



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

Filipe Rogerio de Souza Quirino

Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn, Ni e Co

Recife
2019

Filipe Rogerio de Souza Quirino

**Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica
em YIG dopado com Zn, Ni e Co**

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

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

Orientador: Eduardo Padrón Hernández

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

Q8l Quirino, Filipe Rogerio de Souza
Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn, Ni e Co / Filipe Rogerio de Souza Quirino. – 2019.
69 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física. Recife, 2019.
Inclui referências e anexo.

1. Lei de Bloch. 2. YIG. 3. Desordem atômica. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

530.41 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-58

Filipe Rogerio de Souza Quirino

**Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn,
Ni e Co**

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

Aprovada em: 01/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Padrón Hernández
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

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

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

AGRADECIMENTOS

Desejo externar meu profundo agradecimento ao professor Dr. Eduardo Padrón por quem tenho muita admiração e respeito, por sua paciência, incentivo e por sempre acreditar em minha capacidade. Por haver me apresentado com a melhor supervisão que um orientador poderia oferecer e principalmente, por ser não apenas um excelente profissional, mas também um grande ser humano. Seu apoio, as críticas construtivas, reflexões e discussões foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Agradeço também ao Ramón Raudel que junto ao professor Eduardo, direcionou todo o trabalho. Ao Yuset Guerra, por toda ajuda, principalmente com o software utilizado para edição textual. Aos demais companheiros laboratório: Fred, Jurandi, Jean, Wemerson, Ialy, Johanny e Victor pela amizade e boa relação de trabalho. Aos amigos estudantes, Jean Ricardo, Jeyvson e Carlos que estão comigo desde a graduação, compartilhando comigo seus conhecimentos, contribuindo dessa forma com meu crescimento.

Agradeço ainda ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco por oferecer um ambiente propício à evolução, crescimento e pela oportunidade ímpar de tornar-me um mestre na área de física. E aos secretários do programa: Alexandra Melo e Ailton Francisco, sou grato por sempre se mostrarem prestativos e resolutivos quanto aos problemas burocráticos durante esses anos.

Agradeço imensamente aos meus pais Rogerio e Conceição, por minha construção moral e por todo esforço para me proporcionar uma educação de qualidade mesmo não tendo condições financeira para tal. Sem o apoio, força e amor incondicional que vocês depositaram em mim a realização desse sonho não seria possível. A minha noiva Paula Karine por está comigo desde o princípio desta caminhada, por sempre me apoiar e por ser a pessoa que divido todas as dificuldades. Agradeço aos meus sogros Paulo e Ednalva e aos demais familiares. Aos meus irmãos em Cristo que tem orado por mim, em especial meu pastor André Barbosa e sua família.

Agradeço a FACEPE pela concessão da bolsa. A CNPq, CAPES e Finep, pelo suporte financeiro, possibilitando a realização deste trabalho.

Finalmente, Agradeço imensamente à Deus, por ter me concedido saúde, força e disposição para concluir o mestrado. Sem ele, nada disso seria possível. Sou grato ao senhor por ter tranquilizado o meu espírito nos momentos mais difíceis da minha trajetória acadêmica até então. A fé que tenho no senhor foi combustível para minha disciplina, persistência e força. Agradeço todas as bênçãos que têm me alcançado. *Dando graças constantemente a Deus Pai por todas as coisas, em nome de nosso Senhor Jesus Cristo.* Agradeço ao meu Deus, dono de toda ciência, sabedoria e poder.

RESUMO

No presente trabalho foi investigado o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura (T) em nanopartículas de granada de ítrio e ferro dopada com zinco, níquel e cobalto em diferentes concentrações, obtidas pelo método sol gel. Para a síntese das nanopartículas foram utilizados materiais à base de nitratos e água destilada como solvente. As sínteses foram realizadas em 900 °C. Todas as amostras foram caracterizadas estruturalmente e magneticamente, utilizando difratometria de raio-X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Em todas as amostras a caracterização estrutural apresentou uma única fase cristalográfica, correspondente à granada de ítrio e ferro, exceto para o YIG dopado com 5% de zinco em relação ao ferro. A variação observada no parâmetro de rede foi relacionada com a diferença entre o raio iônico do Fe^{2+} e o raio iônico do dopante (Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+}). A caracterização magnética mostrou que os materiais apresentam laço de histerese estreito, demonstrando natureza ferromagnética mole dos compostos. Além disso foi observado que o campo coercitivo (H_c), remanência (M_r) e magnetização de saturação (M_s) estão fortemente relacionados, com a concentração de dopante na estrutura da granada de ítrio e ferro. Para cada amostra, foi obtido o valor da magnetização de saturação em diferentes temperaturas, entre 50 e 300 K. Conseqüentemente foi investigado o comportamento de M_s x T para esses materiais. Para cada curva de M_s x T , obtida experimentalmente, foi realizado um ajuste baseado na lei de Bloch estendida. Os valores dos expoentes da lei de Bloch estendida, dado pelo ajuste variam de 1,42 a 9,68, diferentes dos valores descritos na literatura; $\frac{9}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$, 3 e $\frac{5}{2}$. A discrepância foi associada à existência de defeitos estruturais e momentos com interação de troca frustrada, devido ao tamanho das nanopartículas e condições de tratamento térmico. Outra tentativa de ajuste foi realizada, combinado um termo linear com a lei de Bloch tradicional $T^{\frac{3}{2}}$ motivada pelo tamanho das partículas nanométricas. Esta outra tentativa foi mal sucedida, mostrando discrepância com os resultados experimentais. Assim, a discrepância foi atribuída à desordem atômica e frustrações magnéticas.

Palavras-chave: Lei de Bloch. YIG. Desordem atômica.

ABSTRACT

The behavior of saturation magnetization (M_s) as a function of temperature (T) in yttrium iron garnet nanoparticles doped with Zinc, Nickel and Cobalt in different concentrations, obtained by the sol gel method, was investigated. For the synthesis of the nanoparticles were used nitrate-based materials and distilled water as solvent. The samples were synthesized at 900 °C. The structural and magnetic characterization in all samples were performed using X-ray diffraction (XRD) and vibration sample magnetometry (VSM). In all samples the structural characterization presented a single crystallographic phase, corresponding to yttrium iron garnet, except for YIG doped with 5% of zinc in relation to iron. The variation observed in the lattice parameter was related to the difference between the ionic radius of Fe^{2+} and the ionic radius of the dopant (Zn^{2+} , Ni^{2+} ou Co^{2+}). The magnetic characterization showed that the materials exhibit narrow hysteresis loop, demonstrating the soft ferromagnetic nature of the compounds. In addition, it has been observed that the coercive field (H_c), remanence (M_r) and saturation magnetization (M_s) are strongly related to the concentration of doping in the yttrium iron garnet. For each sample, was measured the saturation magnetization value at different temperatures, between 50 and 300 K. Consequently, the behavior of $M_s \times T$ for these materials was investigated. For each curve of $M_s \times T$, obtained experimentally, an adjustment was made based on the extended Bloch's law. The values of exponents of the extended Bloch law, given by the adjustment vary from 1.42 to 9.68, different from the values described in the literature: $\frac{9}{2}$, 2, $\frac{3}{2}$, 3 e $\frac{5}{2}$. The discrepancy was associated to the existence of structural defects and moments with frustrated exchange interaction, due to the nanoparticles size and thermal treatment conditions. Other adjustment attempt was performed with a linear term combined to the traditional Bloch's law $T^{3/2}$ motivated by the nanometric particles size. This other attempt was unsuccessful showing discrepancy with the experimental results and attributed to the atomic disorder and magnetic frustrations.

Key-words: Bloch's Law. YIG. Atomic disorder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [1].	16
Figura 2 – Posições dos cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [1].	17
Figura 3 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos [2].	19
Figura 4 – Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva BD'E' é seguida se H decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C) [2].	21
Figura 5 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária do YIG [2].	23
Figura 6 – Modelo bidimensional de spin canting [2].	24
Figura 7 – (a) Estado fundamental de um ferromagnético; todos os spins são paralelos. (b) Uma possível excitação de um ferromagnético; um spin encontra-se invertido[3].	26
Figura 8 – Excitação elementar formando onda de spin. (a) Visão dos spins em perspectiva. (b) Visão superior dos spins[3].	26
Figura 9 – Frequência de ressonância magnética nuclear de Cr^{53} vs temperatura ($T^{\frac{3}{2}}$) para o $CrBr_3$ [4].	30
Figura 10 – Frequência de ressonância nuclear do Cr^{53} plotado em função de (T^2) para o $CrBr_3$ [5].	30
Figura 11 – Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$, (A = Zn, Ni e Co) e concentrações relatadas na Tabela 3 [2].	33
Figura 12 – Esquema de difração de raios-X por planos de átomos [6].	35
Figura 13 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante [7].	36
Figura 14 – Difração de raio-X das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$, ($x = 0; 0,015; 0,025; 0,030$). É observado fase única da granada de ítrio e ferro em todas as amostras.	39
Figura 15 – Ampliações nos picos (400), (420), (422). Observa-se deslocamento desses picos para ângulos mais altos quando a concentração aumenta.	40
Figura 16 – Magnetização em função do campo magnético aplicado, medido em 50 e 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$	44

Figura 17 – Magnetização em função do campo magnético aplicado, medido 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.	45
Figura 18 – Magnetização de saturação em função da temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ para $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 0 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K).	47
Figura 19 – Magnetização de saturação em função da temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ para $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K).	50
Figura 20 – Magnetização de saturação em função da temperatura do do composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ para $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K).	52
Figura 21 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.	55
Figura 22 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.	56
Figura 23 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores esperados para ϵ propostos por <i>Kobler e col.</i> [8].	31
Tabela 2 – Materiais de partida utilizados para sintetizar YIG dopado com Zn, Ni e Co. Informando a pureza de cada reagente.	32
Tabela 3 – Amostras produzidas considerando cada dopante e suas concentrações.	34
Tabela 4 – Parâmetros estruturais, obtidos a partir dos dados de DRX para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$	38
Tabela 5 – Parâmetros estruturais, obtidos a partir dos dados de DRX para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$	39
Tabela 6 – Parâmetro de rede (a) e variação de alguns ângulos interiônicos do YIG dopado com Co, obtido pelo refinamento Rietveld para todas as amostras.	41
Tabela 7 – Principais parâmetros obtidos do refinamento Rietveld para todas as amostras. Tamanho do cristalito, parâmetros de ajuste (R_p , R_w , χ^2), deformação e densidade.	42
Tabela 8 – Magnetização de saturação e campo coercitivo, medidos em 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$	46
Tabela 9 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$	48
Tabela 10 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura, do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$	51
Tabela 11 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura em amostras YIG dopadas com Co.	53
Tabela 12 – Parâmetro R^2 para avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch proposta por Cojocarú para amostras de YIG dopadas com Zn, Ni e Co.	54

LISTA DE SÍMBOLOS

YIG	Granada de Ítrio e Ferro
VSM	Magnetometria da Amostra Vibrante
DRX	Difração de Raios-X
Y	Ítrio
Fe	Ferro
O ²⁻	Íon Oxigênio
Zn	Zinco
Ni	Níquel
Co	Cobalto
N ₂	Molécula Nitrogênio
H ₂	Molécula Hidrogênio
O ₂	Molécula Oxigênio
H ₂ O	Água
θ	Theta
γ	Ganma
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência cíclica
h	Constante de Plank
\hbar	Constante de Plank reduzida
Z	Função de partição
G	Energia livre de Gibbs
k_B	Constante de Boltzmann
μ	Permeabilidade magnética
a	Parâmetro de rede

μ_B	Magnéton de Bohr
χ	Susceptibilidade
U	Energia livre
fem	Força eletromotriz
T	Temperatura
T_N	Temperatura de Néel
T_c	Temperatura de Curie
M	Magnetização
M_s	Magnetização de saturação
H_{max}	Campo máximo
H_c	Campo coercitivo
H_m	Campo Molecular
R	Raio
R_p	Fator de perfil
R_{wp}	Fator de perfil ponderado
hkl	Índices de Miller
D_{hkl}	Diâmetro médio
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro
cm	Centímetro
Å	Angstrom
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	Graus Celsius por minuto
Oe	Oersted
χ^2	Parâmetro de ajuste
R^2	Parâmetro de ajuste

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DA GRANADA DE ÍTRIO E FERRO	16
2.2	CONCEITOS IMPORTANTES DO MAGNETISMO	18
2.3	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO YIG E INFLUÊNCIA DA DOPAGEM	22
2.4	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	25
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	32
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE YIG DOPADO COM ZN, NI E CO EM VARIAS CONCENTRAÇÕES PELO MÉTODO SOL GEL	32
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	34
3.3	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DO YIG DOPADO COM ZN, NI E CO	38
4.2	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DO YIG DOPADO COM ZN, NI E CO	42
4.3	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	46
5	CONCLUSÃO	58
6	PERSPECTIVA	60
	REFERÊNCIAS	61
	ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS, APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS E PRÊMIOS	69

1 INTRODUÇÃO

O magnetismo está presente em grande parte da tecnologia moderna. Equipamentos como discos rígidos utilizados nos computadores, equipamentos médicos, sistema de telecomunicações, armazenamento de dados, sensores e memória aleatória são compostos por inúmeros dispositivos magnéticos que desempenham funções fundamentais [9]. Os materiais com magnetização espontânea (ferromagnéticos e ferrimagnéticos) despertam maior interesse para estudos, devido as suas amplas aplicações. Ligas e óxidos de metais como ferro, cobalto e níquel, encontram-se entre os materiais magnéticos mais utilizados. Os óxidos magnéticos possuem diversas propriedades relevantes, como por exemplo, baixa condutividade elétrica e baixa perda magnética. Este último aspecto é altamente relevante para as aplicações em frequências de micro-ondas.

A granada de ítrio e ferro ($Y_3Fe_5O_{12} \rightarrow YIG$) é um composto ferrimagnético que teve o interesse renovado nos últimos anos. Este material faz parte de uma família de óxidos complexos, com importantes propriedades do ponto de vista da pesquisa básica e aplicada. O YIG é um material cerâmico versátil com elevado ponto de fusão, alta resistividade, interessantes propriedades eletromagnéticas, elevada estabilidade e condutividade térmica, baixa expansão térmica e excelente estabilidade química [10]. Além disso, propriedades desejáveis podem ser melhoradas para algumas aplicações específicas, mediante o controle adequado dos parâmetros da reação, bem como a adição de dopante na estrutura. O interesse nas propriedades estruturais e magnéticas deste material se deve principalmente ao fato de que todas as propriedades podem sofrer amplas variações por substituição de dopante [11, 12]. Parâmetros importantes como a magnetização, dependem da granada em particular, ou seja, da composição (presença de íons magnéticos), da estrutura do cristal (o arranjo tridimensional dos íons) do tamanho de grão, da densidade e porosidade, e de outros fatores, como a temperatura. Vários trabalhos têm mostrado que diferentes valores de magnetização podem ser alcançados através de substituições de íons na estrutura cristalina do YIG [11, 13–16].

Através de estudos utilizando difração de nêutrons no YIG, *Bertaut e col.* confirmaram os parâmetros e as posições dos íons O^{2-} , tanto quanto as orientações dos momentos correspondentes aos íons de ferros na estrutura ferrimagnética da granada [17]. Em seguida, trabalhos realizados por *Geller e col.* [18] e *Gilleo e col.* [19, 20], concordaram com os estudos feitos por *Bertaut e col.* [17], mostrando a presença de íons Fe^{3+} tanto nas posições octaédricas como nas posições tetraédricas, dentro da estrutura do YIG. Apesar disso, atualmente vários trabalhos se referem à presença de íons de Fe^{2+} [21–27] na estrutura da granada.

A célula unitária do YIG contém oito fórmulas moleculares, podendo ser represen-

tadas como $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$, onde $\{ \}$ indica cada uma das 24 posições dodecaédricas coordenadas com oito íons O^{2-} localizados em uma das 96 possíveis posições que forma a estrutura da granada. O Símbolo $[\]$ na fórmula indica uma das 16 posições octaédricas coordenadas com seis íons O^{2-} , enquanto que $(\)$, uma das 24 posições tetraédricas coordenadas com quatro íons O^{2-} .

A dependência da magnetização de saturação com a temperatura para materiais com magnetização espontânea tem sido estudada em diferentes trabalhos para temperaturas próximas de 0 K [28, 29]. A proposta apresentada por Bloch [29], em 1930, recebeu o nome de Lei de Bloch. A dependência típica para materiais ferromagnéticos isotrópicos é uma série de potência com um termo, $T^{\frac{3}{2}}$. Os estudos também foram ampliados para semicondutores magnéticos [30] e vidros metálicos ferromagnéticos [31]. Todas essas propostas são baseadas em cálculos teóricos e cada situação está associada à microestrutura do material. A busca por uma dependência que possa expressar o comportamento da magnetização para grandes faixas de temperatura é uma questão em aberto e continua chamando a atenção. Recentemente, baseado em resultados experimentais, foi proposto uma extensão da lei de Bloch válida até 85% da temperatura de Curie [32, 33]. Nestes trabalhos foi estabelecido que os materiais ferromagnéticos satisfazem uma lei de potência universal com apenas um termo da temperatura (T^ϵ), cujo expoente é definido por três condições fundamentais: dimensionalidade das interações relevantes, spin predominante e anisotropia. Os valores de ϵ são bem definidos para um material ferromagnético homogêneo: $\frac{3}{2}$, 2, $\frac{5}{2}$, 3, $\frac{9}{2}$.

A magnetização de saturação em função da temperatura para o YIG foi estudada com base na lei de Bloch tradicional de ($T^{\frac{3}{2}}$) [34, 35]. Recentemente, estudos sobre o YIG dopado, atribuíram o comportamento magnético em função da temperatura às vacâncias de oxigênio, defeitos e sítios de frustrações no acoplamento magnético [11, 36]. Especificamente no YIG dopado com Zn, onde ocorre a substituição do ferro trivalente por zinco divalente os sítios são originados onde o ordenamento magnético não é exatamente paralelo (devido às vacâncias de oxigênios e deformações estruturais da granada de YIG original), não tendo mais um material com característica de um ferromagnético homogêneo.

A questão sobre o comportamento da magnetização de saturação com a temperatura, em materiais ferromagnéticos não homogêneos, não está bem estabelecida, especificamente usando a lei de Bloch estendida proposta por *Kobler e col* [8, 32, 33]. Logo, das questões descritas neste texto, o presente trabalho tem como objetivos gerais (1) e específicos (1a):

1. Síntese e caracterização de nanopartículas de YIG dopado com Zn, Ni, e Co, utilizando o método sol-gel
 - a) Investigação do comportamento da magnetização de saturação em função da

temperatura para o YIG dopado com Zn, Ni e Co.

O presente trabalho, foi dividido em 5 capítulos. No Capítulo 1 se apresenta a introdução, onde se expõe de maneira sucinta o que é a granada de ítrio e ferro e a sua importância, além de uma breve discussão sobre a lei de Bloch. No Capítulo 2, é descrito as generalidades da granada de ítrio e ferro, assim como a estrutura cristalina, alguns conceitos fundamentais do magnetismo e como é dado o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura. Detalhes das técnicas utilizadas e do método de preparação das nossas amostras se apresentam no Capítulo 3. Em seguida, no Capítulo 4, se mostram e se discutem os principais resultados obtidos para as caracterizações das nanopartículas de YIG dopada com Zn, Ni e Co e a correspondência da lei de Bloch estendida com os dados experimentais.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura cristalina da granada de Ítrio e Ferro

As granadas naturais são minerais com a fórmula química geral $N_3^{+3}N_2^{+2}Si_3^{+4}O_{12}$, onde N representa um cátion metálico bivalente ou trivalente segundo o caso específico. Sua estrutura origina-se de uma pedra semipreciosa, o silicato de alumínio e manganês $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. As granadas podem formar soluções sólidas que permitem alteração na sua composição sem comprometer a estrutura do cristal e têm estrutura cristalina com simetria cúbica, pertencente ao grupo espacial $O_h^{10} - Ia3d$ [37]. Os primeiros estudos sobre a estrutura cristalina das granadas de ferro e terras raras foram feitos por *Bertaut e col.*[17], seguido por *Geller, Gilleo e col.* [18–20]. A fórmula química geral para o caso da granada de ferro e terras raras é $R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$ onde R^{3+} é um íon trivalente, pertencente ao grupo das terras raras. A granada de ítrio e ferro ($Y_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12} \rightarrow YIG$) é o membro mais significativo dos compostos com esta estrutura, quando o cátion R^{3+} corresponde a íons Y^{3+} .

A Figura 1 mostra os três sítios diferentes ocupados pelos cátions na estrutura da granada de ítrio e ferro. Cada cátion tem quatro íons de oxigênio (O^{2-}) como vizinhos mais próximos, sendo dois dodecaédricos, um octaédrico e um tetraédrico. Ou seja, cada íon de oxigênio pertence simultaneamente a dois dodecaedros, um octaedro e um tetraedro.

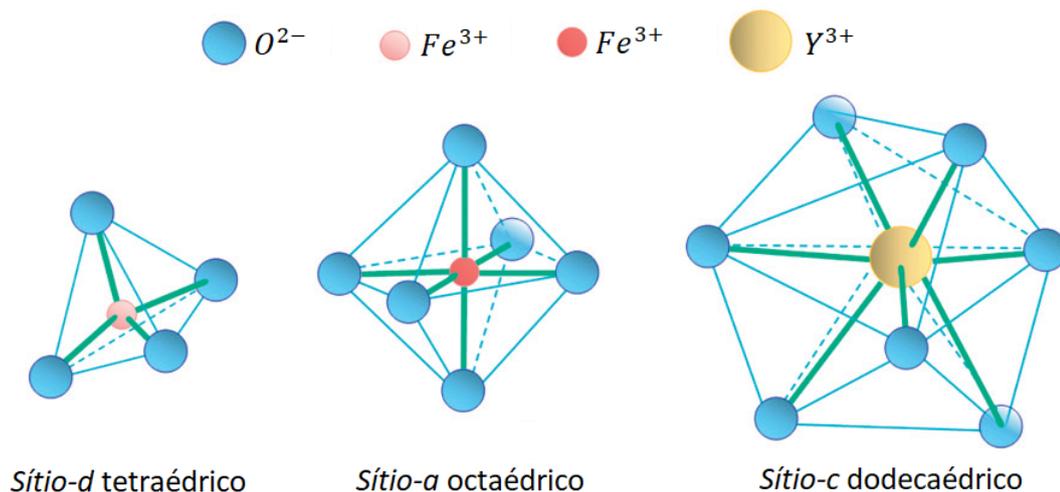


Figura 1 – Diagramas esquemáticos dos três sítios diferentes ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [1].

Por outro lado, é possível observar a distribuição de cátion considerando que cada octante da célula unitária tem os íons octaédricos nos vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado (ccc). Da mesma forma o tetraédrico e o dodecaédrico

se encontram no plano bissetriz de cada uma das faces do cubo [38]. A Figura 2 mostra de forma simplificada o arranjo de cátions em uma célula unitária do YIG. Na Figura 2a é indicado a posição dos íons de Fe^{3+} no sítio-a em frente a quatro octantes da célula unitária de YIG, enquanto a Figura 2b mostra a posição dos mesmos íons em um único octante. Podemos observar que os íons Fe^{3+} no sítio-a em cada octante formam uma célula sub-unitária cúbica de corpo centrado e a borda dessa célula sub-unitária é metade do lado da célula unitária do YIG. A Figura 2 mostra a posição dos íons Fe^{3+} no sítio-d e os íons Y^{3+} no sítio-c em uma célula sub-unitária. Estes íons estão nas linhas que dividem em duas partes perpendiculares à célula sub-unitária, sendo um quarto de uma extremidade e três quartos da borda oposta.

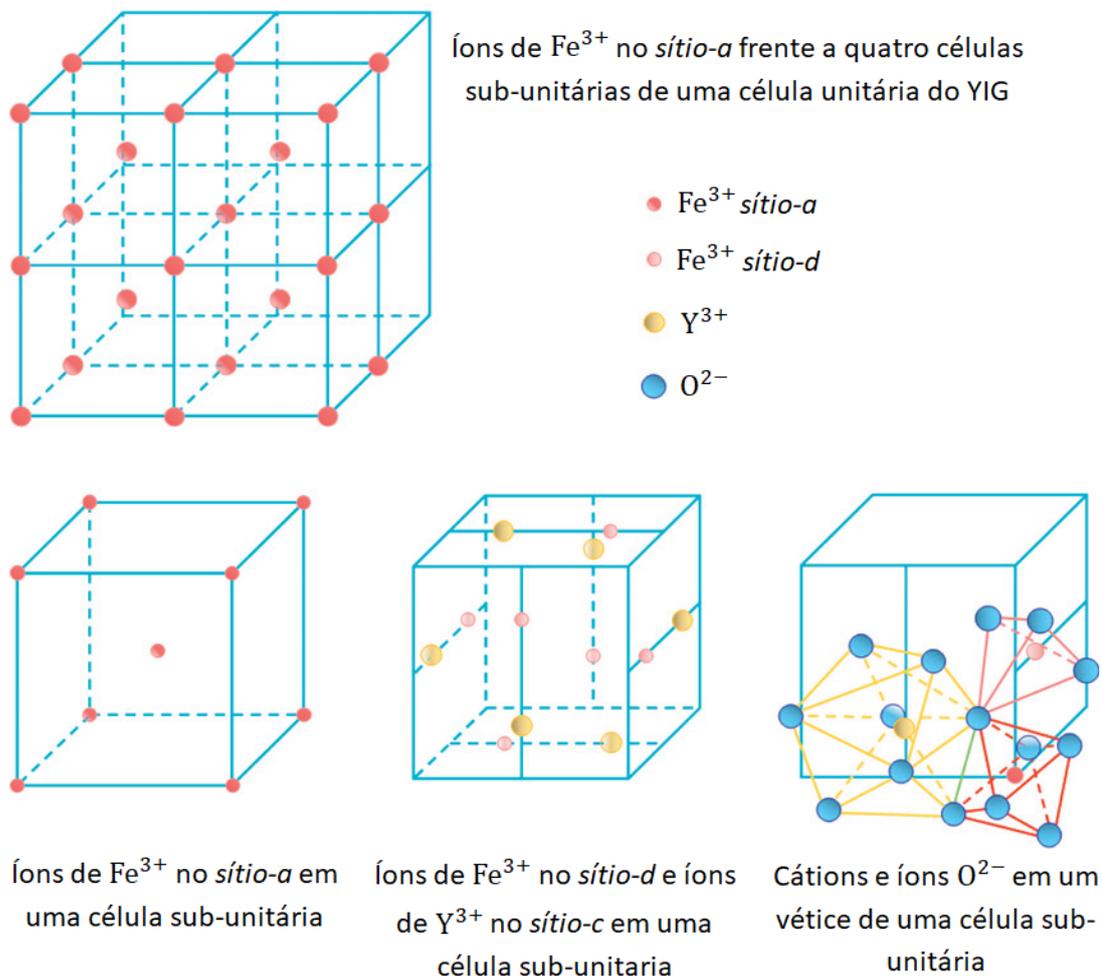


Figura 2 – Posições dos cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [1].

Por fim, a Figura 2d mostra as posições dos íons Fe^{3+} no sítio-a, íons Fe^{3+} no sítio-d e íons Y^{3+} no sítio-c no vértice frontal inferior direito de uma célula sub-unitária, assim como todos os íons O^{2-} em torno deles. Podemos observar que o íon O^{2-} , no ponto onde os três poliedros se encontram, aparenta estar rodeado por três cátions. Porém, o íon O^{2-} se encontra rodeado por quatro cátions. Além dos 3 cátions mostrados na Figura 2d,

o quarto cátion é o íon Y^{3+} na superfície inferior da célula sub-unitária. Este íon Y^{3+} não é mostrado na Figura 2d mas é mostrado na Figura 2c.

2.2 Conceitos importantes do magnetismo

A origem das propriedades magnéticas dos materiais está na estrutura eletrônica dos seus átomos. Classicamente, a origem do momento magnético pode ser explicada por dois movimentos associados ao elétron: o momento angular orbital do elétron e o momento de spin do elétron. A forma que esses momentos angulares se combinam, determina como o material deve se comportar quando é submetido a um campo magnético. É de acordo com esse comportamento que as propriedades magnéticas dos materiais são definidas [3,39–42].

O comportamento do material submetido a um campo magnético pode ser descrito pela susceptibilidade magnética e permeabilidade. A susceptibilidade magnética é dada pela relação $\chi = dM/dH$, onde M é o momento magnético total dividido pelo volume (Magnetização) e H é o campo aplicado. Através do comportamento da susceptibilidade magnética, se infere como o sistema reage ao campo aplicado. Em alguns casos, como os materiais chamados diamagnético, a susceptibilidade magnética é pequena e negativa. Em outros casos a relação entre magnetização e o campo aplicado é não linear, desta forma, a susceptibilidade depende do campo (H) aplicado [3, 39, 41, 42]. Os materiais magnéticos são comumente classificados como: *i*) diamagnético; *ii*) paramagnético; *iii*) antiferromagnético; *iv*) ferromagnético; *v*) ferrimagnético.

Os diamagnéticos [3,39–42] são materiais caracterizados pelo fato dos átomos ou moléculas não produzirem momento magnético resultante diferente de zero. Os momentos magnéticos dos elétrons no interior de cada um dos átomos se anulam, de forma que o momento magnético resultante é igual a zero. Sendo assim, ao aplicar um campo magnético, de acordo com a Lei de Lenz, as correntes induzidas são tais que se opõem ao crescimento do fluxo aplicado. Então os momentos magnéticos induzidos nos átomos terão sentido oposto ao campo externo aplicado (Figura 3a), com valores de susceptibilidade magnética baixos e negativos, $-10^{-9} < \chi < -10^{-4}$. Os efeitos diamagnéticos ocorrem em todos os materiais. Entretanto, como é um efeito mais fraco que o paramagnetismo, só pode ser bem observado em materiais que não sejam paramagnéticos, ou seja, cujo os momentos orbitais e de spins se somam vetorialmente, resultando em momento nulo.

O paramagnetismo [3,39–42] ocorre em materiais cujos átomos possuem momentos de dipolo magnético permanentes e na ausência de um campo externo, os momentos de dipolo ficam orientados aleatoriamente (Figura 3b) e a magnetização resultante é nula. Quando é aplicado um campo magnético externo no material, os dipolos tendem a se alinhar com o campo e a soma vetorial dos momentos de dipolo individuais não será mais nula. Sendo assim, dentro do material o campo magnético tem duas componentes: o campo aplicado e o campo induzido oriundo da magnetização ou orientações dos dipolos.

Além disso, a agitação térmica dos átomos perturbam o alinhamento dos átomos, consequentemente, há uma diminuição na magnetização quando a temperatura aumenta. Ao remover o campo externo, a agitação térmica dos átomos faz com que os momentos de dipolo magnético tenham direções aleatória novamente, pois as forças magnéticas entre os átomos são muito fracas para manter o alinhamento. Os valores da susceptibilidade magnética desses materiais são baixos e positivos, $10^{-6} < \chi < 10^{-1}$.

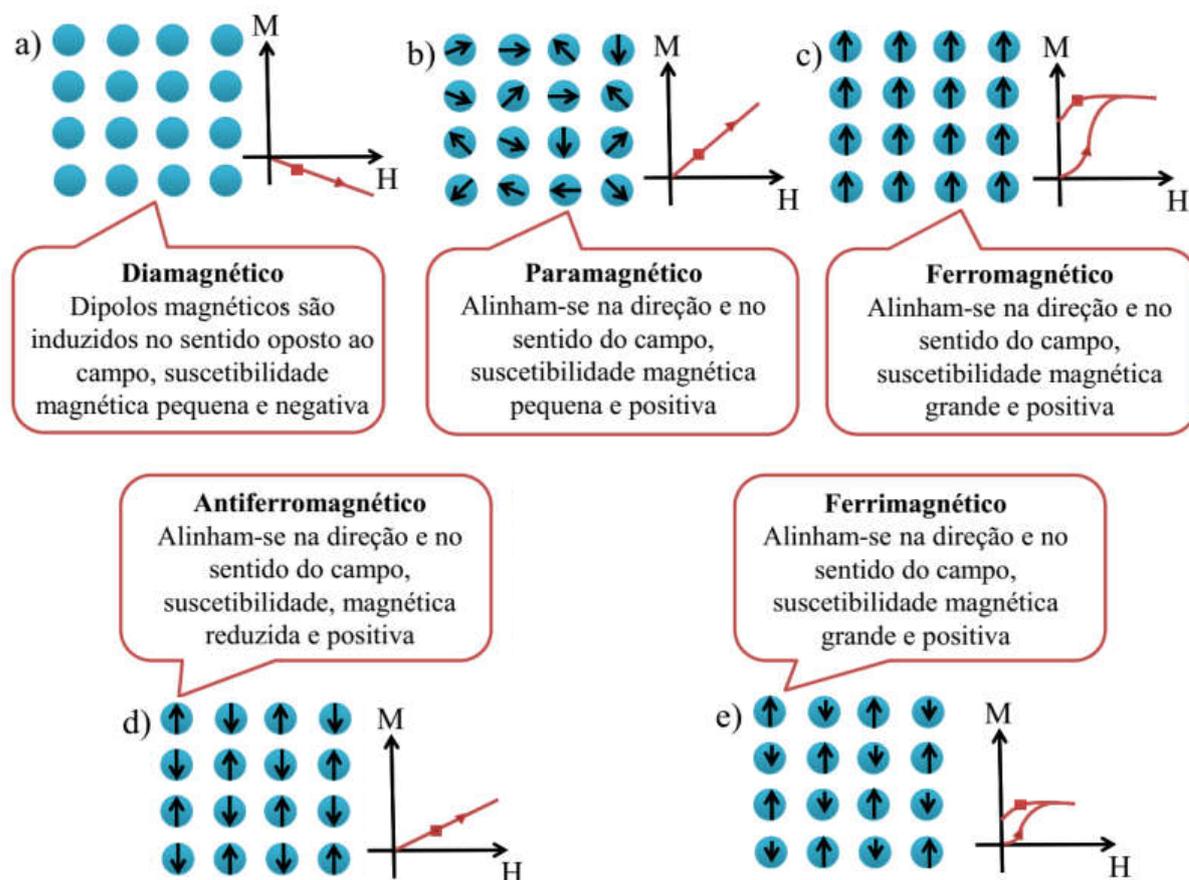


Figura 3 – Orientação dos dipolos magnéticos em campo nulo e temperatura ambiente, e curvas de M versus H para as diferentes classes de materiais magnéticos [2].

Os materiais ferromagnéticos [3,39–42] são compostos por átomos que possuem momento de dipolo diferente de zero. Além disso, existe uma forte interação entre momentos de dipolo atômico vizinhos, que os mantêm alinhado mesmo quando o campo externo é nulo, ou seja, os materiais ferromagnéticos apresentam magnetização espontânea. A forte interação entre os spins, resulta no alinhamento de muitos spins na mesma direção (Figura 3c), de forma que, mesmo em temperatura ambiente, as vibrações térmicas não podem destruí-la. Ferro, cobalto e níquel são exemplos de materiais ferromagnéticos em temperatura ambiente e o gadolínio em baixas temperaturas. Em certa temperatura específica, os materiais ferromagnéticos passam a ser paramagnéticos. Essa temperatura é denominada temperatura de Curie. As temperaturas de Curie do ferro e do gadolínio, por exemplo,

são 1043 K e 289 K, respectivamente. Sendo assim, o ferro só passa a ser paramagnético acima de 1043 K, e o gadolínio em temperatura ambiente já é paramagnético. O campo magnético total (soma do campo aplicado com o induzido) no interior desse tipo de material pode ser 10^3 a 10^4 vezes o campo aplicado. Tanto a permeabilidade magnética quanto a susceptibilidade magnética do material ferromagnético não são constantes, com altos valores e positivos $10^2 < \chi < 10^6$.

O antiferromagneto [3, 39–42] é caracterizado pelo alinhamento antiparalelo dos spins adjacentes (Figura 3d), de forma que a magnetização resultante é nula. Podemos entender esse mecanismo como se a rede fosse formada por sub-redes antiparalelas, com spins paralelos dentro de cada sub-rede. Este material obedece à lei de Curie-Weiss, com valores de θ e γ negativos, implicando que o campo molecular (H_m) se orienta no sentido oposto ao campo aplicado. Assim como ocorre no ferromagnetismo, em certas temperaturas o ordenamento antiferromagnético é destruído. Esta temperatura é conhecida como temperatura de Néel (T_N). Acima da temperatura de Néel, o material passa a ser paramagnético. Além disso, a curva do inverso da susceptibilidade em função da temperatura é uma reta, rerepresentando o estado paramagnético. Abaixo de T_N , a tendência a oposição dos spins vai aumentando, quando a temperatura diminui até 0 K, o ordenamento antiparalelo é perfeito.

Os materiais ferrimagnéticos [3, 39–42], assim como, os antiferromagnéticos são compostos por sub-redes antiparalelas. Porém, os momentos das sub-redes antiparalelas não possuem o mesmo valor, fazendo com que a magnetização resultante seja diferente de zero. Assim, quanto às propriedades macroscópicas, os ferrimagnéticos se assemelham aos ferromagnéticos. A Figura 3d apresenta o ordenamento ferrimagnético. Estes materiais, assim como os ferromagnéticos, apresentam magnetização espontânea, além de histerese magnética. Acima da temperatura crítica, também chamada de temperatura de Curie (T_C), estes materiais se tornam paramagnéticos. Os materiais ferrimagnéticos, como por exemplo, as ferritas que são óxidos duplos de ferro e outro metal, são divididos pela cristalografia em quatro subgrupos: espinélio, magnetoplumbita, perovskita e granadas.

Um material magnético pode ser caracterizado por meio do gráfico da magnetização M em função do campo H , normalmente sobre forma de: *i*) curva virgem; *ii*) curva de magnetização ou ciclo de histerese [3, 39–42]. A curva virgem é a curva da magnetização versus o campo aplicado para uma amostra inicialmente não magnetizada. A curva de magnetização ou ciclo de histerese é a curva de magnetização completa, traçada desde $H = H_{max}$ até $H = -H_{max}$ em ciclo fechado Figura 4. A variação da magnetização de um material em função da intensidade do campo aplicado é um fenômeno altamente complexo que envolve a atuação de diversos mecanismos macroscópicos.

De modo geral, uma amostra de material magnético é composta por um agrupamento de domínios magnéticos. Quando estes domínios magnéticos estão sobre a influência

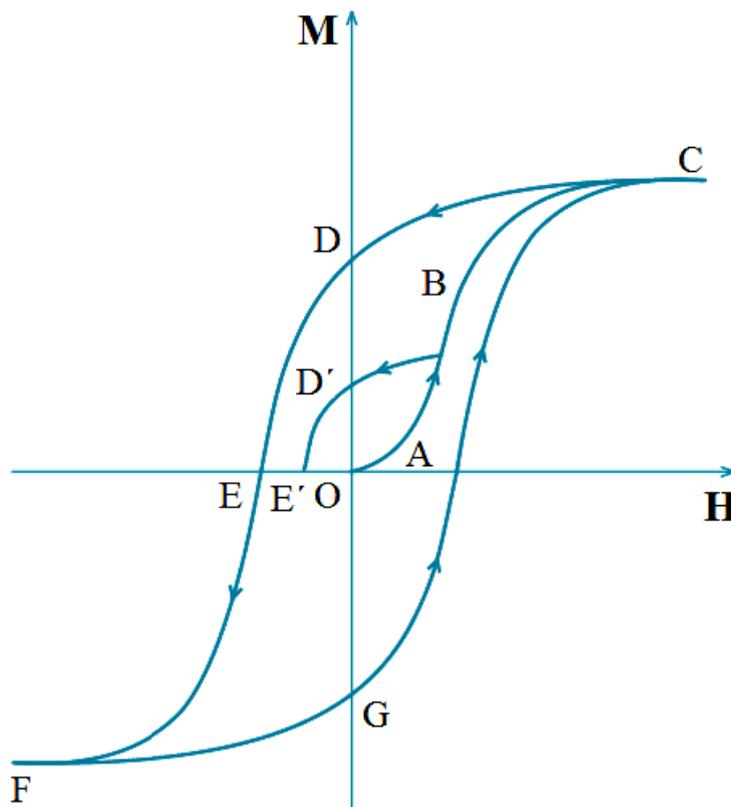


Figura 4 – Curva de magnetização inicial (ou virgem) (OABC) e curva de magnetização, ou laço de histerese (CDEFG). A curva BD'E' é seguida se H decresce de um ponto abaixo da saturação (correspondente ao ponto C) [2].

de um campo eles podem mudar o tamanho ou girar a magnetização, afastando-se das direções fáceis. A forma da curva de magnetização pode ser alterada pela presença de impurezas locais, defeitos e contornos de grãos; estas são relevantes para o surgimento de novos domínios (nucleação), para aprisionamento das paredes de domínios [39, 41, 42].

Considerando uma amostra não magnetizada originalmente, a curva de magnetização ($M \times H$) tem forma geral como mostrado pela Figura 4, onde é possível destacar três regiões diferentes. Na região OA, a magnetização cresce lentamente, com a aplicação do campo magnético externo; na região AB, há um aumento mais acentuado para M com o aumento do campo externo aplicado e na região BC, a magnetização tende a um valor constante máximo ou de saturação. Quando o campo não cresce a ponto de fazer a magnetização alcançar seu valor máximo, mas antes disso, começa a decrescer ao alcançar um valor intermediário, em geral $M \times H$ é uma curva diferente de OC. Para campos magnéticos baixos, e conseqüentemente, baixa magnetização, não ocorre este fenômeno; por exemplo, a curva OA pode ser traçada em dois sentidos, o campo é crescente ou decrescente.

A Figura 4 apresenta a curva de magnetização típica, com o valor do campo máximo (H_{max}) sendo suficiente para alcançar a magnetização de saturação. Podemos destacar alguns aspectos sobre esta curva: *i*): Quando o campo decresce surge uma curva

que é diferente da curva inicial (ou virgem) OC; *ii*) Quando o campo H decresce até alcançar o valor $H = 0$, a magnetização não é nula, mas um valor finito OD, chamado de remanência; *iii*) o campo na qual a magnetização se anula (OE) é negativo, seu módulo é chamado campo coercitivo (ou coercividade). Quando a curva $M \times H$ é traçada sem alcançar a magnetização de saturação, a magnetização no campo zero (OD') é chamada magnetização remanente (ou remanência) e o campo para $M = 0$ é chamado de força coercitiva (OE') [3, 39–42].

A variação da magnetização com o campo magnético é resultado de vários processos diferentes na amostra. Para campos com intensidade reduzida, o principal responsável pelo aumento da magnetização é o movimento reversível das paredes, de tal forma que há um aumento dos domínios cuja magnetização apresenta projeções ao longo da mesma direção de H . Nesta região, a magnetização também aumenta devido à rotação do momento no interior dos domínios em oposição ao campo de anisotropia [3, 39–42]. Para valores intermediários do campo H , o deslocamento irreversível das paredes de domínio é o responsável pelo aumento da magnetização. Neste processo a magnetização de saturação é atingida; seu valor corresponde ao valor da magnetização no interior dos domínios na temperatura do experimento; está é chamada de saturação técnica. Para valores de H mais elevados, o aumento em M se origina nas rotações (reversíveis) da magnetização dos domínios que tendem a se alinharem com H .

2.3 Propriedades magnéticas do YIG e influência da dopagem

As granadas são materiais ferrimagnéticos caracterizados pela presença de duas ou mais sub-redes magnéticas com magnetização antiparalelas entre si sem compensação total. Teoricamente este comportamento é explicado pela interação de troca indireta que ocorre entre os cátions através dos orbitais p dos íons de oxigênio da rede [43]. Essa interação depende da distância dos cátions e dos ângulos formado entre cátion-oxigênio-cátion. Como os cátions envolvidos na interação, têm a camada $3d$ completa, a interação de troca indireta tenta alinhar os momentos magnéticos de spin de forma antiparalela. Por outro lado, quando a interação de troca indireta é fraca, prevalece a interação de troca, e os momentos são alinhados paralelamente.

A Figura 5 mostra a orientação dos momentos em um octante da célula unitária do YIG. O Ferrimagnetismo do YIG, baseado no alinhamento antiparalelo das sub redes octaédricas e tetraédricas, foi definitivamente demonstrado em experimento de difração de nêutron[44]. Com base no modelo de duas sub redes de Neel [45], também foi obtido uma representação mais precisa da magnetização em função da temperatura[46]. Segundo a teoria de Néel para o ferrimagnetismo a dependência da magnetização de cada sub rede pode ser expressa como função de Brillouin: $M_i(T) = M_i B_{si}(Xi)$, onde o índice indica a sub rede específica. No caso particular do YIG, devem ser consideradas apenas as sub

redes octaédrica (a) e tetraédrica (d), que, em princípio contêm os íons Fe^{3+} como os íons magnéticos. Uma das diferenças do YIG em relação às outras granadas é que não apresenta temperatura de compensação, ou seja, a temperatura em que as magnetizações das sub redes antiparalelas se igualam e a magnetização total é nula [46]. Isso acontece, por exemplo, quando a posição dodecaédrica da granada é ocupada por íons de terra raras (Gd^{3+} até Yb^{3+}) no lugar de íons diamagnéticos Y^{3+} . Desta forma, a sub rede (c) passa a ter uma magnetização espontânea que fica alinhada antiparalela com a sub rede (d).

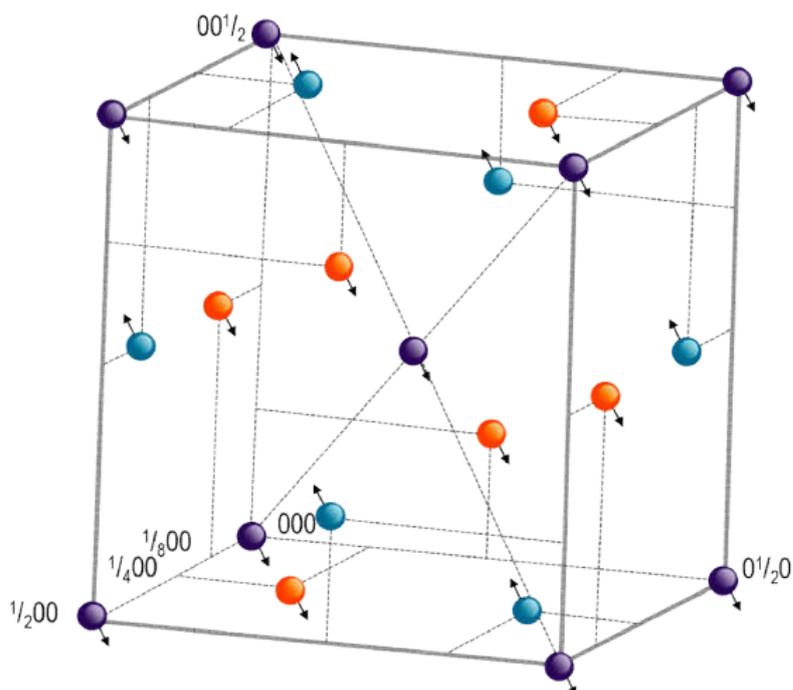


Figura 5 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária do YIG [2].

No entanto, o comportamento magnético, quando uma quantidade de íons não magnéticos substitui o íon de Fe^{3+} em qualquer uma das posições (octaédrica e tetraédrica), tem sido estudado por físicos teóricos e experimentais. Esses estudos consistem em prever a evolução da magnetização $M(T)$ e a temperatura crítica (T_C) em função da quantidade de dopante. Quando uma concentração de íons não magnéticos excede um determinado valor, o momento magnético efetivo do íon de Fe^{3+} da outra sub rede começa a diminuir. A causa dessa diminuição é conhecida como canting dos momentos magnéticos devido à interação antiferromagnética entre os íons da mesma sub rede. Isto é, os momentos não são estritamente antiparalelos, mas alguns deles são levemente inclinados. A Figura 6 mostra uma representação esquemática do spin canting na sub rede octaédrica, quando um íon diamagnético substitui um íon Fe^{3+} situado na sub rede tetraédrica [47].

O momento efetivo do íon Fe^{3+} na posição (a) começa a diminuir quando pelo menos 1,9 íons Fe^{3+} nas posições (d) são substituídos [48]. No entanto, para os íons

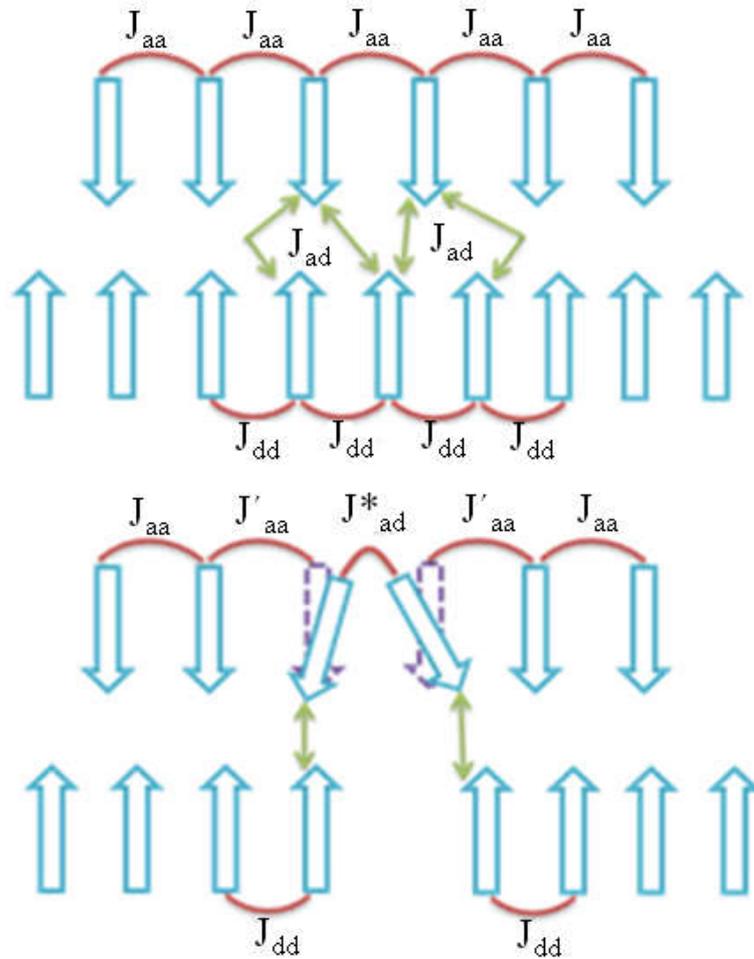


Figura 6 – Modelo bidimensional de spin canting [2].

ferro que se encontram nas posições (d) o momento magnético efetivo começa a diminuir imediatamente, mas de forma lenta, com a substituição de íons Fe^{3+} em posições (a) e mais rápida, quando a quantidade da referida substituição for maior que 0,7 por fórmula unidade. Este fenômeno é mais evidente para substituições octaédricas que tetraédricas [49]. Quando os íons de ferro são substituídos na mesma quantidade em ambas as posições, a rápida redução do momento magnético não se verifica até que a substituição seja de pelo menos 0,95. Além disso, um aumento no parâmetro de rede provoca um aumento na interação intra sub rede em relação à interação inter sub redes e vice versa.

O *spin canting* não ocorre apenas quando íons diamagnéticos são incorporados nas sub redes magnéticas, mas também quando o material é submetido a campo magnético forte. Mesmo no caso do YIG que possui duas sub redes fortemente acopladas, este fenômeno ocorre com campos muito fortes que tentam orientar os spins paralelamente.

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

-260 erg/cm³, respectivamente. Em cristais de YIG a largura de linha por ressonância ferromagnética (*FMR*) proveniente do amortecimento intrínseco é cerca de 0,2 Oe em 10 GHz [50, 51]. Esta largura de linha corresponde a uma constante de amortecimento intrínseca de Gilbert (α) de aproximadamente 3×10^{-5} ; uma ordem de grandeza menor do que em ferritas de bário hexagonais [52] e cerca de duas ordens de grandeza menor do que em metais ferromagnéticos [53, 54]. É esta constante de amortecimento extremamente pequena que faz do YIG o material perfeito para estudos de ondas de spin bem como para estudo de spintrônica.

2.4 Magnetização de saturação em função da temperatura

A magnetização em função da temperatura para um paramagneto ideal com N íons magnéticos de spin $\frac{1}{2}$, localizados nos sítios de uma sub rede cristalina, na presença de um campo externo \vec{H} pode ser calculada através da mecânica estatística. A função de partição desse sistema é dada por:

$$Z = 2^N \cosh^N \left(\frac{H\mu}{k_B T} \right). \quad (2.1)$$

Dessa forma, a energia livre de Gibbs e conseqüentemente a magnetização são função da temperatura,

$$G = -k_B T \ln(Z); \quad G = -N k_B T \ln \left[2 \cosh \left(\frac{H\mu}{k_B T} \right) \right]; \quad (2.2)$$

$$M = - \left(\frac{\partial G}{\partial H} \right)_T; \quad M = N\mu \tanh \left(\frac{H\mu}{k_B T} \right). \quad (2.3)$$

Substituindo o campo magnético aplicado H pelo campo molecular $H_E = \lambda M$ então:

$$M = N\mu \tanh \left(\frac{\mu\lambda M}{k_B T} \right). \quad (2.4)$$

Quando $M \neq 0$ (solução não trivial), essa equação só tem solução para $0 \leq T \leq T_c$. Reescrevendo em função da magnetização e da temperatura reduzidas, ($m = \frac{M}{N\mu}$) e ($t = \frac{k_B T}{N\mu^2 \lambda}$), respectivamente, obtemos:

$$m = \tanh \left(\frac{m}{t} \right). \quad (2.5)$$

Para $T \ll T_c$ o argumento da Equação 2.5 é grande, dessa forma podemos usar a aproximação em primeira ordem $\tanh x \cong 1 - 2e^{-2x}$, então, para $\Delta M = M(0) - M(t)$ temos:

$$\Delta M \cong 2N\mu e^{\left(\frac{-2\lambda N\mu}{k_B T} \right)}, \quad (2.6)$$

porém, o resultado experimental para ΔM , observado por *Pierre Weiss* [55] para materiais com ordenamento magnético espontâneo e em baixas temperaturas, próximas de zero Kelvin foi

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = AT^{\frac{3}{2}}. \quad (2.7)$$

Esse resultado foi explicado de forma natural utilizando a teoria de onda de spin proposta por Felix Bloch em 1930 [29]. De acordo com a proposta, estado fundamental de um ferromagnético simples tem todos os spins paralelos (Figura 7a). Considerando uma linha de N spins de magnitude S com acoplamento entre primeiros vizinhos, pela interação de troca com hamiltoniano de Heisenberg, temos:

$$U = -2J \sum_{p=1}^N \vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1}; \quad (2.8)$$

onde J é a integral de troca e $\hbar S_p$ é o momento angular do spin do sítio p . Tratando S_p como vetor clássico, no estado fundamental temos $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1} = S^2$ e a energia de troca do sistema é $U_0 = -2NJS^2$. Considerando um suposto estado excitado com um único spin invertido (Figura 7b). A Equação 2.8 mostra que há um aumento da energia em $8JS^2$, desta forma $U_1 = U_0 + 8JS^2$.

Porém é possível uma excitação de menor energia. A excitação elementar de um sistema de spin tem uma forma ondulatória chamada de **magnon**, como representado na Figura 8. Estas, são análogas às vibrações de redes cristalinas ou fônons. Ondas de spins são oscilações nas orientações relativas de spins de uma rede cristalina. Vibrações de rede cristalina são oscilações nas posições dos átomos.



Figura 7 – (a) Estado fundamental de um ferromagnético; todos os spins são paralelos. (b) Uma possível excitação de um ferromagnético; um spin encontra-se invertido[3].

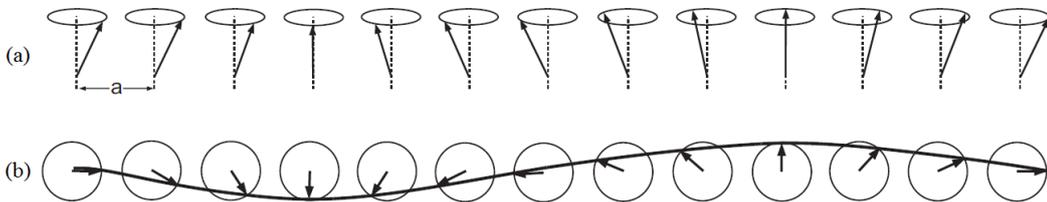


Figura 8 – Excitação elementar formando onda de spin. (a) Visão dos spins em perspectiva. (b) Visão superior dos spins[3].

Agora, é possível obter classicamente a relação de dispersão do magnon que relaciona a energia, expressa em termos da frequência ω , e o momento linear, expresso em função do vetor de onda k . Os termos que envolvem o p -ésimo spin na Equação 2.8 são:

$$-2J \vec{S}_p \cdot (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}). \quad (2.9)$$

O momento magnético do spin no sítio p é dado por $\mu_p = -g\mu_B S_p$ [3]. Então 2.9 torna-se

$$-\mu_p \cdot [(-2J/g\mu_B)(\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1})], \quad (2.10)$$

que tem mesma estrutura de $-\vec{\mu}_p \cdot \vec{B}_p$, onde o campo magnético efetivo ou o campo de troca que atua sobre o p -ésimo spin é

$$\vec{B}_p = \left(\frac{-2J}{g\mu_B} \right) (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}). \quad (2.11)$$

Da mecânica, a taxa de variação do momento angular $\hbar S_p$ é igual ao torque $\mu_b \times B_p$ que atua no spin [56]

$$\hbar \frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_b \times \vec{B}_p, \quad (2.12)$$

$$\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \left(\frac{-g\mu_b}{\hbar} \right) \vec{S}_p \times \vec{B}_p = - \left(\frac{g\mu_B}{\hbar} \right) \left(\frac{-2J}{g\mu_B} \right) (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1}),$$

$$\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1}). \quad (2.13)$$

Utilizando coordenadas cartesianas

$$\frac{S_p^x}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) [S_p^y (S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z (S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)], \quad (2.14)$$

onde S_p^x, S_p^y, S_p^z são as componentes da magnitude do p -ésimo spin nas direções x, y e z , respectivamente. De forma análoga temos $\frac{S_p^y}{dt}$ e $\frac{S_p^z}{dt}$.

Se a amplitude de excitação é pequena (S_p^x e $S_p^y \ll |\vec{S}|$), podemos ter um conjunto de aproximações de equações lineares tomando todos os $S_p^z = |\vec{S}|$ e negligenciando termos de segunda ordem (produto entre S^x e S^y) que aparecem na equação para $\frac{dS^z}{dt}$. Desta forma as equações linearizadas são:

$$\frac{S_p^x}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y), \quad (2.15a)$$

$$\frac{S_p^y}{dt} = - \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x), \quad (2.15b)$$

$$\frac{S_p^z}{dt} = 0 \quad (2.15c)$$

Pela analogia com o problema de fônons, procuramos por soluções de ondas propagantes, para o sistema de equação 2.15, do tipo

$$S_p^x = u e^{i(pka - \omega t)} \quad ; \quad S_p^y = v e^{i(pka - \omega t)}, \quad (2.16)$$

onde u, v são constantes de integração, p é um número inteiro e a é a constante de rede do arranjo de spins. Substituindo as soluções 2.16 em 2.15

$$\begin{aligned}
i\omega u &= \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})v = \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)v; \\
-i\omega v &= -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})u = -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka). \tag{2.17}
\end{aligned}$$

Este sistema de equações só tem solução não trivial se o determinante da matriz dos coeficientes, for igual a zero:

$$\begin{bmatrix} i\omega & \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka) \\ -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka) & i\omega \end{bmatrix} = 0.$$

Resolvendo o determinante teremos a condição;

$$\omega\hbar = 4JS(1 - \cos ka). \tag{2.18}$$

Com essa solução encontramos que $v = ui$, resultado que corresponde à precessão dos spins ao redor do eixo z. Considerando apenas a parte real da equação 2.16 e substituindo $v = ui$, temos

$$S_p^x = u \cos(pka - \omega t) \quad ; \quad S_p^y = u \sin(pka - \omega t). \tag{2.19}$$

A equação 2.18 é a relação de dispersão para ondas de spins em uma dimensão com interação de troca entre os vizinhos mais próximos:

$$\begin{aligned}
(1 - \cos ka) &\cong \frac{1}{2}(ka)^2; \\
\hbar\omega &= (2JSa^2)k^2. \tag{2.20}
\end{aligned}$$

Podemos agora entender o comportamento dos mágnons submetidos à excitações térmicas. O valor médio de número de mágnons excitados, com vetor de onda k , é dado pela distribuição de Plank.

$$\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_k/k_bT)} - 1}, \tag{2.21}$$

e o número total de mágnons excitados é dado por

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\hbar\omega_k/k_bT)} - 1}, \tag{2.22}$$

$$\sum \longrightarrow \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int dk^3 = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^3 \int 4\pi k^2 dk = \frac{1}{2\pi^2} \int k^2 dk.$$

Da relação de dispersão da Equação 2.18, podemos obter

$$k = \left(\frac{\hbar\omega}{2JSa^2}\right)^{\frac{1}{2}} \quad ; \quad dk = \left(\frac{\hbar\omega}{4JSa^2K}\right),$$

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\omega d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (2.23)$$

Usando as substituições $\beta\hbar\omega = x \rightarrow d\omega = \frac{1}{\beta\hbar} dx$, temos

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1}. \quad (2.24)$$

O valor da integral da equação 2.24 é igual a $(0,0587)(4\pi^2)$ [3]. Dessa forma temos

$$\sum_k \langle N_k \rangle = 0,0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.25)$$

O número de átomos por unidade de volume é $\frac{Q}{a^3}$, onde $Q = 1, 2, 4$ para redes sc, bcc, fcc, respetivamente. $\left(\frac{\sum N_k}{NS} \right)$ é igual à mudança fracionária da magnetização $\frac{\Delta M}{M(0)}$ [3], então

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0,0587}{SQ} \left(\frac{k_B T}{2JS} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.26)$$

Este resultado é a lei de Bloch [29] que concorda com muitos resultados experimentais [34, 35, 57].

Após a abordagem de Bloch para a dependência da Magnetização de saturação com a temperatura, Freeman Dyson [28] em 1956 calculou a energia livre de um ferromagneto ideal modelo de Heisenberg como uma série de potências da temperatura. Consequentemente encontrou a magnetização

$$\frac{M(T)}{M(0)} = S - a_0\theta^{\frac{3}{2}} - a_1\theta^{\frac{5}{2}} - a_2\theta^{\frac{7}{2}} - a_3S^{-1}\theta^4 + O(\theta^{\frac{9}{2}}), \quad (2.27)$$

onde θ é temperatura em dimensões unitárias ($T/2\pi T_c$) e a_0, a_1, a_2 e a_3 são coeficientes numéricos positivos que são conhecidos para tês tipos de rede cúbica cristalina. Os dois primeiros termos são o resultado da lei de Bloch, na qual as ondas de spin são tratadas como partículas de Bose não interagentes, com massa efetiva constante. a_1 e a_2 são correções da variação da massa efetiva com a velocidade. O a_3 é o termo de menor ordem de correção surgindo das interações das ondas de spins (inicialmente desprezado por Bloch).

Em 1961, *Gossard e col.* testaram experimentalmente a lei de Bloch para o $CrBr_3$, utilizando ressonância magnética nuclear (NMR)[4]. Foi feita uma medição precisa da dependência da magnetização com a temperatura do composto em temperatura $T < T_c$, o resultado obtido se apresenta na Figura 9. Onde a frequência de ressonância nuclear $\nu(T)$ é diretamente proporcional a $M(T)$. Este resultado apresentou um comportamento similar ao proposto por Dyson.

Em 1999, os dados experimentais da frequência de ressonância nuclear em função da temperatura ($T^{\frac{3}{2}}$) para o $CrBr_3$ obtidos por *Gossard* foram plotados novamente em

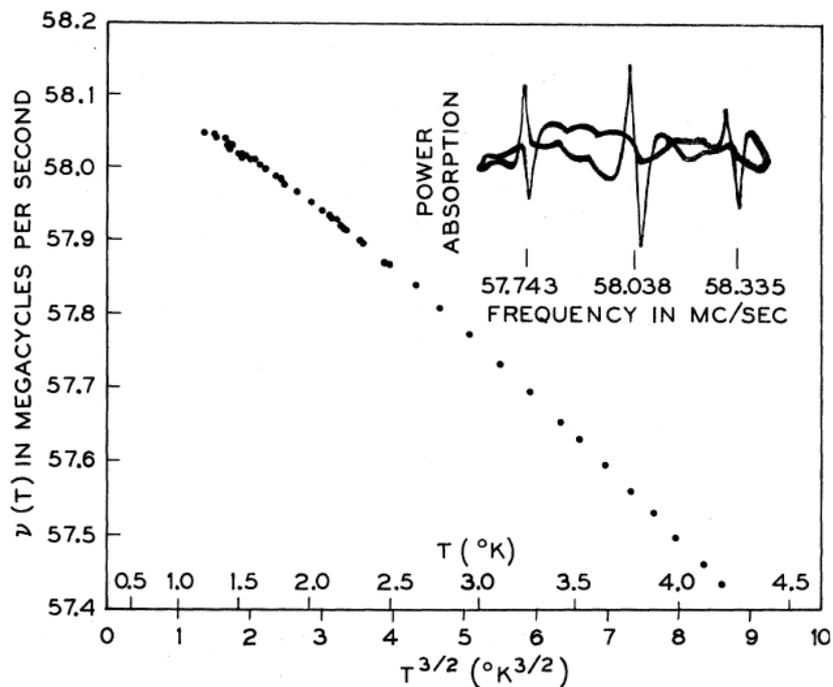


Figura 9 – Frequência de ressonância magnética nuclear de Cr^{53} vs temperatura ($T^{\frac{3}{2}}$) para o $CrBr_3$ [4].

função da temperatura (T^2) por *Mueller e col.* (Figura 10) [5]. Mostrando que apenas o termo T^2 é suficiente para descrever a dependência da magnetização com a temperatura para este material.

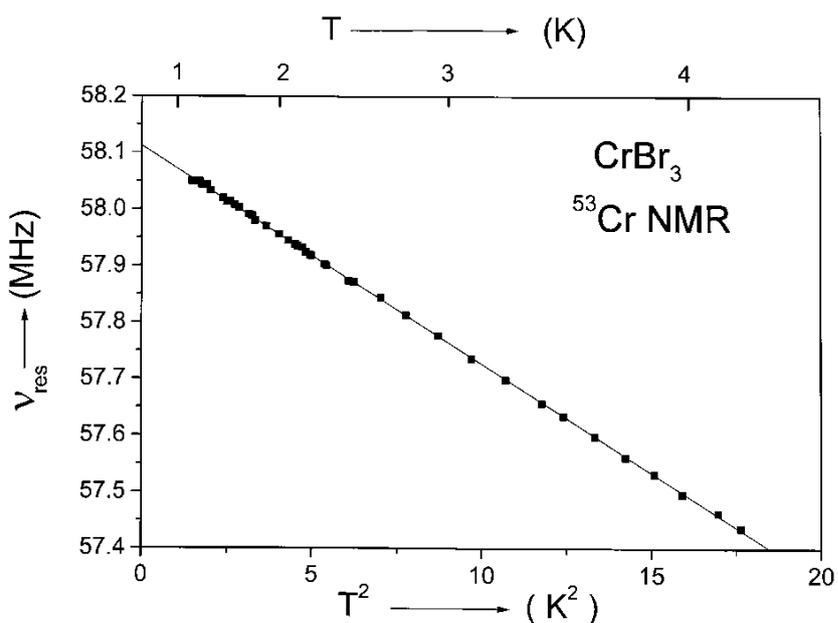


Figura 10 – Frequência de ressonância nuclear do Cr^{53} plotado em função de (T^2) para o $CrBr_3$ [5].

Posteriormente, vários trabalhos experimentais também apresentaram o comportamento da magnetização de saturação como uma série de potência com apenas um termo de T , onde o valor do expoente de T , varia dependendo do material estudado [34, 35, 58–60]. Por outro lado, recentemente, *Cojocarú* propôs teoricamente e confirmou experimentalmente, uma modificação da lei de Bloch para um ferromagneto de Heisenberg em escalas nanométricas. Onde, a magnetização de saturação depende de dois termos da temperatura (T) e ($T^{\frac{3}{2}}$), Equação 2.28 [61]

$$\frac{M(T)}{M_s(0)} = 1 - AT^{\frac{3}{2}} + CT. \quad (2.28)$$

Na equação 2.28 A e C são constantes que dependem da estrutura cristalina do material e do tamanho das partículas.

A busca pelo comportamento da magnetização de saturação em faixas de temperatura bem acima de zero kelvin é uma questão que ainda está em aberto e continua a chamar a atenção. Recentemente, através de resultados experimentais, foi mostrado que apenas um termo da temperatura (T^ϵ) é suficiente para expressar a magnetização de saturação para faixas de temperaturas bem acima de zero kelvin [8, 32, 62, 63]. Conseqüentemente foi estabelecido uma lei de potência universal para a magnetização de materiais ferromagnéticos, válida até 85% da temperatura crítica T_c , conhecido como **lei de Bloch estendida** (Equação 2.29) [32]

$$M(T) = M_0(1 - T^\epsilon). \quad (2.29)$$

Na equação 2.29, M_0 é a magnetização de saturação em 0 K e ϵ é o expoente universal com valores bem definidos que dependem apenas da dimensionalidade das interações magnéticas, número quântico de spin inteiro ou semi inteiro e anisotropia. Estes valores são relatados na Tabela 1.

Interação de troca	Spin inteiro	Spin semi inteiro
Isotrópica 3D	$T^{\frac{9}{2}}$	T^2
Anisotrópica 2D e 3D	T^2	$T^{\frac{3}{2}}$
Anisotrópico 1D	T^3	$T^{\frac{5}{2}}$

Tabela 1 – Valores esperados para ϵ propostos por *Kobler e col.* [8].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo tem o objetivo de descrever os principais métodos e técnicas experimentais utilizados nesse trabalho. É relatado o método sol gel para a obtenção de nanopartículas de YIG puro e dopado com íons de Zn, Ni, e Co em diferentes concentrações. Na seção 3.2, é relatado de forma sucinta a técnica de difração de raios-X usada para a caracterização das amostras e as informações técnicas do equipamento utilizado. Neste tipo de caracterização, pode-se obter as informações das fases cristalinas e determinar a presença de impurezas e o tamanho médio de cristalito em cada fase presente. Na última seção do presente capítulo (3.3), é relatada a técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante e as informações técnicas do equipamento, que foi utilizado para fazer a caracterização magnética das amostras em diferentes temperaturas entre 50 e 300 K.

3.1 Síntese das amostras de YIG dopado com Zn, Ni e Co em varias concentrações pelo método sol gel

Como todas as amostras foram produzidas da mesma forma, relatamos apenas a produção de um composto geral, $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$, onde A é o átomo de dopante (Zn, Ni ou Co) e x a concentração de dopagem desses materiais em relação ao total de Fe . Os materiais de partida utilizados para preparar as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ encontram-se na Tabela 2.

Material	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Nitrato de ítrio hexahidratado	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,8%	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de níquel hexahidratado	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	97,0%	Sigma-Aldrich
Nitrato de cobalto hexahidratado	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	99,9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de zinco hexahidratado	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	98,0%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico anidro	$C_6H_8O_7$	99,5%	Sigma-Aldrich

Tabela 2 – Materiais de partida utilizados para sintetizar YIG dopado com Zn, Ni e Co. Informando a pureza de cada reagente.

Na Figura 11 é apresentado um diagrama das etapas de síntese do material bem como de todos os procedimentos desenvolvidos durante o tratamento térmico. Inicialmente, os nitratos de ítrio ($Y(NO_3)_3$) e de ferro ($Fe(NO_3)_3$) foram dissolvidos em 25 ml de água destilada. Em outro recipiente o nitrato do material dopante $A(NO_3)_2$ e 0,1 M de ácido

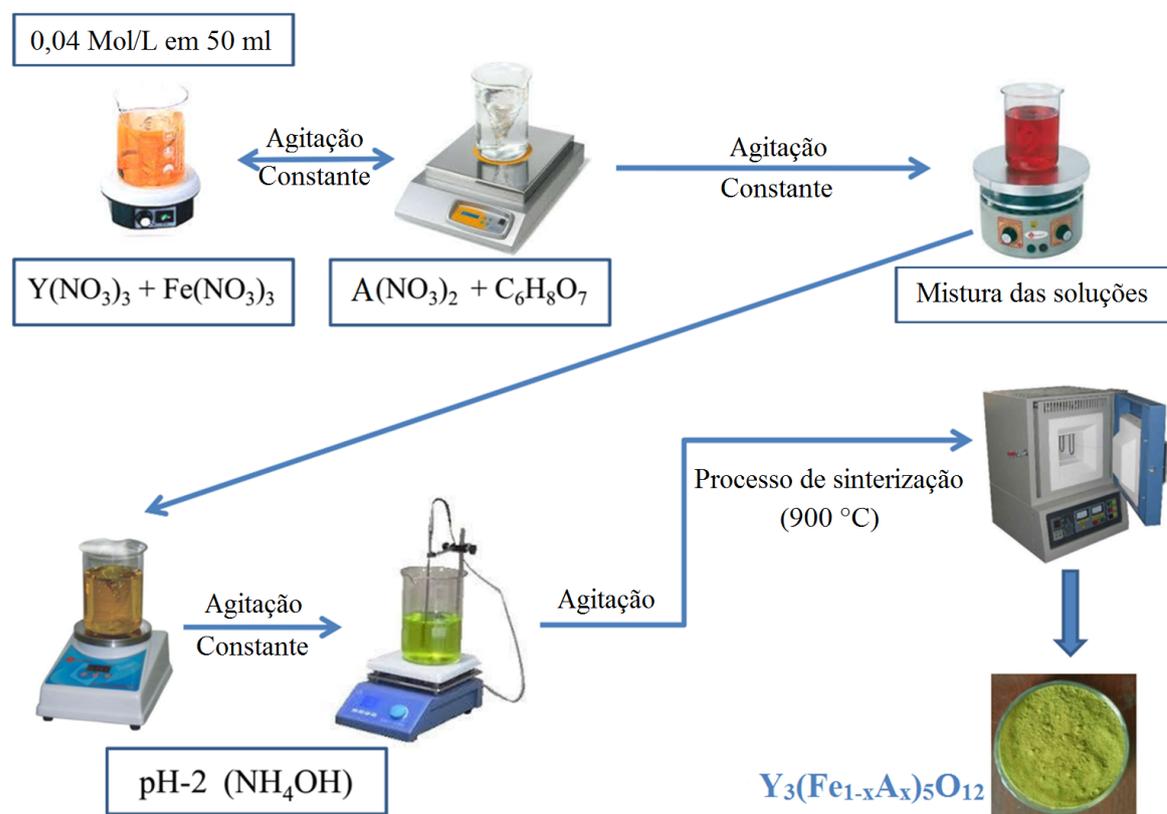


Figura 11 – Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$, ($A = Zn, Ni$ e Co) e concentrações relatadas na Tabela 3 [2].

cítrico foram dissolvidos em 25 ml de água destilada. Após 3 horas sob agitação, as soluções foram misturadas de forma gradual. O pH foi mantido constante em 2 pela adição de hidróxido de amônia (NH_4OH). Durante 7 horas a mistura foi aquecida a 70 °C com agitação contínua a fim de obter um gel. Em seguida, o material foi mantido em repouso durante 24 horas em temperatura ambiente (22 °C). Para a secagem do gel foi realizado um tratamento térmico a 150 °C por 36 horas, para alcançar a temperatura desejada foi usado uma taxa de 0,5 °C/min. Com objetivo de queimar os compostos orgânicos presentes nas amostras devido à utilização dos nitratos e do ácido cítrico, as amostras foram aquecidas até 350 °C com uma taxa de 1 °C/min e mantido a essa temperatura durante 30 minutos. As amostras foram sintetizadas a 900 °C durante 2 horas até obter um pó verde e tiveram a temperatura reduzida até 22 °C com taxa 1 °C/min.

O processo da Figura 11 foi reproduzido para cada material dopante ($A = Zn, Ni$ e Co) em diferentes concentrações. A Tabela 3 apresenta todas as amostras produzidas e como as amostras foram nomeadas.

Amostra	Concentração (x)	Nomenclatura
$Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$	0,000; 0,010; 0,030; 0,050	Zn0; Zn1; Zn3; Zn5
$Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$	0,000; 0,010; 0,030; 0,050	Ni0; Ni1; Ni3; Ni5
$Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$	0,000; 0,015; 0,025, 0,030	Co0,000; Co0,015; Co0,025; Co0,030

Tabela 3 – Amostras produzidas considerando cada dopante e suas concentrações.

3.2 Difração de raios-X (DRX)

A difratometria de raios-X é uma das principais e mais usadas técnicas de caracterização de materiais cristalinos, tendo aplicação em diversas áreas da ciência. Vários trabalhos utilizam esta técnica para caracterizar a granada de ítrio e ferro dopado [36, 64–68].

Uma onda eletromagnética pode ser dispersada ao incidir em uma série de obstáculos regularmente separados por uma distância comparável com o comprimento da onda incidente. O fenômeno da difração é consequência da relação entre a diferença de fase de duas ou mais ondas dispersadas [6, 69].

Os raios-X são ondas eletromagnéticas com curto comprimento de onda (comparável com o espaçamento atômico nos sólidos), de 0,1 a 100 Å [6]. Quando o raio-X incide sobre um sólido, parte da radiação se dispersa em todas as direções devido à interação com os elétrons de cada átomo irradiado. De acordo com a física ondulatória podemos considerar que o elétron absorve e reemite instantaneamente a onda, ou seja, o elétron atua como um centro de emissão de raios-X. Como na estrutura cristalina os átomos estão regularmente espaçados, é possível observar relações de fases periódicas entre os espalhamentos e consequentemente efeitos de interferência dos raios-X [2, 6, 69].

A condição necessária para que haja difração de raio-X (interferência construtiva entre duas ou mais ondas) em um cristal depende da diferença entre os comprimentos das trajetórias das ondas e o comprimento de onda, essa condição é expressa pela lei de Bragg (Equação 3.1) (Figura 12) [6, 69].

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

Na Equação 3.1, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, n é um número inteiro (ordem de difração), d é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de miller) da família de planos e θ é o ângulo que o raio-X incidente faz em relação à família de plano.

Através dos difratogramas de raios-X, podemos utilizar o método Rietveld para determinar a estrutura cristalina e analisar quantitativamente as fases dos materiais. O método Rietveld é baseado na comparação entre o difratograma de raios-X obtido experimentalmente, com um difratograma calculado analiticamente a partir dos dados estrutu-

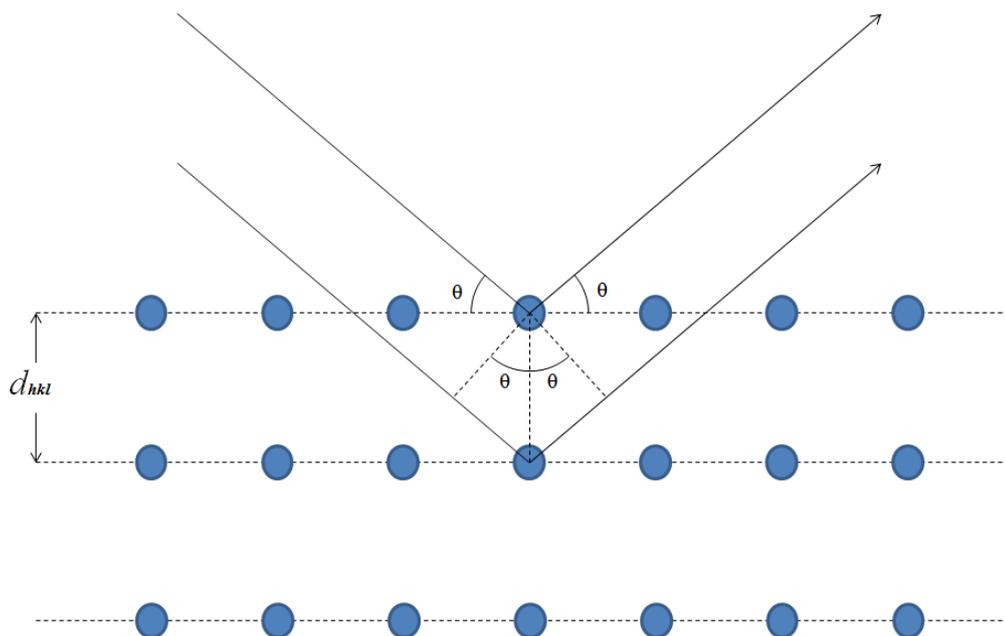


Figura 12 – Esquema de difração de raios-X por planos de átomos [6].

rais (parâmetros cristalográficos) das fases conhecidas. Basicamente, este método consiste em obter representações por expressões analíticas de um padrão de difração e ajustá-lo ao padrão medido experimentalmente, utilizando o método dos mínimos quadrados. Utilizando este método é possível realizar refinamento de um difratograma de uma estrutura regular, possibilitando obter: estrutura cristalina, célula unitária, análise de micro estrutura regular, análise quantitativa de fases e determinação de orientação [70]. Uma das vantagens desse método é que não é necessário a preparação de amostra padrão para fazer a comparação das intensidades dos picos, um padrão de difração pode ser obtido por modelos matemáticos [70]. Além disso, o modelo matemático ajuda à correção de efeitos de aberrações sistemáticas, oriundas da estrutura da amostra e da geometria do difratômetro de raios-X. A concordância entre o refinamento e o difratograma medido é verificada através de indicadores estatísticos numéricos que são utilizados durante o processo de cálculo. Esses indicadores são os valores de R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e o χ^2 (qualidade do ajuste).

As nossas medidas de difração de todas as amostras da família $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ ($A = Zn, Ni$ e Co), foram realizadas num difratômetro de raios-X marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação $Cu K\alpha$ e filtro de Ni instalado no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE). Para o caso específico dos pós, foi utilizado um intervalo de varredura 2θ entre 10 e 80 graus com passo de 0,03 graus por segundo. Com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes em todas as amostras se realizou o refinamento pelo método de Rietveld. Os dados iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas (x, y, z) foram retirados do banco de dados COD (Crystallography Open Database). A

partir desses parâmetros usados como referencial, realizou-se o refinamento para obter o perfil do difratograma calculado.

3.3 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A técnica de magnetometria da amostra vibrante que se baseia na lei da indução de Faraday, permite coletar informação sobre o momento magnético de um material. A técnica vem sendo utilizada como ferramenta essencial para a investigação magnética de pós nanocristalinos, sistemas macroscópicos em geral, antiferromagnetos, ímã permanentes, vidros de spin, filmes. Além disso, a técnica tem sido usada em vários trabalhos utilizando a granada de ítrio e ferro dopada [36, 64, 66–68, 71].

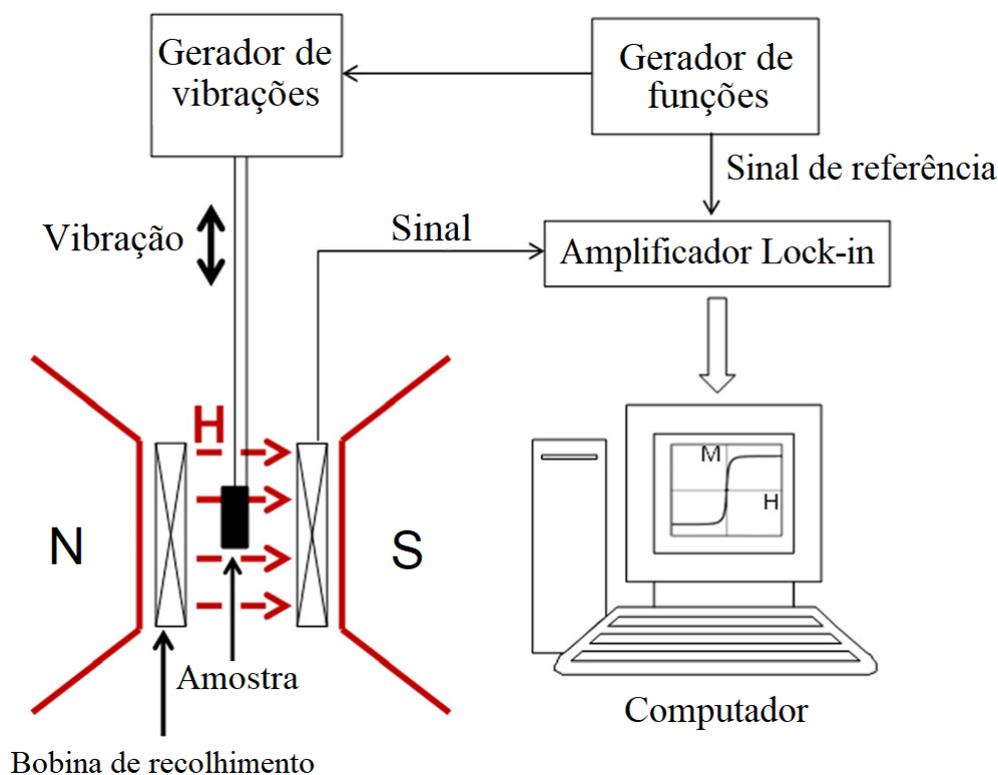


Figura 13 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante [7].

A sensibilidade do VSM, que pode chegar à casa dos 10^{-5} emu, depende de diversos fatores. A qualidade do amplificador e filtro do sistema lockin, a rigidez da haste para evitar deslocamento vertical da amostra e a centralização da amostra numa região de homogeneidade do campo, são alguns desses fatores [72]. A versatilidade desta técnica permite estudar o magnetismo de sistemas em uma ampla faixa de temperaturas. O VSM tem esse nome porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio em frequências de 40-80 Hz. Isso faz variar o fluxo magnético nas bobinas detectoras e gerar uma *fem* que é proporcional à magnetização da amostra [72, 73]. Para gerar o movimento do momento magnético, o VSM é constituído por uma haste que é presa a um transdutor

(cabecote) responsável por gerar o movimento. A amostra fica na outra extremidade da haste localizada no centro das bobinas de detecção como mostrado na Figura 13.

As curvas de magnetização em função do campo aplicado para todas as amostras da família $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$, foram medidas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca VersaLab, pertencente ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMTR) da UFPE. A campo máximo de 30 kOe.

Para cada amostra, foram realizadas 14 medidas da magnetização em função do campo aplicado (curvas de histerese) em diferentes temperaturas, entre 50 e 300 K. Para cada curva de histerese, foram obtidos os valores da magnetização de saturação (M_s), e investigamos o comportamento de M_s em função da temperatura, para cada amostra.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização estrutural do YIG dopado com Zn, Ni e Co

Esta seção apresenta os resultados e discussão da caracterização estrutural do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ para ($A = Zn, Ni$ e Co), realizadas por difração de raios-X (Seção 3.2). A caracterização estrutural do composto para ($A = Zn$ e Ni) foi realizada em outros trabalhos do nosso laboratório de pesquisa [2, 74]. Logo, para ($A = Zn$ e Ni) são apresentados apenas os principais resultados e discussões desses trabalhos.

O padrão de DRX das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ apresentou uma estrutura de fase única correspondente à granada de ítrio e ferro. O tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede das amostras de YIG dopado com Zn se encontram na Tabela 4. O tamanho médio dos cristalitos das amostras Zn0 e Zn1 aumenta de 63 nm para 78 nm, diminuindo à 49 nm para a amostra Zn3, continuando a diminuir até 40 nm para Zn5. Em geral podemos afirmar que há uma diminuição do tamanho médio dos cristalitos com o aumento da concentração de Zn. Os valores dos parâmetros de rede (a) para Zn0, Zn1, Zn3 e Zn5 são respectivamente 12,378 Å, 12,3846 Å, 12,387 Å e 12,383 Å, aumentando com a concentração de Zn. Este aumento foi considerado uma evidência da substituição do Fe^{3+} por Zn^{2+} no YIG, devido ao fato do raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å) ser maior que o raio iônico do Fe^{3+} (0,64 Å) [75].

Amostras	Zn0	Zn1	Zn3	Zn5
Parâmetro de rede a (Å)	12,378	12,384	12,387	12,383
Tamanho de cristalito (nm)	63	78	49	40

Tabela 4 – Parâmetros estruturais, obtidos a partir dos dados de DRX para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$.

Dos padrões de raios-X, não foi possível garantir em qual dos sítios tetraédrico estão os íons de Zn^{+2} . O aumento do parâmetro de rede e a presença de uma fase única, são indícios de que ocorre a substituição na estrutura do YIG. A substituição na posição dodecaédrica foi descartada, pois o raio iônico do ítrio (0,89 Å) é maior que o zinco (0,74 Å), e o parâmetro de rede teria que diminuir [75].

Os padrões de DRX para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ apresentaram fase única correspondente à estrutura da granada para $x = 0,00, 0,01$ e $0,03$; pertencendo ao grupo espacial (Ia-3d) e confirmado pelo código de referência (COD 96-100-8629). Para $x = 0,05$, a amostra apresentou fase secundária de hematita (Fe_2O_3). Isso mostrou que a concentração máxima de Ni para obter uma única fase está entre 3% e 5%.

A Tabela 5 apresenta o tamanho médio dos cristalitos (D) e o parâmetro de rede (a) das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$. Os valores dos parâmetros de rede são respectivamente 12,378, 12,387, 12,394, 12,396 para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5. Sendo observado o aumento do parâmetro de rede com a concentração de Ni, variando de 12,3807 Å até 12,3961 Å para a amostra pura (Ni0) e a amostra dopada 5% (Ni5). Os Aumentos das células de cristais foram atribuídos a substituição de Fe (íons menores) por Ni (íons maiores) na estrutura da granada de ítrio e ferro, pois os raios iônicos para Fe^{3+} e Ni^{2+} são 0,64 Å e 0,69 Å, respectivamente [75]. A substituição de átomos de Y foram descartadas, pois o raio iônico de Y^{3+} (0,89 Å) é maior que o de Ni^{2+} (0,69 Å).

Amostras	Ni0	Ni1	Ni3	Ni5
Parâmetro de rede a (Å)	12,378	12,387	12,394	12,396
Tamanho de cristalito (nm)	56	54	48	49

Tabela 5 – Parâmetros estruturais, obtidos a partir dos dados de DRX para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ $x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$.

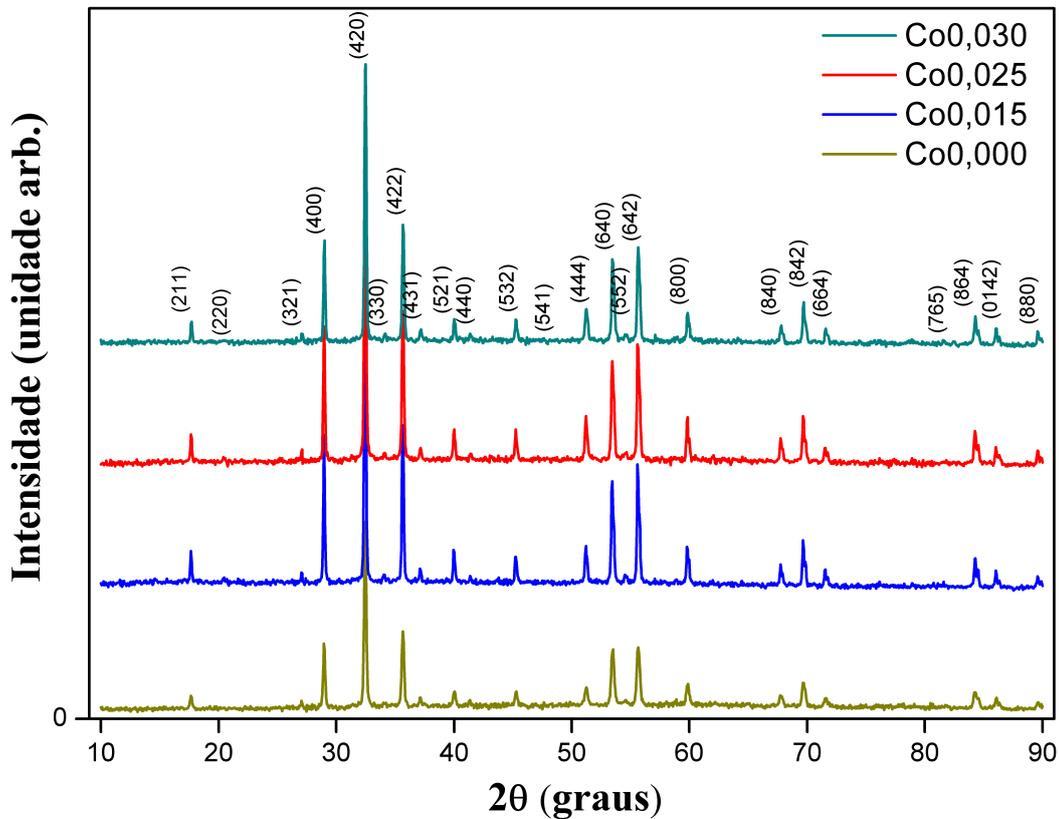


Figura 14 – Difração de raio-X das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$, ($x = 0; 0,015; 0,025; 0,030$). É observado fase única da granada de ítrio e ferro em todas as amostras.

A Figura 14 mostra os padrões de raios-X das amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ ($x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$) denominadas de acordo com a Tabela 3. A partir desses padrões de difração podemos observar que todas as amostras apresentam uma única fase, confirmada pelo código de referencias (COD 96-100-8629), que pertence à estrutura da granada de ítrio e ferro sem qualquer fase secundária, independente da concentração de cobalto medida, x .

A Figura 15 mostra a primeira evidência da substituição do ferro pelo cobalto na granada de ítrio e ferro. À medida que a concentração de cobalto aumenta observamos que os picos de maiores intensidades (400), (420) e (422) deslocam para ângulos maiores. Isto acontece em decorrência da redução no volume da célula cristalina do YIG, devido à substituição do ferro pelo cobalto no YIG. Além disso, a Tabela 6 mostra uma diminuição

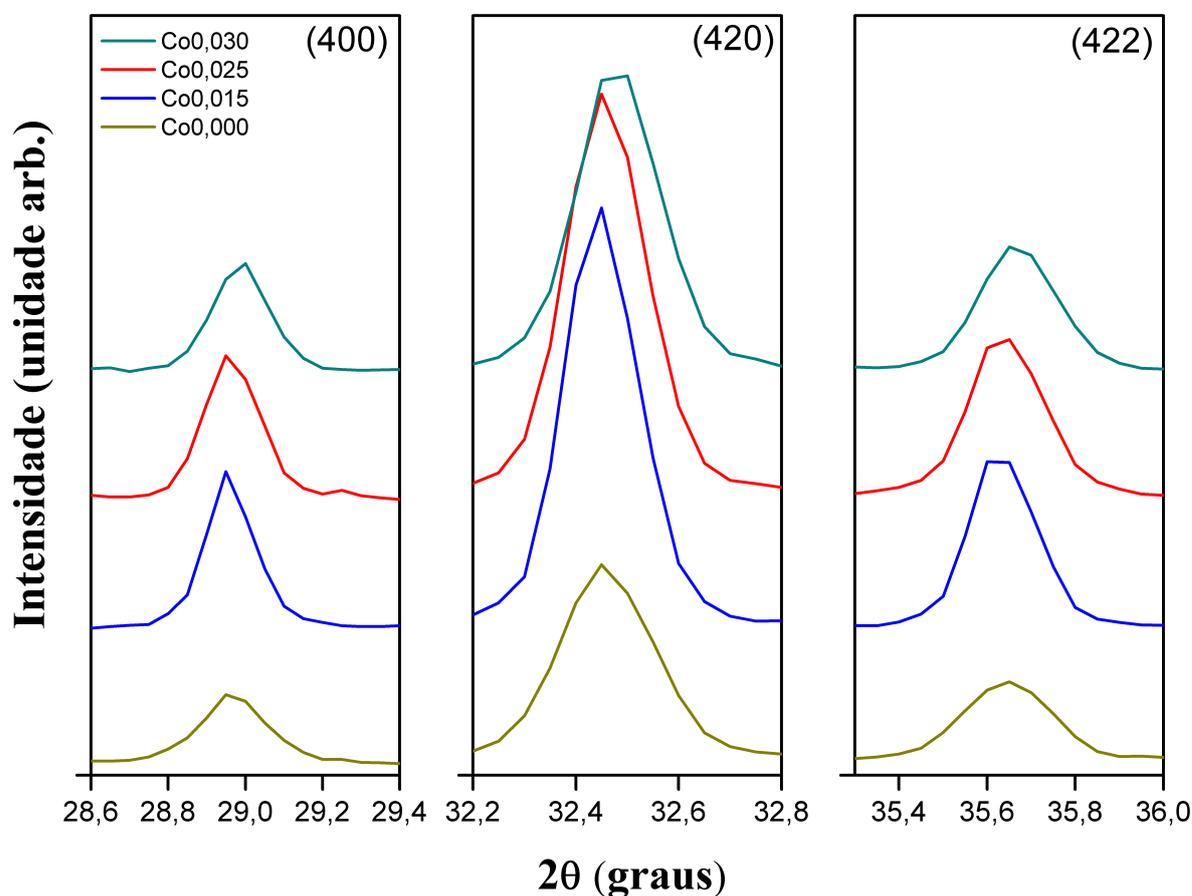


Figura 15 – Ampliações nos picos (400), (420), (422). Observa-se deslocamento desses picos para ângulos mais altos quando a concentração aumenta.

do parâmetro de rede (a) com o aumento da concentração de Co. Os valores dos parâmetros de rede são 12,384, 12,3840, 12,3837 e 12,3830 para Co0,000, Co0,015, Co0,025 e Co0,030, respectivamente. Como o raio iônico para Co^{+3} (0,54 Å) é menor que o de Fe^{3+} (0,64 Å) [75], esperávamos que o parâmetro de rede diminuísse.

A Tabela 6 mostra a variação de ângulos e distâncias interiônicas para o YIG

Amostras	Co0,000	Co0,015	Co0,025	Co0,030
Parâmetro de rede a (Å)	12,3846 (3)	12,3840 (1)	12,3837 (2)	12,3830 (2)
Fe(a)-O-Fe(d)	124,5°	-	-	-
Fe(a)-O-Co(d)		124,9°	125,5°	125,6°
Fe(a)-O-Y	102,6°	-	-	-
Co(a)-O-Y		101,3°	101,1°	100,6°
Fe(d)-O-Y	124,3°	-	-	-
Co(d)-O-Y		124,1°	123,8°	123,6°
Fe(d)-O-Y	92,7°	-	-	-
Co(d)-O-Y		93,6°	93,8°	94,5°

Tabela 6 – Parâmetro de rede (a) e variação de alguns ângulos interiônicos do YIG dopado com Co, obtido pelo refinamento Rietveld para todas as amostras.

dopado com Co. Como observamos nas Figuras 14 e 15, existe uma pequena alteração nesses ângulos com o aumento da concentração de cobalto. Comparando o ângulo interiônico do YIG puro obtido por *Geller* [18], observa-se uma pequena diferença. Para $Fe^{3+}(a) - O^{2-} - Fe^{3+}(d)$ o valor encontrado por *Geller* é 126,6° e para as amostras aqui estudadas é 124,5° [18]. Percebemos que esse ângulo aumenta com o aumento da concentração do cobalto. Quando íons de ferro são substituídos por cobalto nos sítios (a) e (d) no YIG, os ângulos $Co^{3+}(a) - O^{2-} - Y^{3+}(c)$ e $Co^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+}(c)$ diminuem de 102,6° para 100,6° e de 124,3° para 123,6° respectivamente. De forma simultânea observamos uma variação das distâncias interiônicas com o aumento da concentração de Co (Tabela 6). Da mesma forma, quando os íons de ferro são substituídos por íons de cobalto nos sítios (d) as mudanças são observadas em outros ângulos $Co^{3+}(d) - O^{2-} - Y^{3+}(c)$. Nesse caso houve um aumento de 92,7° para 94,5°, enquanto a distância para $Y^{3+}(c) - O^{2-}$ decresce de 2,36 Å para 2,34 Å com o aumento da dopagem.

O valor do tamanho médio do cristalito (D) é mostrado na Tabela 7. Observamos um pequeno aumento no valor do tamanho do cristalito de 43,2 nm para 66,6 nm para para as amostras Co0,000 e Co0,015 e uma diminuição de 58,1 nm para 53,7 nm para Co0,025 e Co0,030, respectivamente. Isto pode ser atribuído à tensão interna da rede cristalina. A tensão de rede interna aparece devido à grande fração de átomos na superfície ligações não saturadas que são responsáveis por diferentes propriedades químicas e físicas incomuns. Além disso, pode estar relacionado ao aumento de defeitos e à distorção da rede causada pela substituição do Fe^{3+} por Co^{3+} no YIG, como observado nas alterações angulares mostrada na Tabela 6 [76].

Amostras	Co0,000	Co0,015	Co0,025	Co0,030
Tamanho do Cristalito (nm)	43,26	66,61	58,11	53,74
R_p	6,49	6,06	4,77	7,19
R_w	5,89	4,316	4,780	7,190
χ^2	1,22	1,25	1,12	1,22
Deformação ϵ (%)	0,040	0,026	0,030	0,032
Densidade ($\frac{g}{cm^3}$)	5,161	5,163	5,165	5,166

Tabela 7 – Principais parâmetros obtidos do refinamento Rietveld para todas as amostras. Tamanho do cristalito, parâmetros de ajuste (R_p , R_w , χ^2), deformação e densidade.

Existe também uma relação entre o tamanho médio do cristalito (D) e a deformação (ϵ). Podemos observar na Tabela 7 que, a deformação diminui de 0,040 até 0,026 comparando as amostras Co0,000 e Co0,015, e aumenta de 0,030 á 0,032 comparando as amostras Co0,025 e Co0,030. A Tabela 7 também mostra os parâmetros de ajuste do refinamento Rietveld e a densidade para todas as amostras. O valor de χ^2 é muito próximo de 1, isso indica a qualidade do ajuste. A densidade aumenta junto com a o aumento da concentração do Co. Por fim, com os resultados do refinamento Rietveld podemos sugerir que os íons de ferro podem ser substituídos por íons de cobalto nos sites tetraédricos e octaédricos na estrutura da granada de ítrio e ferro, como relatado por *Antonini e col.* em 1989 [77].

4.2 Caracterização magnética do YIG dopado com Zn, Ni e Co

Esta seção apresenta os resultados e discussões da caracterização magnética do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ para $A = Zn, Ni$ e Co , realizadas por magnetometria de amostra vibrante. As caracterizações magnéticas do composto para $A = Zn$ e Ni foram realizadas em outros trabalhos do nosso laboratório [2, 74]. Logo, para $A = Zn$ e Ni , são apresentados apenas os principais resultados e discussões desses trabalhos e para $A = Co$, é apresentado uma caracterização mais detalhada.

Como mostrado na Seção 2.2, os parâmetros H_c , M_r e M_s podem ser obtidos graficamente. Dependendo do sistema estudado, é necessário a aplicação de um campo relativamente alto para alcançar o valor da magnetização de saturação. Este é o caso das amostras apresentadas neste trabalho. Nesses casos podemos ajustar a curva por meio de aproximação de campo finito (Lei de Approach) [39, 78].

$$M = M_s \left(1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi H \quad (4.1)$$

Na equação 4.1, M_s é a magnetização de saturação. O termo χH representa o aumento na magnetização espontânea dos domínios, induzido pelo campo, ou magnetização forçada, onde χ sendo a susceptibilidade magnética adicional associada a momentos não acoplados magneticamente e à desordem. A e B são constantes. " A " normalmente é interpretada como sendo devido ao micro-estresse, com mesma unidade do campo H . " B " está associado anisotropia magnetocristalina [78]. Assim, com a equação 4.1 realizamos as curvas M x H no primeiro quadrante, na parte reversível, e obtemos a magnetização de saturação, M_s , a , b e χ .

As curvas de Histerese (M x H) do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ para $A = Zn$ e Ni medidas em 50 K e 300 K mostra laços bem estreitos, indicando a natureza ferromagnética mole do material.

As curvas de histerese medidas em 300 K apresentaram os valores de campo coercitivo 88,5 Oe, 86,0 Oe, 39,5 Oe e 65,0 Oe para Zn0, Zn1, Zn3 e Zn5, respectivamente. Os valores da coercividade aqui apresentados estão fortemente relacionados com o formato e tamanho das partículas e com o mecanismo de ancoragem (pinning) dos momentos magnéticos do material. As imagens de microscopia desses trabalhos [2, 74], mostraram que as partículas das amostras Zn0 e Zn1 são menos aglomeradas que as partículas das amostras Zn3 e Zn5, sendo esta a possível razão pela qual há uma diminuição da coercividade das amostras dopadas em 3 % e 5 %. Comparando os valores da coercividade das amostras Zn3 e Zn5, há um aumento que é atribuído ao incremento da concentração de íons não magnéticos de Zn^{2+} . Estes íons não magnéticos podem servir como centros de *pinning* e, assim dificultar a reversão do momento magnético aumentando o valor da coercividade.

A magnetização de saturação (M_s) para as amostras Zn0, Zn1, Zn3 e Zn5 medidas em 300 K são respectivamente, 26,51 emu/g, 26,97 emu/g, 25,87 emu/g e 24,95 emu/g. O aumento da magnetização de saturação para Zn0 e Zn1 foi atribuído à substituição de íons de Fe^{2+} por íons diamagnéticos de Zn^{2+} no sítio octaédrico, reduzindo o acoplamento antiferromagnético dos íons de Fe na sub-rede octaédrica aumentando assim o momento magnético total [79–81]. A Diminuição da magnetização de saturação entre Zn3 e Zn5 foi atribuída ao enfraquecimento do acoplamento entre duas sub-redes que ocorrem devido ao aumento do parâmetro de rede ao aumentar a dopagem [2].

As curvas de histerese das amostras de YIG dopados com Ni medidas em 300 K mostram que essas amostras atingem a magnetização de saturação (M_s) acima de 500 Oe. Há uma variação em M_s quando varia a concentração do Ni, indicando que o Fe é substituído por Ni na estrutura do YIG. Os valores de M_s para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5 em 300 K são respectivamente 25,81 emu/g, 26,37 emu/g, 26,07 emu/g e 24,19 emu/g. Os valores de M_s para Ni1 e Ni3 foram considerados contraditórios e foram atribuídos a possíveis vacâncias de oxigênio geradas pela presença de íons de níquel possivelmente divalentes. A interação de troca direta entre as vacâncias de oxigênio e os íons magnéticos nos sítios

tetraédricos (Fe^{3+} e Ni^{2+}) é forte. Isso anula de forma considerável os efeitos térmicos e contribui para um aumento local no momento magnético da sub-rede tetraédrica, levando ao aumento observado da M_s para Ni1 e Ni3. Resultados semelhantes foram observados por *Nazlan e col.* [16] em amostras de YIG dopadas com baixas concentrações de índio, obtidas pelo método sol-gel.

A diminuição da M_s entre Ni1 e Ni3 foi atribuída ao enfraquecimento da interação de troca média, que ocorre devido às distorções estruturais quando aumenta a concentração de Ni, pois o raio iônico do Ni^{2+} é maior que o do Fe^{2+} . Com o enfraquecimento da interação de troca média a energia térmica é capaz de desorientar os momentos com maior facilidade, portanto, ocorre a diminuição em M_s para a amostra Ni3.

Os valores de remanência (M_r) e coercividade (H_c) depende fortemente da concentração de Ni. O valores de M_r para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5, medidos em 300 K, são respectivamente 10,06 emu/g, 9,07 emu/g, 10,55 emu/g e 8,92 emu/g. Os valores de H_c , medidos em 300 K, são 55,72 Oe, 66,45 Oe, 66,31 Oe, 49,43 Oe para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5, respectivamente.

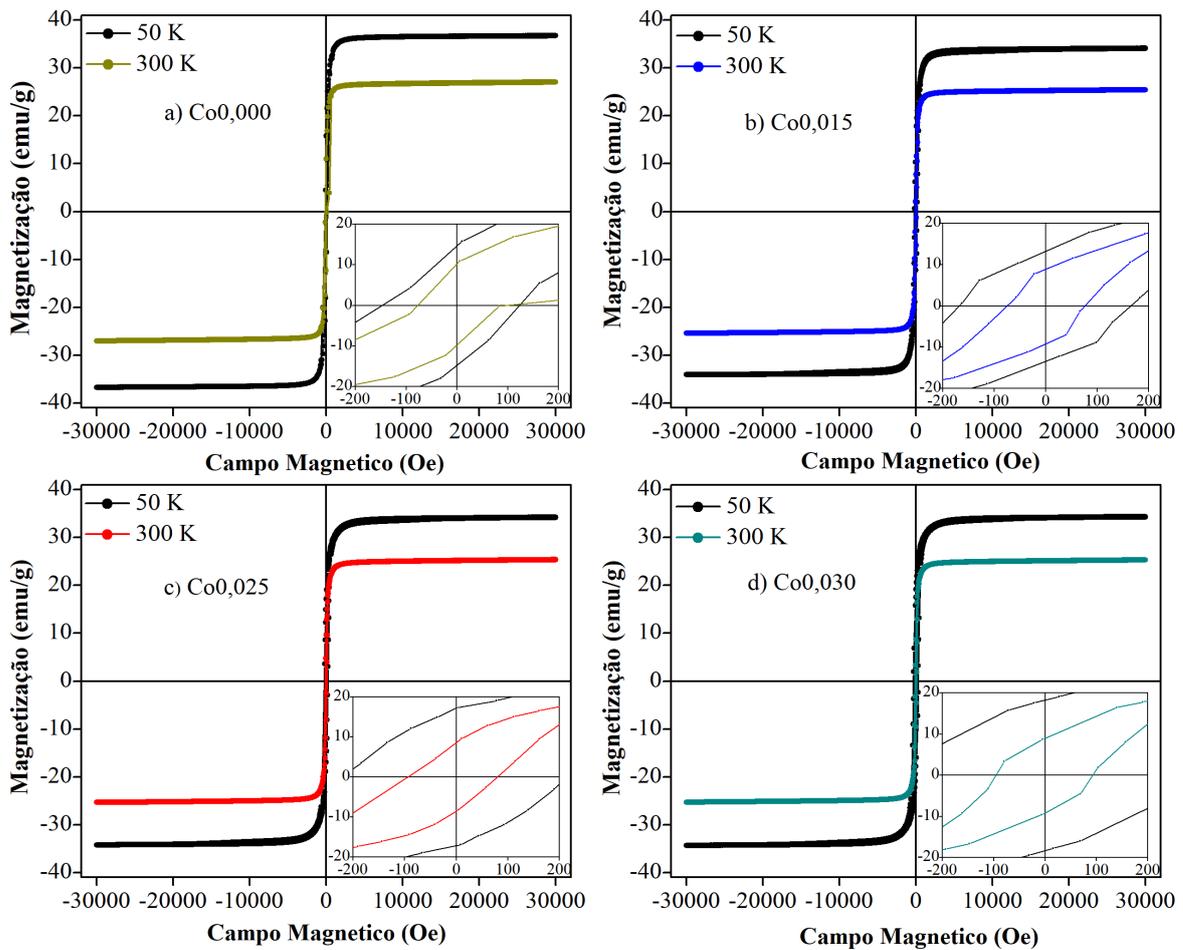


Figura 16 – Magnetização em função do campo magnético aplicado, medido em 50 e 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.

A Figura 16 apresenta as curvas de histerese medidas em 50 K e 300 K para YIG dopado com Co em diferentes concentrações, 0%, 1,5%, 2,5% e 3%. Podemos observar que a família de amostras do YIG dopado com Co apresenta laço histerese estreito e a magnetização de saturação é alcançada em baixos campos (abaixo de 500 Oe), demonstrando a natureza ferromagnética mole dos compostos. Além disso, podemos observar que independente da dopagem, há uma diminuição nos valores da magnetização de saturação, campo coercitivo e magnetização de remanência com o aumento da temperatura. Na Figura 17 podemos observar que o valor da magnetização de saturação diminui quando a concentração de Co aumenta, como já havia sido observado por Geller [82]. Os valores da magnetização de saturação e campo coercitivo medidos em 300 K são apresentados na Tabela 8. Podemos verificar que há um decaimento acentuado da magnetização de saturação de Co_{0,000} para Co_{0,015} e um decaimento leve de Co_{0,015} até Co_{0,030} (Tabela 8 e Figura 17). Esta diminuição é devido à substituição de íons de Fe^{3+} por Co^{3+} nos sítios octaédrico e tetraédrico, o que causa diminuição nas interações de supertroca na rede cristalina [66]. Além disso, essa substituição diminui o momento magnético total do YIG, pois cada ferro contribui com $5 \mu_B$ e cada cobalto com $3,7 \mu_B$ [82, 83].

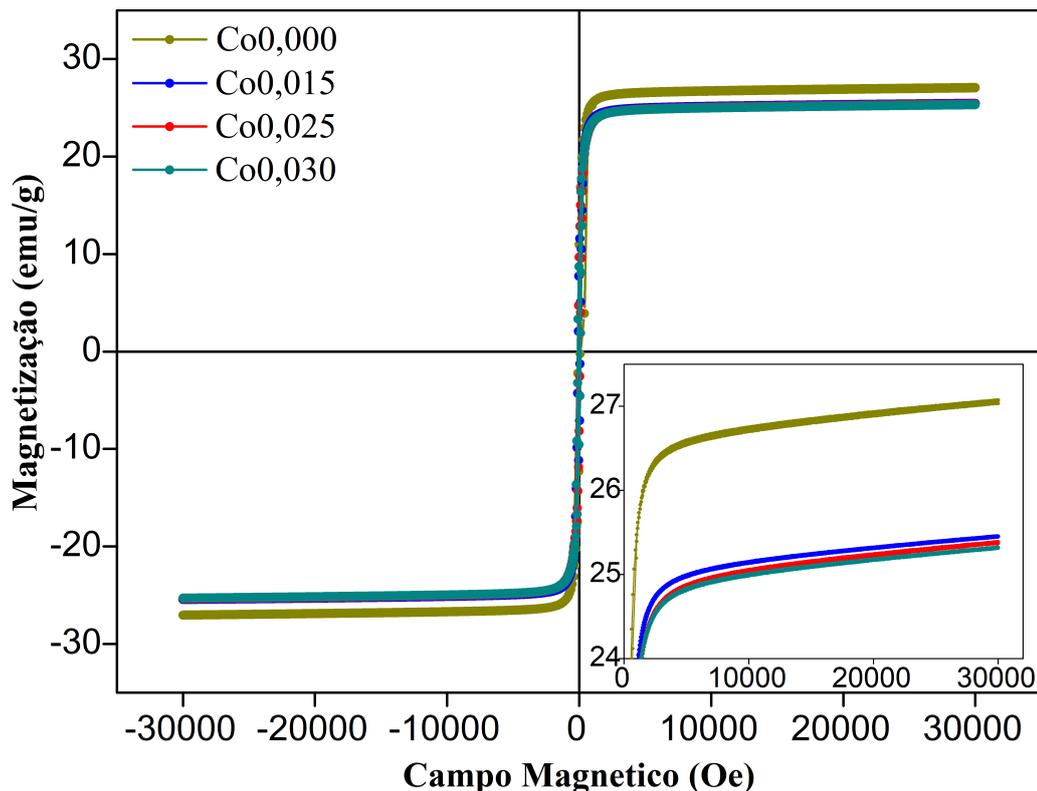


Figura 17 – Magnetização em função do campo magnético aplicado, medido 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.

Por outro lado, o valor do campo coercitivo (H_c) aumenta com o aumento da concentração de cobalto (Tabela 8). Inicialmente o valor de H_c diminui de 82,21 Oe para 75,68 Oe para as amostras Co_{0,000} e Co_{0,015}. Comparando os valores de H_c para as

amostras Co_{0,015} e Co_{0,030}, há um aumento de 75,68 Oe para 94,57 Oe. A coercividade é determinada pelo movimento das paredes de domínios magnéticos e está fortemente relacionado com a reversão do momento magnético. De acordo com a Tabela 7, os tamanhos médios das partículas estão abaixo do diâmetro crítico para a configuração de domínio único [84]. Assim a diminuição da coercividade entre Co_{0,000} e Co_{0,015} está diretamente relacionada com a proporcionalidade que há entre H_c e a magnetização de saturação (Figura 17). O aumento do valor da coercividade pode estar relacionado com o aumento da anisotropia magnetocristalina [77], devido a substituição dos íons Fe^{3+} por íons Co^{3+} na granada de ítrio e ferro, apoiada pela medida de DRX. Além disso, com o aumento da dopagem, centros de pinning para os momentos magnéticos devem cooperar com o aumento da coercividade.

Amostras	Co _{0,000}	Co _{0,015}	Co _{0,025}	Co _{0,030}
Magnetização de saturação(emu/g)	26,63	25,10	24,99	4,92
Campo coercitivo (Oe)	82,21	75,68	87,32	94,57

Tabela 8 – Magnetização de saturação e campo coercitivo, medidos em 300 K, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.

4.3 Magnetização de saturação em função da temperatura

A presente seção apresenta os principais resultados e discussões deste trabalho: o comportamento da magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura (T) para o YIG dopado com Zn, Ni e Co, em diferentes concentrações. Foram obtidos os valores da magnetização de saturação para cada curva de histerese medidas em diferentes temperaturas, entre 50 K e 300 K (variando em 20 K). Consequentemente foi investigado como se dá o comportamento de M_s x T para o composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ ($A = Zn, Ni$ e Co), ajustando os resultados experimentais com a lei de Bloch estendida, proposta por *Kobler e col.* [8], Equação 2.29:

$$M(T) = M_0(1 - T^c).$$

O valor da temperatura de Curie (T_c) para o YIG puro é 559 K [46], não variando muito para o YIG dopado [19,85–87]. A temperatura máxima que realizamos as medidas (300 K) corresponde a aproximadamente 54% de T_c . Não foi possível realizar medidas em temperaturas abaixo de 50 K. No entanto, isto não deve ser considerado um problema, pois a lei de Bloch estendida, proposta por *Kobler e col.*, é válida de 0 K até 85% de (T_c) e nossas medidas se encontram neste intervalo de temperatura.

A Figura 18 apresenta a magnetização de saturação em função da temperatura do YIG dopado com Zn em diferentes concentrações. A amostra não dopada (Figura 18a)

apresenta comportamento ferromagnético como relatado em outros trabalhos [36,66]. Para variação de temperatura de 50 K à 300 K, a magnetização de saturação varia entre 37 emu/g e 25 emu/g, resultados próximos ao encontrado por *Ramon* para o YIG dopado com Zn sinterizado em 1000 K [2, 68].

A fim de verificar a lei de Bloch estendida (Equação 2.29), foi realizado um ajuste em toda faixa de temperatura (de 50 a 300 K) nomeada de ΔT_0 . De acordo com a Figura 18 o ajuste não é satisfatório em temperaturas abaixo de 110 K, pois a curva de ajuste laranja não corresponde com os dados experimentais. Para cada concentração de dopagem ($x = 0, 0,01, 0,025, 0,030$) valores do expoente da Equação 2.29 são respectivamente $\epsilon_0 = 2,03, 2,00, 1,88$ e $1,91$. Os valores oscilam próximo de 2, um dos valores da Tabela 1, proposta por *Kobler e col.* Este valor corresponde aos materiais com interação de troca isotrópica, em 3 dimensões e número de spin semi-inteiro [8, 32]. Por outro lado, seria inaceitável a discrepância do ajuste para temperaturas abaixo de 110 K, em todas as amostras os dados experimentais não condizem com a curva de ajuste.

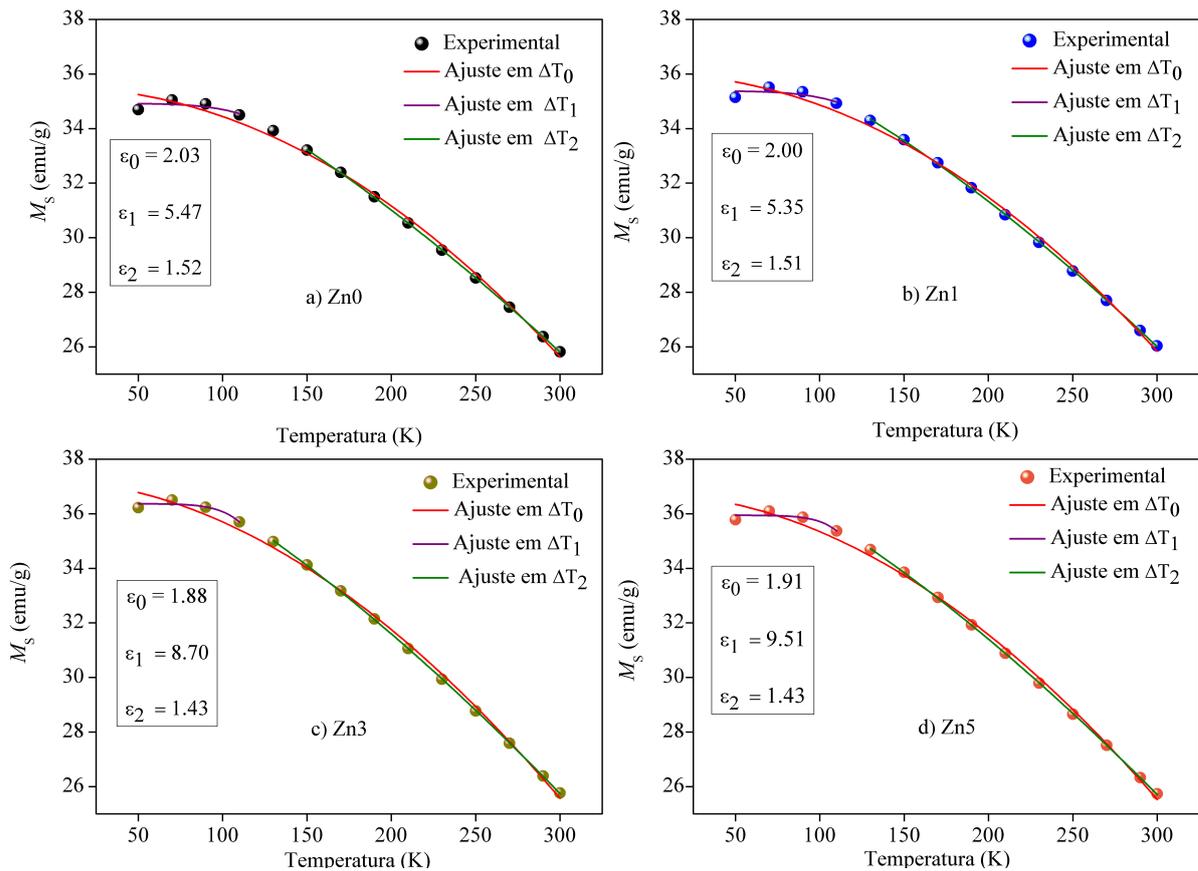


Figura 18 – Magnetização de saturação em função da temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ para $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 0 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K).

Uma forma de representar a discrepância é utilizando parâmetros numéricos que

mostram quão aceitáveis são os ajustes. Entre os testes, o parâmetro mais utilizado para comprovar correspondências de um dado modelo com dados experimentais é o valor de R^2 [88, 89]. Onde R^2 é dado por

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - E_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}. \quad (4.2)$$

Na Equação 4.2, O_i é o valor observado experimentalmente, E_i é o valor esperado pelo ajuste, \bar{O} é a média dos valores experimentais, n é o número de pontos experimentais e i representa um ponto específico. Os valor de R^2 varia entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1, for esse valor, melhor é a correspondência entre os dados experimentais e o ajuste.

Amostras	$R^2(\Delta T_0)$	$R^2(\Delta T_1)$	$R^2(\Delta T_2)$
Zn0	0,9943	0,1312	0,9999
Zn1	0,9943	0,4982	0,9998
Zn3	0,9957	0,6361	0,9999
Zn5	0,9951	0,4289	0,9999

Tabela 9 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.

Os valores de R^2 , para cada ajuste, foram relatados na Tabela 9. Os valores para ΔT_0 , relatados na segunda coluna da Tabela 9, são aparentemente aceitáveis, principalmente para maiores concentrações de Zn, pois R^2 assume valores mais próximos de 1 a medida que a concentração aumenta. Entretanto, podemos destacar que o valor de R^2 em cada faixa de temperatura é apresentado como resultado global, escondendo problemas locais de correspondência entre o ajuste e os dados experimentais. Observando apenas os valores da segunda coluna da Tabela 9 poderíamos aceitar, em certas situações, que o modelo corresponde aos dados experimentais. Porém, na Figura 18 observa-se que há uma não correspondência entre o modelo proposto por *Kobler* e os dados experimentais em temperaturas abaixo de 110 K.

Essas discrepâncias podem ser originadas por mudanças na orientação espontânea, ou no spin predominante ou na geometria característica, durante a medição em baixas temperaturas [32,33]. Pois o YIG apresenta desordem estrutural com a adição da dopagem [36], gerando um rearranjo atômico em baixa temperatura, como relatado na seção 4.1.

Para sistemas que apresentam diferentes comportamento em diferentes faixas de temperatura, *Kobler e col* propõe o ajuste por regiões que caracterizam cada situação física [32]. Como a discrepância entre o modelo e os dados experimentais é maior para temperatura abaixo de 110 K, fizemos os ajustes para duas faixas de temperaturas, entre 50 K e 110 K (ΔT_1) e entre 130 K e 300 K (ΔT_2), relatados na Figura 18.

Para ΔT_1 , os valores do expoente gerados do ajuste com a Equação 2.29 são respectivamente $\epsilon_1 = 5,47, 5,35, 8,70$ e $9,50$ para Zn0, Zn1, Zn3 e Zn5. Esses valores divergem bastante dos valores esperados, relatados na Tabela 1 [8, 32]. Além disso, na segunda coluna da Tabela 9, podemos verificar que R^2 assume valores mais próximos de 0 do que de 1, denunciando a discrepância entre o ajuste utilizando a lei de Bloch estendida, e os dados experimentais. Certamente é nesta região de temperatura que ocorre uma mudança estrutural devido à baixa temperatura, e que pode mudar significativamente a dependência da magnetização de saturação com a temperatura [36]. Medidas em temperaturas abaixo de 50 K seriam importantes para confirmar essa hipótese.

Para a outra faixa de temperatura ΔT_2 , entre 130 K e 300 K, a Figura 18 e a terceira coluna da Tabela 9 mostram uma aparente correspondência entre o ajuste e os dados experimentais. Para essa faixa de temperatura os valores do expoente da Equação 2.29, usada para o ajuste, são $\epsilon_2 = 1,52, 1,51, 1,43$ e $1,43$ à medida que a concentração aumenta. Para as amostras Zn0 e Zn1, podemos verificar uma boa correspondência entre o ajuste e os dados experimentais, tanto na Figura 18 como na Tabela 1. O valor do expoente da lei de Bloch para essas amostras é $\frac{3}{2}$, que é um dos valores da Tabela 1. Esse valor representa materiais com interações de troca em 3 dimensões, anisotrópica e número de spin semi inteiro [8, 32, 33]. Por outro lado, para as amostras Zn3 e Zn5 o valor do expoente diminui para 1,43, certamente devido ao aumento da dopagem do material [36].

Resumindo os resultados para as amostras de YIG dopado com Zn, observamos na Figura 18 que para faixa de temperatura ΔT_0 não há correspondência entre os dados experimentais e a curva de ajuste realizada utilizando a lei de Bloch estendida. Para ΔT_1 entre 50 K e 110 K o valor do expoente é $\epsilon_1 = 5,47, 5,35, 8,70, 9,51$ para Zn0, Zn1, Zn3, Zn5, respectivamente. Estes valores resultantes da lei de Bloch estendida não correspondem com os valores esperados, relatados na Tabela 1 [8, 32]. Como mostrado na seção 4.1, as amostras de YIG dopada com Zn apresentam desordem atômica [36]. As discrepâncias dos ajustes da Figura 18 podem estar associadas a uma situação física diferente daquela descrita pela equação de Kobler (lei de Bloch estendida para ferromagnetos homogêneos de Heisenberg). O aumento da desordem com a concentração de dopantes também aumenta a proporção de átomos com um Hamiltoniano magnético diferente do tipo de Heisenberg, gerando alteração na interação entre os spins.

A segunda família de amostras a ser analisada foi o YIG dopado com Ni em diferentes concentrações como relatado na Tabela 3. A Figura 19 mostra as curvas de magnetização de saturação em função da temperatura ajustada para diferentes faixas de temperatura ΔT_0 (de 50 à 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300K).

Podemos observar na Figura 19 que os ajustes realizados, utilizando a Equação 2.29, para a faixa de temperatura ΔT_0 (de 50 K a 300 K), não correspondem aos dados

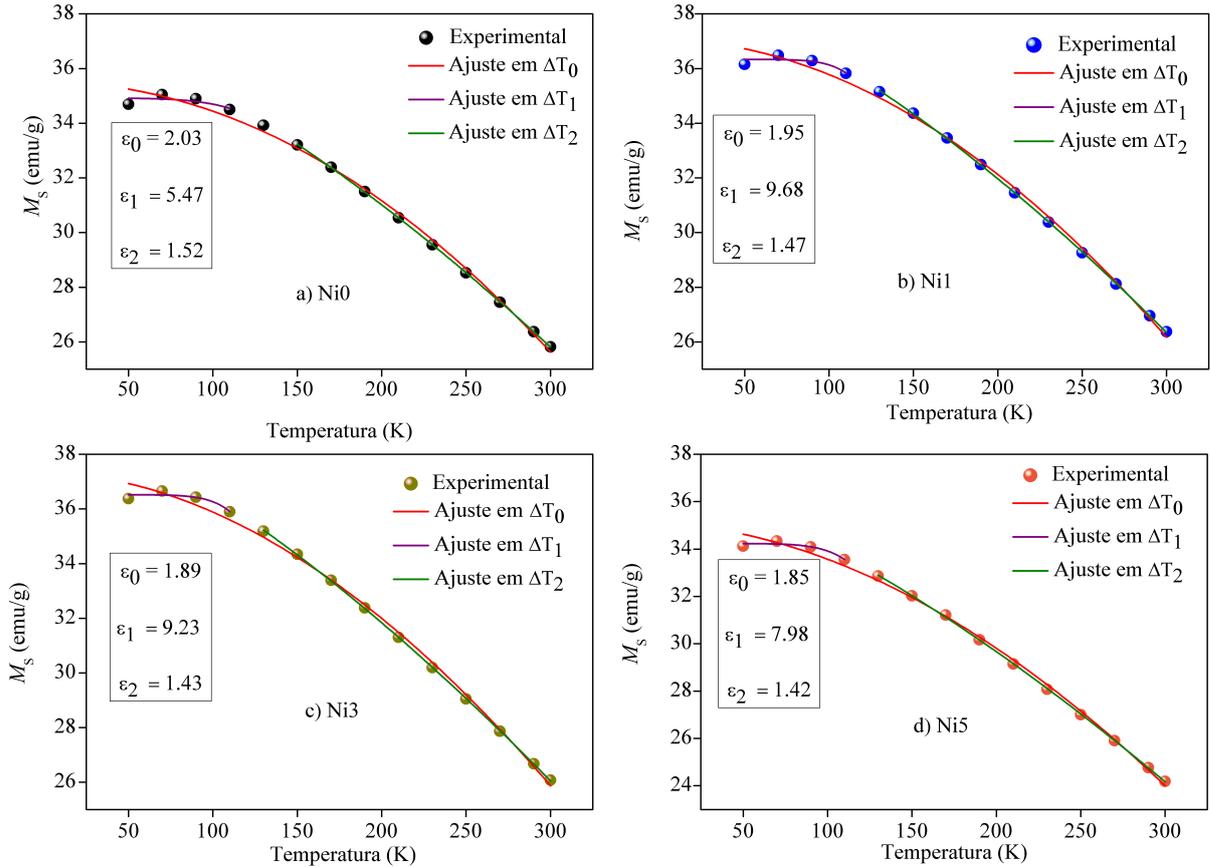


Figura 19 – Magnetização de saturação em função da temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ para $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K).

obtidos experimentalmente em nenhuma concentração de Ni. Há um desvio entre o ajuste e os dados para temperatura abaixo de 110 K. De acordo com os ajustes, os valores dos expoentes da lei de Bloch estendida (Equação 2.29) são decrescentes em relação à concentração de dopagem: $\epsilon_0 = 2,03, 1,95, 1,89$ e $1,85$, para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5, respectivamente. Os valores para ϵ_0 são próximos de 2, um dos valores propostos por Kobler, relatado na Tabela 1, proposta por *Kobler e col.* [8,32]. Este valor de ϵ_0 corresponde a materiais com interação de troca isotrópicas, em 3 dimensões e com número de spin semi inteiro.

A Tabela 10 apresenta os valores do parâmetro R^2 , para avaliação da qualidade do ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch estendida, para a família de amostras do YIG dopado com Ni , em diferentes faixas de temperaturas ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K). Para a faixa de temperatura ΔT_0 o parâmetro de ajuste R^2 apresenta valores próximos de 1, mostrando uma boa correspondência entre o ajuste utilizando a lei de Bloch estendida, e os dados experimentais, em ΔT_0 . No entanto, assim como para a família do YIG dopado com Zn, percebemos uma discrepância local em baixas temperaturas.

Amostras	$R^2(\Delta T_0)$	$R^2(\Delta T_1)$	$R^2(\Delta T_2)$
Ni0	0,9943	0,1312	0,9999
Ni1	0,9949	0,2702	0,9999
Ni3	0,9954	0,5774	0,9999
Ni5	0,9960	0,7388	0,9998

Tabela 10 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura, do composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.

Os ajustes na faixa de temperatura nomeada ΔT_1 (entre 50 K e 110 K), mostrados na Figura 19, apresentam valores de expoente da lei de Bloch estendida (Equação 2.29) $\epsilon_1 = 5,47, 9,68, 9,23$ e $7,98$ para Ni0, Ni1, Ni3, Ni5, respectivamente. Os valores de ϵ_1 para essa faixa de temperatura não correspondem aos valores que foram propostos por Kobler, relatados Tabela 2.29 [8, 32]. Além disso, os valores de R^2 para ΔT_1 , relatados na terceira coluna da Tabela 10, mostram que o ajuste não correspondem com os dados experimentais, pois são relativamente próximos de 0. Certamente estes valores de ϵ_1 se devem à desordem estrutural apresentada por estas amostras na faixa de temperatura ΔT_1 . A lei de Bloch estendida proposta por *Kobler e col.* [8, 32, 33] é válida para sistemas com Hamiltoniano do tipo de Heisenberg típico de materiais ferromagnéticos convencionais homogêneos. As desordem atômicas nas amostras de YIG dopado com *Zn* e *Ni* acrescentam contribuições, energéticas alterando o formato do Hamiltoniano magnético e conseqüentemente muda o perfil da dependência da magnetização de saturação em relação à temperatura.

Ajustes na faixa de temperatura ΔT_2 , relatados na Figura 19, novamente apresentam valores de expoentes decrescente com relação à concentração de dopagem: $\epsilon_2 = 1,52, 1,47, 1,43, 1,42$, para Ni0, Ni1, Ni3 e Ni5, respectivamente. Os valores de R^2 , relatados na quarta coluna da Tabela 10, mostram um ajuste satisfatório para δT_2 . Para a amostra pura, podemos concordar que a Lei de Bloch estendida ainda é válida nesta faixa de temperatura. Ao inserir a dopagem de Ni, podemos verificar mudanças no valor do expoente, esses valores variam próximos de $\frac{3}{2}$, um dos valores sugerido por Kobler, relatado na Tabela 1 [8, 32]. Este valor corresponde a materiais com interação de troca anisotrópicas, em três dimensões e número de spin semi inteiro.

O YIG dopado com Co em diferentes concentrações, como relatado na Tabela 3, é a última família de amostras analisada utilizando a Lei de Bloch estendida para fazer os ajustes em diferentes faixas de temperaturas ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K à 110 K), ΔT_2 (de 130 K a 300 K), Figura 20. A caracterização estrutural na seção 4.1 mostrou uma única fase cristalina [66]. Em geral as amostras de YIG dopada com Co apresentam comportamento semelhante ao das amostras de YIG dopada com Ni. O ajuste em toda

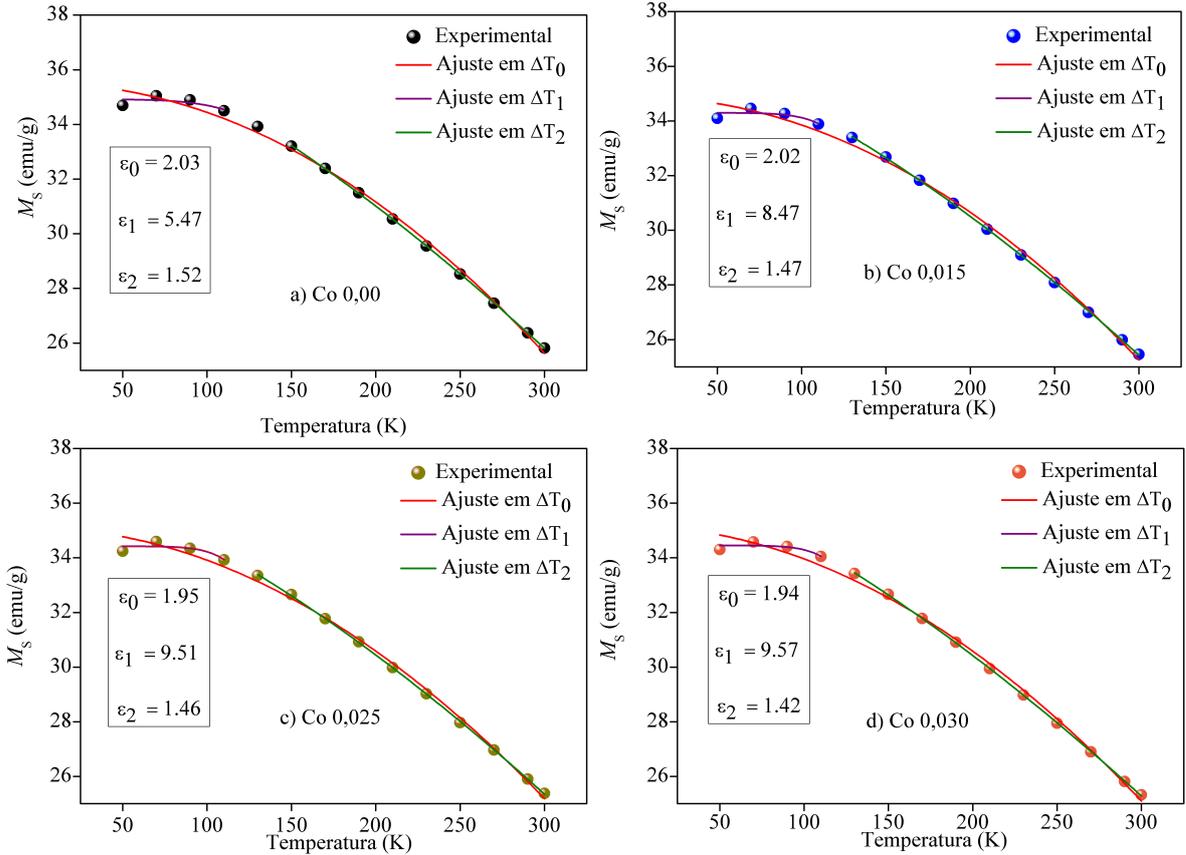


Figura 20 – Magnetização de saturação em função da temperatura do do composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ para $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$. Ajuste feito com a lei de Bloch estendida (Equação 2.29) para diferentes faixas de temperatura: ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_2 (de 110 K a 300 K)

a faixa de temperatura ΔT_0 não é bem sucedido em baixa temperatura. Os valores dos expoentes diminuem a medida que a concentração de Co aumenta: $\epsilon_0 = 2,03, 2,02, 1,95$ e $1,94$. Os valores estão próximos de 2, um dos valores sugerido por *Kobler*, relatado na Tabela 1 [8,32]. Esse valor corresponde a materiais com interação de troca isotrópica, em 3 dimensões, e número de spin semi inteiro. No entanto, podemos observar na Figura 20 que, os ajustes não corresponde aos dados obtidos experimentalmente em temperaturas abaixo de 110 K. A variação dos valores de ϵ_0 não é significativa devido à baixas variação da concentração de dopante.

Os ajustes feitos em ΔT_1 apresentam valores de expoente crescente com o aumento da concentração: $\epsilon_1 = 5,47, 8,47, 9,51$ e $9,57$. Esses valores não correspondem aos valores propostos por *Kobler* [8,32]. Além disso, de acordo com os valores do parâmetro de ajuste R^2 , relatados na terceira coluna da Tabela 11, os ajustes não condizem com os valores obtidos experimentalmente.

Para ΔT_2 os ajustes apresentam valores de expoentes $\epsilon_2 = 1,52, 1,47, 1,46$ e $1,42$ para $Co_{0,000}, Co_{0,015}, Co_{0,025}$ e $Co_{0,030}$, respectivamente. Esses valores são próximo de

$\frac{3}{2}$, um dos valores proposto por *Kobler* [8,32]. No entanto percebemos que, com o aumento da concentração de Co, o valor do expoente ϵ_2 distancia de $\frac{3}{2}$. A quarta coluna da Tabela 11 apresenta valores do parâmetro de ajuste R^2 para a faixa de temperatura ΔT_2 . Os valores de R^2 são próximos de 1, mostrando uma boa correspondência entre o ajuste e os dados obtidos experimentalmente.

Amostras	$R^2(\Delta T_0)$	$R^2(\Delta T_1)$	$R^2(\Delta T_2)$
Co0,000	0,9943	0,1312	0,9999
Co0,015	0,9941	0,1198	0,9998
Co0,025	0,9948	0,1610	0,9998
Co0,030	0,9946	0,1886	0,9999

Tabela 11 – Parâmetro R^2 para a avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch para diferentes intervalos de temperatura em amostras YIG dopadas com Co.

De forma geral, para a faixa de temperatura ΔT_0 , todas as amostras aqui estudadas apresentam valor de expoente ϵ_0 próximo de 2. Este é um dos valores propostos por *Kobler* [8,32], que representa materiais com interação de troca isotrópica, em 3 dimensões e com número de spin semi inteiro. Além disso, a segunda coluna das Tabelas 9, 10 e 11 apresentam valores bastante próximos de 1 para o parâmetro de ajuste R^2 , indicando uma boa relação entre os ajustes realizados, utilizando a lei de Bloch estendida e os dados obtidos experimentalmente. Entretanto, o parâmetro R^2 representa a qualidade do ajuste de forma global, escondendo a falha local do ajuste, apresentada em temperaturas abaixo de 110 K, mostrada nas Figuras 18, 19 e 20. Sendo assim, os ajustes realizados utilizando a lei de Bloch estendida, na faixa de temperatura ΔT_0 , não correspondem ao comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ com $A = Zn, Ni$ e Co .

Para a faixa de temperatura ΔT_1 , os ajustes realizados utilizando a lei de Bloch estendida, apresentaram valores de expoente ϵ_1 que variam entre 5,35 e 9,68. Nenhum dos valores de expoente nesta faixa de temperatura correspondem com os valores propostos por *Kobler* [8,32]. Além disso, os valores do parâmetro de ajuste R^2 nesta faixa de temperatura, mostrado na terceira coluna das Tabelas 9, 10 e 11, são próximos de 0, denunciando a não correspondência entre o ajuste e os dados obtidos experimentalmente. Nas Figuras 18, 19 e 20 também é possível observar que os ajustes realizados utilizando a lei de Bloch, nesta faixa de temperatura, não correspondem ao comportamento de $M_s \times T$ do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ ($A = Zn, Ni$ e Co), medido experimentalmente.

Os ajustes realizados utilizando a lei de Bloch estendida, na faixa de temperatura ΔT_2 , apresentaram valores de expoente ϵ_2 próximos de $\frac{3}{2}$, um dos valores proposto por

Kobler [8, 32]. Este valor corresponde a materiais com interação de troca anisotrópica, em 3 dimensões e número de spin semi inteiro. Na quarta coluna das Tabelas 9, 10 e 11, o parâmetro de ajuste R^2 apresenta valores muito próximo de 1, indicando uma boa correspondência entre o ajuste e os dados obtidos experimentalmente. Nas Figuras 18, 19 e 20, podemos observar que não há grandes discrepâncias locais para o ajuste nesta faixa de temperatura, como acontece com ΔT_0 . Sendo assim, podemos considerar que nesta faixa de temperatura, o composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ ($A = Zn, Ni$ e Co) obedece a lei de Bloch estendida. Entretanto com o aumento da concentração de dopagem (x) há uma diminuição do valor do expoente ϵ_2 , diferindo um pouco do valor proposto $\epsilon = \frac{3}{2}$.

Podemos verificar que, para o composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ com $A = Zn, Ni$ e Co , a lei de Bloch estendida proposta por *Kobler* [8, 32, 33], apresenta valores de expoentes diferente dos valores propostos. No entanto, poderíamos esperar que novas contribuições no Hamiltoniano possam gerar valores de expoentes bem definidos que dependam diretamente do material dopante (A) e da sua concentração x .

Os resultados aqui apresentados sugerem que é necessária outra proposta para a lei de Bloch, incluindo impurezas, desordem atômicas e outros efeitos [90]. Além da lei de Bloch estendida proposta por *Kobler*, existem outras tentativas considerando mais de um termo na serie de potencia [28, 31, 61]. Para verificar se o comportamento da magnetização de saturação com a temperatura do composto $Y_3(Fe_{1-x}A_x)_5O_{12}$ ($A = Zn; Ni; Co$) depende de mais de um termo, foi realizado um novo ajuste com os mesmos dados obtidos experimentalmente. O novo ajuste foi feito utilizando a Equação 2.28, proposta por Cojocarú [61]

$$\frac{M(T)}{M_s(0)} = 1 - AT^{\frac{3}{2}} + CT.$$

Amostras	R^2	Amostras	R^2	Amostras	R^2
Zn0	0,9901	Ni0	0,9901	Co0,000	0,9901
Zn1	0,9900	Ni1	0,9907	Co0,015	0,9943
Zn3	0,9919	Ni3	0,9915	Co0,025	0,9947
Zn5	0,9911	Ni5	0,9928	Co0,030	0,9899

Tabela 12 – Parâmetro R^2 para avaliação da qualidade de ajuste dos dados experimentais com a lei de Bloch proposta por Cojocarú para amostras de YIG dopadas com Zn, Ni e Co.

A Figura 21 apresenta o ajuste dos dados experimentais do $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ ($x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$), realizado utilizando a equação 2.28. A segunda coluna da Tabela 12 apresenta os valores do parâmetro de ajuste R^2 para esta família de amostra. Considerando apenas os valores de R^2 para estas amostras, poderíamos aceitar que há uma

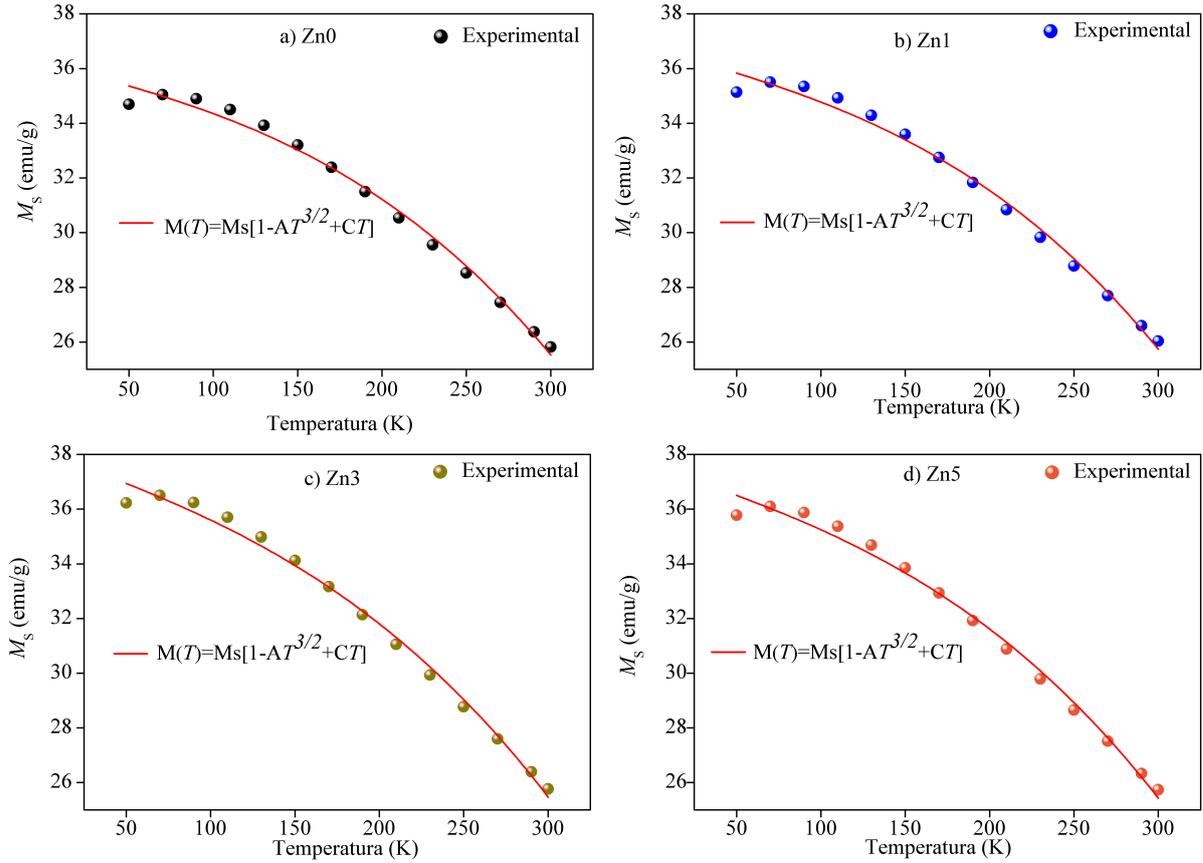


Figura 21 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.

boa correspondência entre o ajuste, utilizando a Equação 2.28, e os dados obtidos experimentalmente, pois R^2 apresenta valores próximos de 1. Entretanto a Figura 21 mostra que existe uma discrepância relativamente alta entre o ajuste e os dados experimentais em certas partes do ajuste. Voltando ao mesmo problema apresentado para o ajuste feito utilizando a extensão da lei de Bloch proposta por *Kobler* na faixa de temperatura ΔT_0 . Comparando a Figura 18 e os valores da Tabela 9 com a Figura 21 e os valores da Tabela 12, percebemos que o ajuste utilizando a lei de Bloch estendida proposta por *Kobler* na faixa de temperatura ΔT_0 apresenta uma melhor correspondência com os dados experimentais para esta família de amostra.

Os ajustes realizados utilizando a Equação 2.28, proposta por Cojocarú, para as famílias de amostras do YIG dopado com *Ni* e *Co* foram mostrados nas Figuras 22 e 23, respectivamente. A Tabela 12 também mostra os valores do parâmetro de ajuste R^2 para esta família de amostra. Podemos observar nessas figuras e tabela que, o ajuste com a Equação 2.28, realizado para a família de amostra do YIG dopado com *Ni* e *Co*, em geral, apresentam resultados parecidos com o YIG dopado com *Zn*. Os valores do parâmetro R^2 são todos próximos de 1, indicando uma boa qualidade no ajuste, porém as Figuras 22 e 23

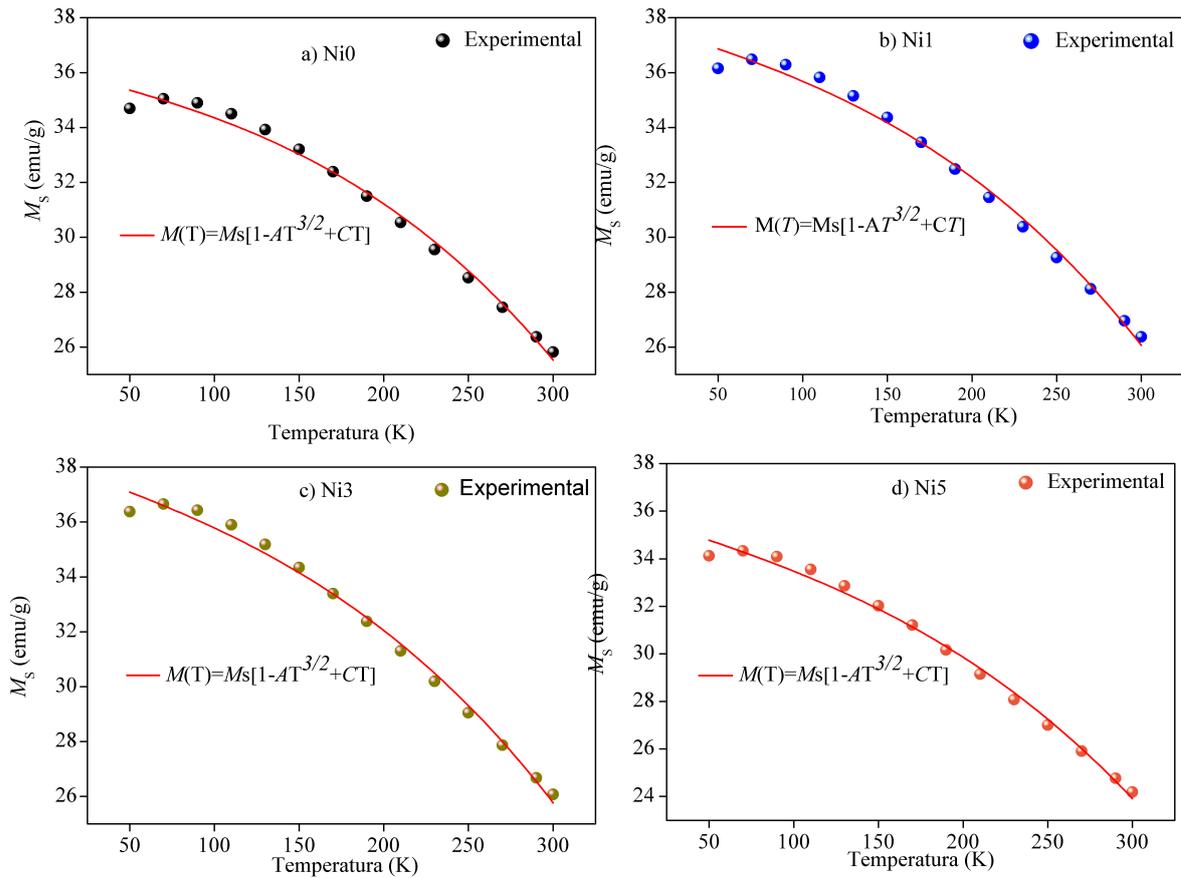


Figura 22 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Ni_x)_5O_{12}$ com $x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05$.

mostram a discrepância local entre os dados experimentais e os ajustes. Podemos observar que os valores de R^2 relatados nas Tabelas 10 e 11 são mais próximos de 1 comparando com os valores Tabela 12, isso mostra que há uma melhor correspondência entre os ajustes realizados utilizando a proposta de *Kobler* em relação aos ajustes realizados utilizando a proposta de *Cojocarú*.

Podemos observar nas Figuras 21, 22 e 23 que, a maior discrepância entre os dados obtidos experimentalmente e os ajuste utilizando a Equação 2.28 ocorre em baixas temperaturas. Isso se deve as contrações que os materiais sofrem ao diminuir a temperatura para realizar as medições magnéticas, dando origem a mudanças locais na interação de troca, onde há maior concentração de vacâncias de oxigênio e íons dopantes. Podemos destacar que a proposta de *Cojocarú* tem maior validade para nanopartículas muito pequenas sem adição de dopagem [61].

Podemos observar na Tabela 12 e na Figura 22c que, algumas amostras, como Zn5, apresenta uma melhor correspondência entre os dados obtidos experimentalmente e o ajuste realizado utilizando a equação 2.28. Mesmo assim, a discrepância é significativa

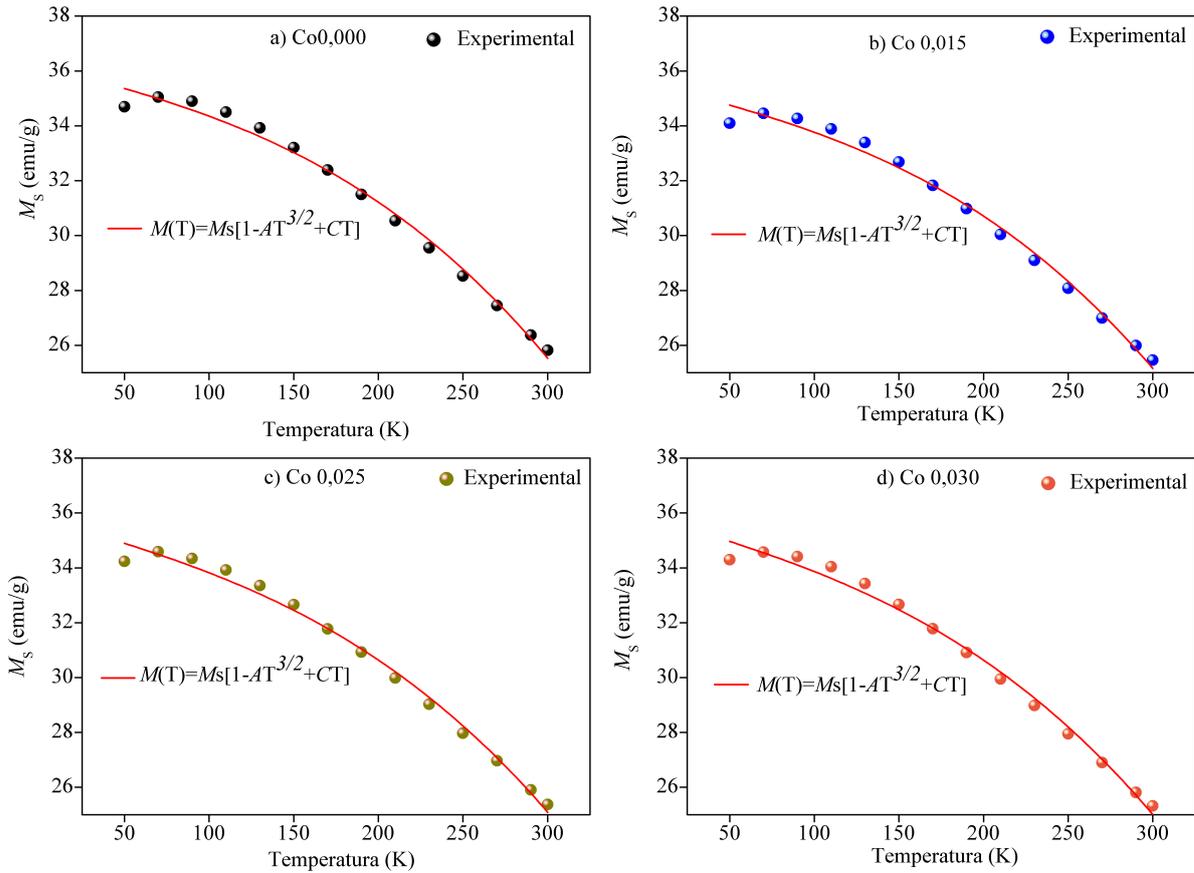


Figura 23 – Ajustes de acordo com a equação de Cojocarú (2.28) para o estudo da dependência da magnetização de saturação com temperatura para o composto $Y_3(Fe_{1-x}Co_x)_5O_{12}$ com $x = 0,000; 0,015; 0,025; 0,030$.

em baixas temperaturas. Isso mostra que a proposta feita por *Cojocarú*, assim como a proposta feita por *Kobler*, não representa de forma eficiente o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura para a granada de ítrio e ferro dopada com zinco, níquel e cobalto. Como mostrado na Seção 4.1, composto apresenta desordem estrutural e vacâncias de oxigênio, isso gera um hamiltoniano com interações de troca com formato complexo. Levando a uma dependência para $M_s \times T$ diferente da lei de Bloch estendida proposta por Kobler [8] e da proposta feita por Cojocarú, Equação 2.28 [61].

5 CONCLUSÃO

Nesta dissertação, foi apresentada a síntese de nanopartículas de YIG dopado com Zn, Ni e Co em diferentes concentrações. Este resultado ainda é pouco relatado na literatura.

A análise estrutural do YIG dopado com Zn ($Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$) em diferentes concentrações ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$), mostrou a formação de uma fase cristalográfica cúbica, pertencente à granada de ítrio e ferro, além de um aumento do parâmetro de rede ao incrementar íons Zn^{2+} . Para esta família de amostras, os estudos das propriedades magnéticas, realizados em 300 K, mostraram um aumento em M_s para a amostra dopada 1% (Zn1), e diminuições para maiores concentrações de Zn^{2+} . As variações de H_c foram associadas ao formato das partículas e aos mecanismos de ancoragem dos momentos em parede de domínio.

Para a família de amostra de YIG dopado com Ni, a caracterização estrutural apresentou fase secundária de hematita para amostra dopada 5% (Ni5) e uma fase única correspondente à estrutura da granada para as demais amostras. Foi mostrado também um aumento no parâmetro de rede com a adição do Ni na estrutura, isso foi relacionado com os raios iônicos do Fe^{3+} e Ni^{2+} . Os estudos das propriedades magnéticas, realizados em 300 K, mostraram que os valores da M_s , H_c e M_r estão diretamente relacionados com a concentração de dopagem.

A caracterização estrutural da família de YIG dopado com Co também apresentou uma única fase cristalográfica para todas as concentrações de Co. O parâmetro de rede, contrário das demais famílias de amostras, diminuiu com o aumento da dopagem, evidenciando a substituição de Fe^{3+} por Co^{3+} . A caracterização magnética deste composto mostrou que a M_s diminui com o aumento da dopagem, da amostra pura para a amostra dopada 1,5 % ocorre um decaimento acentuado e para as demais concentrações um decaimento menor. A variação no valor da H_c foi relacionado com o movimento das paredes magnéticas.

Finalmente, foi realizado estudo do comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura para essas famílias de amostras ($Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$ com Zn, Ni e Co). Os resultados de $M_s \times T$ foram ajustadas utilizando duas propostas conhecidas, a de Kobler e a de Cojocarú.

Os dados experimentais para a magnetização de saturação em função da temperatura do YIG dopado com Zn, Ni e Co não concordam à lei de Bloch estendida proposta por Kobler e col., principalmente em baixas temperaturas. A expressão proposta por Cojocarú contendo dois termos na série de potência com um deles sendo linear, também não

concorda com os dados experimentais em baixas temperaturas.

As discrepâncias entre os resultados experimentais e as propostas teóricas estão associadas à desordem atômica das amostras, devido a dopagem. É possível que o Hamiltoniano magnético para YIG dopado com Zn, Ni e Co seja descrito por uma contribuição bastante complexa.

6 PERSPECTIVA

O principal objetivo deste trabalho é a investigação do comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura para materiais que apresentam algumas propriedades específicas. Foi mostrado que existem famílias de materiais que não tem este comportamento bem explicado pelas propostas conhecidas até o momento. O avanço é claro, mas precisamos entender alguns aspectos, por isso propomos:

1. Investigação do comportamento da magnetização de saturação para outras famílias de amostras com propriedades estruturais e magnéticas semelhantes as apresentadas nas amostras deste trabalho. Isso irá aumentar o grupo de amostras que não tem seu comportamento para $M_s \times T$ bem descrito.
2. Formulação de uma lei empírica que corresponda aos dados experimentais.
 - a) Investigação do significado físico dos parâmetros envolvidos nesta lei.
3. Estudar como as propriedades específicas desses materiais (desordem atômicas, por exemplo) podem modificar o Hamiltoniano magnético dessas amostras.
 - a) Formulação de uma lei teórica baseada no novo hamiltoniano, que deve concordar com a lei empírica sugerida no Item 2.

REFERÊNCIAS

- 1 SUN, Y.; WU, M. Chapter six - yttrium iron garnet nano films: Epitaxial growth, spin-pumping efficiency, and pt-capping-caused damping. In: WU, M.; HOFFMANN, A. (Ed.). *Recent Advances in Magnetic Insulators From Spintronics to Microwave Applications*. Academic Press, 2013, (Solid State Physics, v. 64). p. 157 – 191. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978012408130700006X>>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 16 e 17.
- 2 GARCIA, R. R. P. *PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAS DO COMPOSTO $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)5O_{12}$* . 1–100 p. Tese (Doutorado) — UFPE, 2017. Citado 11 vezes nas páginas 7, 19, 21, 23, 24, 33, 34, 38, 42, 43 e 47.
- 3 KITTEL, C.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1976. v. 8. Citado 8 vezes nas páginas 7, 18, 19, 20, 22, 26, 27 e 29.
- 4 GOSSARD, A. C.; JACCARINO, V.; REMEIK, J. P. Experimental Test of the Spin-Wave Theory of a Ferromagnet. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 7, p. 122–124, Aug 1961. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.7.122>>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 29 e 30.
- 5 MUELLER, R.; KÖBLER, U.; FISCHER, K. On the T₂ Bloch law in magnets with fourth-order exchange interaction. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, v. 8, n. 2, p. 207–216, Mar 1999. ISSN 1434-6036. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s100510050683>>. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 30.
- 6 CULLITY, B. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials). ISBN 9780201011746. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WpxpAAAAMAAJ>>. Citado 3 vezes nas páginas 7, 34 e 35.
- 7 CHIEH, J. J. et al. Assaying carcinoembryonic antigens by normalized saturation magnetization. *Nanoscale research letters*, v. 10, p. 964, 12 2015. Citado 2 vezes nas páginas 7 e 36.
- 8 KÖBLER, U. et al. On the Failure of the Bloch–Kubo–Dyson Spin Wave Theory. *Journal of the Physical Society of Japan*, v. 70, n. 10, p. 3089–3097, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1143/JPSJ.70.3089>>. Citado 12 vezes nas páginas 9, 14, 31, 46, 47, 49, 50, 51, 52, 53, 54 e 57.
- 9 STAMPS, R. L. et al. The 2014 Magnetism Roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 33, p. 333001, jul 2014. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088%2F0022-3727%2F47%2F33%2F333001>>. Citado na página 13.
- 10 ALI, W. F. F. W. et al. Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 33, n. 7, p. 1317–1324, 2013. ISSN 0955-2219. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221913000228>>. Citado na página 13.

- 11 KHANRA, S. et al. Structural and magnetic studies of $Y_3Fe_{5-x}Mo_xO_{12}$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 369, p. 14–22, 2014. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314005393>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 14.
- 12 RODZIAH, N. et al. Dependence of developing magnetic hysteresis characteristics on stages of evolving microstructure in polycrystalline yttrium iron garnet. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 7, p. 2679–2685, 2012. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211016862>>. Citado na página 13.
- 13 NAIK, S.; SALKER, A. Variation in the magnetic moment of Indium doped $Ce_{0.1}Y_{2.9}Fe_5O_{12}$ garnet relative to the site inversion. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 600, p. 137–145, 2014. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838814004629>>. Citado na página 13.
- 14 XU, H. et al. Magnetic properties of Bi-doped $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles. *Current Applied Physics*, v. 8, n. 1, p. 1–5, 2008. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173907000363>>. Citado na página 13.
- 15 PEÑA-GARCIA, R. et al. The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 103, p. 354–360, 2018. ISSN 1386-9477. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947718307781>>. Citado na página 13.
- 16 NAZLAN, R. et al. Indium-substitution and indium-less case effects on structural and magnetic properties of yttrium-iron garnet. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 85, p. 1–12, 2015. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369715000980>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 44.
- 17 BERTAUT, E.; FORRAT, F. Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, v. 242, p. 382, 1956. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 16.
- 18 GELLER, S.; GILLES, M. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 3, n. 1, p. 30–36, 1957. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369757900446>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 16 e 41.
- 19 GILLES, M. A.; GELLER, S. Substitution for Iron in Ferrimagnetic YttriumIron Garnet. *Journal of Applied Physics*, v. 29, n. 3, p. 380–381, 1958. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1723143>>. Citado 3 vezes nas páginas 13, 16 e 46.
- 20 GILLES, M.; GELLER, S. The interaction of magnetic ions in $Gd_3Mn_2Ge_2GaO_{12}$ and related garnets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 10, n. 2, p. 187–190, 1959. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369759900733>>. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 16.
- 21 DUMONT, Y. et al. Modified magnetic properties of oxygen off-stoichiometric yttrium iron garnet thin films. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. E869–E871, 2004. ISSN 0304-8853. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530301521X>>. Citado na página 13.

- 22 DUMONT, Y. et al. Superexchange and iron valence control by off-stoichiometry in yttrium iron garnet thin films grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10, p. 10G108, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1860991>>. Citado na página 13.
- 23 KANG, Y.-M. et al. Magnetic properties of YIG (Y₃Fe₅O₁₂) thin films prepared by the post annealing of amorphous films deposited by rf-magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 10, p. 10A319, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1855460>>. Citado na página 13.
- 24 ZHOU, X. et al. Effect of post-annealing temperature on the microstructure and magnetic properties of Ce:YIG thin films deposited on Si substrates. *Applied Surface Science*, v. 253, n. 4, p. 2108–2112, 2006. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433206005654>>. Citado na página 13.
- 25 MESILOV, V. et al. Valence states of iron ions in nanostructured yttrium iron garnet Y₃Fe₅O₁₂ studied by means of soft X-ray absorption spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 185, n. 12, p. 598–601, 2012. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0368204813000121>>. Citado na página 13.
- 26 YANG, Q.-H. et al. Effect of CeO₂ buffer layer on the microstructure and magnetic properties of yttrium iron garnet film on Si substrate. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 7, p. 07A507, 2009. Citado na página 13.
- 27 WIDATALLAH, H. M. et al. A structural and Mössbauer study of Y₃Fe₅O₁₂ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering. *Hyperfine Interactions*, v. 183, n. 1, p. 87–92, Apr 2008. ISSN 1572-9540. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s10751-008-9734-5>>. Citado na página 13.
- 28 DYSON, F. J. Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 102, p. 1230–1244, Jun 1956. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1230>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 29 e 54.
- 29 HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 49, n. 9, p. 619–636, Sep 1928. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01328601>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 26 e 29.
- 30 Das Sarma, S.; HWANG, E. H.; KAMINSKI, A. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 155201, Apr 2003. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.155201>>. Citado na página 14.
- 31 AKHIEZER, I.; SPOL'NIK, A. On the temperature dependence of the magnetization of ferromagnetic metallic glasses. *JETP*, v. 57, n. 3, p. 593, 1983. Citado 2 vezes nas páginas 14 e 54.
- 32 KÖBLER, U.; HOSER, A.; SCHÄFER, W. On the temperature dependence of the magnetic excitations. *Physica B: Condensed Matter*, v. 364, n. 1, p. 55–70, 2005. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452605006502>>. Citado 10 vezes nas páginas 14, 31, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53 e 54.

- 33 KÖBLER, U.; HOSER, A. Magnetism of powder samples and of single crystals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 349, p. 88–94, 2014. ISSN 0304-8853. Citado 5 vezes nas páginas 14, 48, 49, 51 e 54.
- 34 ZHANG, X. et al. Fabrication and characterization of YIG nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 482, p. 358–363, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318333419>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 29 e 31.
- 35 BOUZIANE, K. et al. Site occupancy and magnetic study of Al³⁺ and Cr³⁺ co-substituted Y₃Fe₅O₁₂. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 19, p. 2330–2334, 2008. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488530800574X>>. Citado 3 vezes nas páginas 14, 29 e 31.
- 36 PEÑA-GARCIA, R. et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 016103, jan 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2F2053-1591/2Faa557a>>. Citado 6 vezes nas páginas 14, 34, 36, 47, 48 e 49.
- 37 G.MENZER. *Zeitschrift fur Kristallographie*, v. 63, p. 157, 1926. Citado na página 16.
- 38 HARRIS, A. B. Spin-Wave Spectra of Yttrium and Gadolinium Iron Garnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 132, p. 2398–2409, Dec 1963. Citado na página 17.
- 39 CULLITY, B. Introduction to magnetic materials. . *New Jersey: Addison-Wiley Publishing Company*, 1972. Citado 6 vezes nas páginas 18, 19, 20, 21, 22 e 42.
- 40 AHARONI, A. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. Clarendon Press, 1996. (International series of monographs on physics). ISBN 9780198517917. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=VuZAAQAIAAJ>>. Citado 4 vezes nas páginas 18, 19, 20 e 22.
- 41 GETZLAFF, M. *Fundamentals of Magnetism*. Springer Berlin Heidelberg, 2007. ISBN 9783540311522. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=skX7r-pnvfkc>>. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 20, 21 e 22.
- 42 GUIMARÃES, A. P. Magnetism and magnetic resonance in solids. Wiley, 1998. Citado 5 vezes nas páginas 18, 19, 20, 21 e 22.
- 43 ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. Citado na página 22.
- 44 PRINCE, E. Crystal and magnetic structure of copper chromite. *Acta Crystallographica*, v. 10, n. 9, p. 554–556, Sep 1957. Citado na página 22.
- 45 Néel, M. Louis. Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. *Ann. Phys.*, v. 12, n. 3, p. 137–198, 1948. Citado na página 22.
- 46 ANDERSON, E. E. Molecular Field Model and the Magnetization of YIG. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 134, p. A1581–A1585, Jun 1964. Citado 3 vezes nas páginas 22, 23 e 46.

- 47 DIONNE, G. F. Molecular Field Coefficients of Substituted Yttrium Iron Garnets. *Journal of Applied Physics*, v. 41, n. 12, p. 4874–4881, 1970. Citado na página 23.
- 48 GILLES, M. Chapter 1 Ferromagnetic insulators: Garnets. In: . [S.l.: s.n.], (Handbook of Ferromagnetic Materials). Citado na página 23.
- 49 NOWIK, I. Molecular Field Theory for Randomly Substituted Ferrimagnetic Garnet Systems with Canted Local Spins. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 13, p. 5184–5188, 1969. Citado na página 24.
- 50 SPARKS, M. *Ferromagnetic-relaxation theory*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1964. Citado na página 25.
- 51 GUREVICH, A.; MELKOV, G. *Magnetization Oscillations*. [S.l.]: CRC Press, Boca Raton, 2000. Citado na página 25.
- 52 SONG, Y.-Y.; KALARICKAL, S.; PATTON, C. E. Optimized pulsed laser deposited barium ferrite thin films with narrow ferromagnetic resonance linewidths. *Journal of applied physics*, AIP, v. 94, n. 8, p. 5103–5110, 2003. Citado na página 25.
- 53 CELINSKI, Z.; HEINRICH, B. Ferromagnetic resonance linewidth of fe ultrathin films grown on a bcc cu substrate. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 70, n. 10, p. 5935–5937, 1991. Citado na página 25.
- 54 KALARICKAL, S. S. et al. Ferromagnetic resonance linewidth in metallic thin films: Comparison of measurement methods. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 99, n. 9, p. 093909, 2006. Citado na página 25.
- 55 Weiss, Pierre; Forrer, R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel. *Ann. Phys.*, v. 10, n. 5, p. 153–213, 1926. Disponível em: <<https://doi.org/10.1051/anphys/192610050153>>. Citado na página 25.
- 56 MARION, J. B. *Classical dynamics of particles and systems*. [S.l.]: Academic Press, 2013. Citado na página 27.
- 57 XIAO, G.; CHIEN, C. L. Temperature dependence of spontaneous magnetization of ultrafine Fe particles in FeSiO₂ granular solids. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 8, p. 3308–3310, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.338891>>. Citado na página 29.
- 58 LINDEROTH, S. et al. Magnetization and Mössbauer studies of ultrafine Fe-C particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 124, n. 3, p. 269–276, 1993. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539390125L>>. Citado na página 31.
- 59 MAAZ, K. et al. Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 15, p. 2199–2202, 2010. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310000764>>. Citado na página 31.
- 60 MANDAL, K.; MITRA, S.; KUMAR, P. A. Deviation from BlochT³/2law in ferrite nanoparticles. *Europhysics Letters (EPL)*, IOP Publishing, v. 75, n. 4, p. 618–623, aug 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1209%2Fepi%2Fi2006-10148-y>>. Citado na página 31.

- 61 COJOCARU, S. Magnon gas and deviation from the Bloch law in a nanoscale Heisenberg ferromagnet. *Solid State Communications*, v. 151, n. 23, p. 1780–1783, 2011. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109811004601>>. Citado 4 vezes nas páginas 31, 54, 56 e 57.
- 62 KÖBLER, U. et al. The impact of fourth-order exchange interactions on the thermal variation of the order parameter. *Applied Physics A*, v. 74, n. 1, p. s604–s606, Dec 2002. ISSN 1432-0630. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s003390201858>>. Citado na página 31.
- 63 KÖBLER, U.; HOSER, A.; HUPFELD, D. A complete description of the order parameter of Heisenberg-type magnets for $0 < T < T_c$. *Physica B: Condensed Matter*, v. 328, n. 3, p. 276–282, 2003. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452602018501>>. Citado na página 31.
- 64 DELGADO, A. et al. Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 026419, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2F2053-1591/2Faaaff8>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 36.
- 65 LEAL, L. et al. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. *Materials Letters*, v. 236, p. 547–549, 2019. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18317634>>. Citado na página 34.
- 66 PEÑA-GARCIA, R. et al. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. *Ceramics International*, v. 44, n. 10, p. 11314–11319, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218307466>>. Citado 5 vezes nas páginas 34, 36, 45, 47 e 51.
- 67 PEÑA-GARCIA, R. et al. Yig Films With Low Magnetic Damping Obtained By Sol-gel On Silicon (100). *Materials Letters*, v. 161, p. 384–386, 2015. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15305036>>. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 36.
- 68 PEÑA-GARCIA, R. et al. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *physica status solidi (a)*, v. 213, n. 9, p. 2485–2491. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201533078>>. Citado 3 vezes nas páginas 34, 36 e 47.
- 69 CALLISTER, W. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2002. ISBN 9780471135760. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DBRrQgAACAAJ>>. Citado na página 34.
- 70 PAIVA-SANTOS, C. Aplicações do método de Rietveld. *Instituto de Química da UNESP*, 2001. Citado na página 35.
- 71 PEÑA-GARCIA, R. et al. Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 918–929, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218327500>>. Citado na página 36.

- 72 FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.361657>>. Citado na página 36.
- 73 FONER, S. Vibrating Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, v. 27, n. 7, p. 548–548, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1715636>>. Citado na página 36.
- 74 MONTE, J. C. A. *Efeito da adição de níquel nas propriedades estruturais e magnéticas da granada de ferro e ítrio*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 38, 42 e 43.
- 75 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, v. 32, n. 5, p. 751–767, Sep 1976. Disponível em: <<https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>>. Citado 3 vezes nas páginas 38, 39 e 40.
- 76 WANG, J. et al. Effect of manganese addition on the microstructure and electromagnetic properties of YIG. *Journal of Rare Earths*, v. 29, n. 6, p. 562–566, 2011. ISSN 1002-0721. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207211060498X>>. Citado na página 41.
- 77 ANTONINI, B. et al. Site occupancy and valence state of optically active cobalt ions in yttrium iron garnet. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, p. 13442–13450, Jun 1989. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.39.13442>>. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 46.
- 78 ZHANG, H.; ZENG, D.; LIU, Z. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials - J MAGN MAGN MATER*, v. 322, p. 2375–2380, 08 2010. Citado 2 vezes nas páginas 42 e 43.
- 79 NIYAIFAR, M. et al. Effect of indium addition on the structure and magnetic properties of YIG. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, n. 7, p. 777–779, 2010. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885309010944>>. Citado na página 43.
- 80 LEE, Y. B.; CHAE, K. P.; LEE, S. H. Mössbauer study of substituted YIG, Y–Gd–Fe–In–O system. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 62, n. 7, p. 1335–1340, 2001. ISSN 0022-3697. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022369701000312>>. Citado na página 43.
- 81 GUO, C. et al. Effects of In³⁺-substitution on the structure and magnetic properties of multi-doped YIG ferrites with low saturation magnetizations. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 323, n. 5, p. 611–615, 2011. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885310007523>>. Citado na página 43.
- 82 GELLER, S. et al. Substitution of Divalent Cobalt in Yttrium Iron Garnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 136, p. A1650–A1656, Dec 1964. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.A1650>>. Citado na página 45.

- 83 DHARA, S.; RASTOGI, A. C.; DAS, B. K. Magnetic studies of Ce⁴⁺ compensated Codoped yttrium iron garnet thin film grown by chemical vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 2, p. 953–956, 1996. Citado na página 45.
- 84 SÁNCHEZ, R. et al. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol–gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 247, n. 1, p. 92–98, 2002. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302001701>>. Citado na página 46.
- 85 Anderson, E. E. *The Magnetizations of Yttrium and Gadolinium Iron Garnets*. Tese (Doutorado) — UNIVERSITY OF MARYLAND COLLEGE PARK., 1964. Citado na página 46.
- 86 PAUTHENET, R. Experimental verification of spinwave theory in high fields (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 53, n. 11, p. 8187–8192, 1982. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.330287>>. Citado na página 46.
- 87 NGUYET, D. T. T. et al. Temperature-dependent magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles prepared by citrate sol–gel. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 541, p. 18–22, 2012. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838812011139>>. Citado na página 46.
- 88 BEVINGTON, P.; ROBINSON, D. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill Education, 2003. (McGraw-Hill Higher Education). ISBN 9780072472271. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=0poQAQAIAAJ>>. Citado na página 48.
- 89 TAYLOR, J. *Introduction To Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 1997. (A series of books in physics). ISBN 9780935702750. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=giFQcZub80oC>>. Citado na página 48.
- 90 CORNEJO, D. et al. Study of magnetic properties in ball-milled MnFeCo. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. E1211–E1213, 2004. ISSN 0304-8853. Proceedings of the International Conference on Magnetism (ICM 2003). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885304000526>>. Citado na página 54.

ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS, APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS E PRÊMIOS

Artigo científico relacionado com o trabalho:

- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; **DE SOUZA, F.R.** ; GONÇALVES, L.A.P. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS NANOSTRUCTURES, v. 103, p. 354-360, 2018.

Apresentação de trabalhos relacionados com a dissertação em eventos:

- **QUIRINO, F. R. S.**; PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; GONCALVES, L. A. P. ; SILVA, J. F. O. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . The temperature dependence of saturation magnetization for yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. In: Brazilian MRS Meeting, 2018, Natal - RN. Brazilian MRS Meeting, 2018. v. XVII

Prêmios sobre a dissertação em eventos:

- **QUIRINO, F. R. S.**; PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; GONCALVES, L. A. P. ; SILVA, J. F. O. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . *The temperature dependence of saturation magnetization for yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. **Bernhard Gross Award (Best work of Symposium N), XVII Brazilian MRS Meeting, Natal-RN***