)₅O₁₂.
- 29) Geller, S., Remeika, J. P., Sherwood, R. C., Williams, H. J., & Espinosa, G. P. (1965). Magnetic study of the heavier rare-earth iron garnets. *Physical Review*, 137(3A), A1034.
- 30) Guinebretière, R. (2013). X-ray diffraction by polycrystalline materials. John Wiley & Sons.
- 31) Guo, X. Z., Ravi, B. G., Devi, P. S., Hanson, J. C., Margolies, J., Gambino, R. J., ... & Sampath, S. (2005). Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate-nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 295(2), 145-154.
- 32) Hanton, J. (1967). Intrinsic coercive force of rare earth iron garnets near the compensation temperature. *IEEE Transactions on Magnetics*, 3(3), 505-509.
- 33) H. Kidoh, A. Morimoto and T. Shimizu, "Synthesis of ferromagnetic Bi-substituted yttrium iron garnet films by laser ablation," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 59, pp. 237-239, 2007.
- 34) Hudson, A. S. (1970). Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets. *Review of Physics in Technology*, 1(1), 9.
- 35) H. Yoder and M. Keith, "Complete substitution of aluminum for silicon: The system 3MnO·Al₂O₃·3SiO₂—3Y₂O₃·5Al₂O₃," *Am Min.*, vol. 36(7-8), pp. 519-533, 1951.
- 36) H. Xu, C. Sorensen, K. Klabunde and G. Hadjipanayis, "Aerosol synthesis of gadolinium iron garnet particles," *J. Mater. Res.*, vol. 7(3), pp. 712-716, 1992.
- 37) Ikesue, A., Furusato, I., & Kamata, K. (1995). Fabrication of Polycrystal line, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1), 225-228.
- 38) In, I. P. O. D. (2009). Wikipédia: a enciclopédia livre.
- 39) J. A. Cuervo, Farfán, "Propiedades estructurales y espectroscopía de impedancia del estanato tipo perovskita (Ba,Sr)SnO₃," Tesis de maestría, Universidad Nacional de Colombia, Bogota, 2011.

- 40) J. M. Coey, *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, Cambridge, New York, 2009.
- 41) K. A. Kumar, P. Manimuthu, V. S. Ezhilarasia and C. Venkateswaran, "Grain size dependent magneto-dielectric studies on Lu₃Fe₅O₁₂," *Physica B*, vol. 448, pp. 333-335, 2014.
- 42) K. Praveena and S. Srinath, "Effect of Gd³⁺ on dielectric and magnetic properties of Y₃Fe₅O₁₂," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 349, pp. 45 – 50, 2014.
- 43) K. Sadhana, S. Murthy, K. Praveena, "Structural and magnetic properties of Dy³⁺ doped Y₃Fe₅O₁₂ for microwave devices," *J. Mater. Sci. Semicond. Process.*, vol. 34, pp. 305-311, 2015.
- 44) Magnetômetro de amostra vibrante. Disponível em <<http://www.cab.cnea.gov.ar/inn/index.php/equipamiento/microscopia/microscopias-optica/itemlist/tag/Magnetizaci%C3%B3n>> .Acesso em 20 de junho de 2023.
- 45) Maliska, A. M. (2005). *Microscopia eletrônica de varredura*. Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina.
- 46) Marques, M. D. R. (2010). *Caracterização estrutural, microestrutural e magnética de amostras tipo Gd_{2-x}Ho_xRu₂O₇*.
- 47) *Materiais cerâmicos aplicações e processamentos*. Disponível em <<http://slideplayer.com.br/slide/11509963/>>. Acesso em 25 de junho de 2023.
- 48) M. Akhtar, A. Sulong, M. Ahmad, M. Khan, A. Ali and M. Islam, "Impacts of Gd–Ce on the structural, morphological and magnetic properties of garnet nanocrystalline ferrites synthesized via sol–gel route," *J. Alloy. Compd.*, vol. 660, pp. 486-495, 2016.
- 49) M. Keith and R. Roy, "Structural relations among double oxides of trivalent elements," *Am Min.*, vol. 39(1-2), pp. 1-23, 1954.
- 50) M. Selvi, D. Chakraborty and C. Venkateswaran, "Magnetodielectric coupling in multiferroic holmium iron garnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 423, pp. 39-45, 2017.
- 51) N. B. Ibrahim, A. Z. Arsad. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 410 (2016) 128.
- 52) OLIVEIRA, V. D. D. (2016). *A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês*.

- 53) O. Opuchovic, A. Kareiva, K. Mazeika, and D. Baltrunas, "Magnetic nanosized rare earth iron garnets R₃Fe₅O₁₂: Sol-gel fabrication, characterization and reinspection," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 422, pp. 425-433, 2017.
- 54) PAIVA-SANTOS, C. O. (2006). Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. Universidade Estadual paulista, Instituto de Química-LabCACC, Araraquara, 2004. PEÑA, O. et al. Magnetic Oxides of Spinel Structure: Study of Co_xCu_yMn_zO₄ and Mg_xNi_yMn_zO₄ manganites (x+ y+ z= 3). *Physica B*, 384, 94-96.
- 55) P. B. Fachine, F. M. Pereira, M. R. Santos, A. S. de Menezes, R. S. de Oliveira, J. G. Góes and A. S. Sombra, "Microstructure and magneto-dielectric properties of ferrimagnetic composite GdIGX: YIG1X at radio and microwave frequencies," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 70(5), pp. 804-810, 2009.
- 56) Picado, G. M. (2012). Caracterização de Y₃Fe₅O₁₂ preparado por sinterização e micro-ondas (Master's thesis, Universidade de Aveiro).
- 57) Q. Yang, H. Zhang, Y. Liu, Q. Wen and L. Jia, "The magnetic and dielectric properties of microwave sintered yttrium iron garnet (YIG)," *Mater. Lett.*, vol. 62 (17-18), pp. 2647- 265, 2008.
- 58) R. D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. A. Lopez and D. Caeiro, "Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 247(1), pp.92-98, 2002.
- 59) R. Melo, F. Silva, K. Moura, A. Menezes and F. Sinfrônio, "Magnetic ferrites synthesised using the microwave-hydrothermal method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 38, pp. 109-115, 2015.
- 60) Rodriguez, G. J. B. (1998). O porque de estudarmos os materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física* vol, 20(4), 315.
- 61) Rovani, P. R. (2010). Estruturas tipo granada sob alta pressão e temperatura.
- 62) Rovani, P. R. (2010). Estruturas tipo granada sob alta pressão e temperatura.
- 63) Santos, J. G. D. (2000). Síntese da ferrita de ítrio-disprósio-gadolínio por mistura de óxidos para aplicações nas frequências de microondas.
- 64) Santos, J. G., Oliveira, E. E., & Ogasawara, T. EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA OBTENÇÃO DE FERRITAS DE TERRAS RARAS COM ESTRUTURA DA GRANADA.

- 65) Santos, C. P. D. (2011). Síntese e caracterização de NiFe_2O_4 e efeitos da dopagem na magnetização de saturação.
- 66) S. C. ZANATA, "Síntese das Granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia". Tese (Doutorado em física). Departamento de física, UEM. Maringá, 2006.
- 67) Sayetat, F. (1975). X-ray powder diffraction at low temperature applied to the determination of magnetoelastic properties in terbium iron garnet. *Journal of Applied Physics*, 46(8), 3619-3625.
- 68) S. Geller and M. Gilleo, "The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 3(1-2), pp. 30-36, 1957.
- 69) S. Patel, J. H. Lee, B. Bhoi, J. T. Lim, C. S. Kim and S. Kim, "Effects of isovalent substitution on structural and magnetic properties of nanocrystalline $\text{Y}_3\text{xGdxFe}_5\text{O}_{12}$ ($0 \leq x \leq 3$) garnets," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 452, pp. 48-54, 2018.
- 70) Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.
- 71) T. Yamagishi, J. Awaka, Y. Kawashima, M. Uemura, S. Ebisu, S. Chikazawa and S. Nagata, "Ferrimagnetic order in the mixed garnet $(\text{Y}_1\text{xGdx})_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$," *Philos. Mag.*, vol. 85(17), pp. 1819-1833, 2005.
- 72) Uemura, M., Yamagishi, T., Ebisu, S., Chikazawa, S., & Nagata, S. (2008). A double peak of the coercive force near the compensation temperature in the rare earth iron garnets. *Philosophical magazine*, 88(2), 209-228.
- 73) V. D. Caffarena and T. Ogasawara, "Microstructure and hysteresis curves of samariumholmium-iron garnet synthesized by coprecipitation," *Mater. Res.*, vol. 6(4), pp. 569-576, 2003.
- 74) VersaLab. Versalab 3 tesla, cryogen-free physical property measurement system.
- 75) V. Fratello, J. Brandle, S. Slusky, A. Valentino, M. Norelli and R. Wolfe, "Growth of single-crystal $\text{Nd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ and $\text{Pr}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ Garnets," *J. Cryst. Growth*, vol. 75(2), pp. 281-283, 1986.
- 76) Y. Tan, Z. Zhuang, Q. Peng and Y. Li, "Room-temperature soft magnetic iron oxide nanocrystals: synthesis, characterization, and size-dependent magnetic properties," *Chem. Mater.*, vol. 20, pp. 5029–5034, 2008.
- 77) Zanella, G. P., Cunha, S. A., & Migliano, A. C. C. DESENVOLVIMENTO DE FERRITA DE COBALTO BÁRIO PARA APLICAÇÃO EM RADOME. *Cep*, 12228, 001.

- 78) Z. Cheng and H. Yang, "Synthesis and magnetic properties of Sm–Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles," *Physica E.*, vol. 39(2), pp. 198-202, 2007.