



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

JOSÉ VALMIR ALVES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DO SISTEMA $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ COM $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0**

Recife

2018

JOSÉ VALMIR ALVES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DO SISTEMA $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ COM $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0**

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

Área de concentração: materiais não metálicos.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar

Recife

2018

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

A474e Alves Júnior, José Valmir
Estudo das propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas do sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}COM_x$ = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5 e 1.0 / José Valmir Alves Júnior. – 2018
85 f.: fig.

Orientador: José Albino Oliveira de Aguiar
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018.
Inclui referências e apêndice.

1. Materiais não metálicos. 2. Granada. 3. Terras raras. 4. Difração de raios-x. I. Aguiar, José Albino Oliveira (orientador). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-29

JOSÉ VALMIR ALVES JÚNIOR

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DO
SISTEMA $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ COM $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0**

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Aprovado em: 13/03/2018

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos Arturo Parra Vargas

Prof. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar

Prof. Dr. Severiano Alves Júnior

A Deus
À minha família
À espiritualidade

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado forças para me manter firme em todas as vezes que pensei em desistir.

Ao professor José Albino Oliveira de Aguiar, pela orientação no decorrer do curso e de todas as etapas do desenvolvimento da pesquisa.

Ao amigo do Grupo de Supercondutividade e Materiais Avançados Davian Martinez Buitrago, por toda ajuda no desenvolvimento dos experimentos y avaliação do trabalho escrito, como também nas demais etapas da pesquisa.

Ao aluno de iniciação científica Adilson, pela ajuda no tratamento dos dados das medidas de magnetização.

A aluna de iniciação científica Karen, pela gentileza quando era requisitada para ajudar.

Aos meus pais José Valmir e Luiza Maria, aos meus avós Margarida e José Marciano (*in memorian*) e a todos os meus familiares que acompanham minhas atividades.

A todos os amigos que fiz durante o curso, em especial ao meu amigo Janilson Alves, por todos os momentos que me ajudou quando mais necessitei.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esse momento se tornasse realidade.

RESUMO

O sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 foi produzido através da técnica de reação do estado sólido utilizando os óxidos Fe_2O_3 , Gd_2O_3 e Dy_2O_3 de alta pureza 99.999 % como precursores para a síntese do material. O material produzido após a mistura dos reagentes foi prensado em formato de pastilhas, tratado termicamente e expostos a diferentes condições de tempo e temperatura. As amostras foram caracterizadas estruturalmente através da técnica de difração de raios-X (DRX), refinamento Rietveld (X'pert HighScore) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), os quais comprovaram a estrutura e composição característica dos compostos sintetizados tipo granada. As respostas magnéticas do material sintetizado também foram medidas utilizando condições ZFC-FC (Zero Field Cooling) com campo aplicado constante (1.0 KOe, 5.0 KOe, 10.0 KOe, 20.0 KOe e 30.0 KOe.) entre faixas de temperatura de 50 K a 800 K; as medidas de Histerese magnética em baixas temperaturas entre campos de $30000 \leq H \leq 30000$ Oe para determinados valores de temperatura. As caracterizações permitiram comparar a estrutura e propriedades magnéticas da granada de terra rara produzida neste trabalho.

Palavras-chave: Granada. Terras raras. Magnético. Difração de raios-X.

ABSTRACT

The system $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ with $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 was produced by the solid state reaction technique using the high purity oxides Fe_2O_3 , Gd_2O_3 and Dy_2O_3 as precursors for the synthesis of the material. The material produced after mixture of the reagents was pressed in tablet form and treated thermally in air atmosphere, exposed to different conditions of time and temperature. The samples were structurally characterized by the X-ray diffraction technique (XRD), Rietveld refinement (X'pert High Score) and scanning electron microscopy (SEM), which proved the structure and characteristic composition of the compounds synthesized as garnet. The magnetic responses of the synthesized material were all some a sureusing conditions ZFC-FC (zero Field cooling) with constant applied field (1.0 KOe, 5.0 KOe, 10.0 KOe, 20.0 KOe and 30.0 KOe) between temperature ranges of 50K to 800K; the magnetic hysteresis measure at low temperatures between fields of $30000 \leq H \leq 30000$ Oe for certain temperature values. The characterization allowed to compare the structure and magnetic properties of the rare ground garnet produced in this work.

Keywords: Garnet. Rare earths. Magnetic. X-ray diffraction.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do momento magnético de um elétron em órbita e um elétron girando no eixo.	17
Figura 2 - Esquema de orientação do dipolo magnético em um material diamagnético.	20
Figura 3 - Esquema de orientação do dipolo magnético em um material.....	21
Figura 4 - Orientação dos spins de um material ferromagnético.....	23
Figura 5 - Domínios magnéticos de um material ferromagnético.....	23
Figura 6 - Mudança estrutural de domínio na medida em que um campo externo é aplicado.	24
Figura 7 - Gráfico de uma medida de $M \times H$ de um material ferromagnético, onde o ciclo de histerese está representado pela curva contínua.	25
Figura 8 - Orientação dos spins de um material antiferromagnético.	27
Figura 9 - Ordenamento magnético de um material ferrimagnético.	28
Figura 10 - Estrutura cristalina de uma granada natural.	30
Figura 11 - $M \times T$ com T reduzida para granadas do tipo TR3 Fe ₅ O ₁₂	32
Figura 12 - Processo de formação dos grãos por meio da reação do estado sólido.	35
Figura 13 - Ilustração do tratamento térmico para [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂	37
Figura 14 - Representação esquemática da difração de raios-X.....	38
Figura 15 - Esquema de um difratômetro de raios-X.....	39
Figura 16 - Esquema da interação dos elétrons com a amostra.	42
Figura 17 - Esquema do processo de operação do MEV.....	43
Figura 18 - (a) Microscopia utilizando elétrons secundários. (b) Microscopia utilizando elétrons retro-espalhados.	44
Figura 19 - Magnetômetro de amostra vibrante SQUID.	45
Figura 20 - Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ em um campo constante de 1.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K.	47
Figura 21 - Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ em um campo constante de 5.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K.	48

Figura 22 - Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ em um campo constante de 10.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K	48
Figura 23 - Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ em um campo constante de 20.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K.	49
Figura 24 - Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ em um campo constante de 30.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K.	49
Figura 25 - Magnetização em magnétons de Bohr por unidade de fórmula versus temperatura para granadas de ferro raras $R_3Fe_5O_{12}$ (R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho e Er) em um campo constante de 10,0 KOe. A inserção mostra os resultados de Y e Gd na faixa de temperatura de 5.0 K	50
Figura 26 - Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado constante de 30.0 KOe em 50 K para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0	53
Figura 27 ^a - Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{comp}$ e b) $T > T_{comp}$	55
Figura 28 - Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0$. Um pico duplo foi observado entre 250 K e 300 K.	59
Figura 29 - Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.05$. Com aplicação da 1 ^a derivada.	59
Figura 30 - Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.02$. Um pico duplo foi observado entre 250 K e 300 K.	60
Figura 31 - Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$. Um pico duplo foi observado entre 200 K e 250 K.	60
Figura 32 - Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$. Com aplicação da 1 ^a derivada.	61
Figura 33 - Dependência da temperatura de compensação em função de x	62

Figura 34 - DRX comparado para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0	64
Figura 35 - Refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0$	65
Figura 36 - Refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.02$	65
Figura 37 - Refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$	66
Figura 38 - Refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.05$	66
Figura 39 - Refinamento Rietveld para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$	67
Figura 40 - Dependência do parâmetro de rede para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ em função de x	68
Figura 41 - Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0$	69
Figura 42 - Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.02$	70
Figura 43 - Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.05$	70
Figura 44 - Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$	71
Figura 45 - Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$	72

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Classificação dos materiais magnéticos.....	18
Quadro 2 - Reagentes utilizados para preparação das amostras.	37
Quadro 3 - Temperatura de compensação T_{comp} para granadas de [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ submetidos a variados campos magnéticos.....	52
Quadro 4 - Dependência de H_c em função da temperatura para granadas de [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ com $x = 1.0$	53
Quadro 5 - Dependência de H_c em função da temperatura para granadas de [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ com $x = 0.0, 0.02, 0.05$ e 0.5 na sequência.....	58
Quadro 6 - Parâmetros de ajuste para [Gd _{1-x} Dy _x] ₃ Fe ₅ O ₁₂ com $x = 0.0, 0.02, 0.05,$ 0.5 e 1.0	67

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

H_c	Campo Coercitivo
\vec{H}	Campo Magnético
DC	Campo Magnético Estático
AC	Campo magnético oscilante
Ce	Cério
C	Constante de Curie
θ_{TW}	Constante de Weiss
DRX	Difração de Raios-X
Dy	Disprósio
d	Distância Interplanar
Fe	Ferro
Gd	Gadolínio
°C	Grau Celsius
h	Hora
\vec{B}	Indução Magnética
I_k	Intensidade atribuída a k-ésima flexão de Bragg
$I_{k(\text{exp})}$	Intensidade experimental
ds	Intensidade integrada
$I_{k(\text{sim})}$	Intensidade simulada
R^{3+}	Íons Terras Raras
Y	Ítrio
K	Kelvin
λ	Lâmbda
MPMS	Magnetic Property Measurement System
\vec{M}	Magnetização
M_r	Magnetização Remanente
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
S	Momento Angular Spin Total
J	Momento Angular Total
nm	Nanômetro
Oe	Orsted
O	Oxigênio
μ	Permeabilidade Magnética
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
χ	Suscetibilidade Magnética
TV	Televisão
T	Temperatura
T_c	Temperatura Crítica
T_{comp}	Temperatura de Coompenção
TR	Terras Raras
θ	Teta
CRT	Tubos de Raios Catódicos

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Propriedades magnéticas dos materiais	16
2.2 Diamagnetismo	19
2.3 Paramagnetismo	20
2.4 Ferromagnetismo.....	21
2.5 Antiferromagnetismo	26
2.6 Ferrimagnetismo	28
2.7 Propriedades estruturais das granadas	29
2.8 Propriedades magnéticas das granadas.....	31
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	34
3.1 Reação do estado sólido	34
3.2 Preparação das amostras	36
3.3 Difração de raios-X (DRX).....	37
3.4 Método do refinamento Rietveld.....	39
3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.5.1 Processos básicos de operação	42
3.6 Medidas magnéticas VSM.....	44
4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS	46
4.1 Caracterização magnética.....	46
4.2 Dependência da magnetização em função da temperatura	47
4.3 Dependência da força coercitiva (H_c) em função da temperatura.....	57
5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL	63
5.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX).....	63
5.2 Refinamento Rietveld	64
5.3 Caracterização microestrutural por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ...	69
6 CONCLUSÕES	73
REFERÊNCIAS	75
APÊNDICE A - Dependência da magnetização versus o campo H (Oe) para [Gd _{1-x} Dy _x]Fe ₅ O ₁₂ com x = 0.0, 0.02, 0.05 e 0.5.	78

1 INTRODUÇÃO

Nossa história é marcada por descobertas e inovações tecnológicas realizadas através da inquietação da sociedade pela descoberta do novo, e aperfeiçoamento de algo já existente. Tais descobertas fizeram com que déssemos relevantes passos em variados campos do conhecimento. Esses passos continuam sendo dados em busca do aperfeiçoamento do que já existe e descoberta do novo, que culminará sempre no desenvolvimento e melhoria tecnológica.

Esse avanço científico permitiu um particular avanço em aplicações dos materiais cerâmicos, sendo materiais magnéticos ou elétricos. O baixo custo de obtenção, e a estabilidade química desses materiais fazem com que seu uso seja bastante promissor. Como exemplo, as granadas vêm sendo pesquisada de maneira intensa nessas últimas duas décadas. As granadas pertencem ao grupo das ferritas, materiais que são bastante utilizados na gravação magnética e em muitos equipamentos eletrônicos como celulares, radares, rádio, televisão, etc. (ROVANI, 2010).

A partir da obtenção da granada $Y_3Fe_5O_{12}$ em 1956, que conhecemos de forma abreviada por YIG (*Yttrium Iron Garnet*), surgiram novas oportunidades de realização de estudos devido as suas propriedades magnéticas e elétricas, (HUDSON, 1970). Essas propriedades permitiam que as granadas fossem utilizadas em larga escala em materiais eletrônicos, e essas propriedades por sua vez dependiam de fatores intrínsecos da granada, tal como composição química, tamanho de grão e porosidade do material, GUO *et al.* (2005). A tentativa de produzir novos materiais com características magnéticas, morfológica e microestruturais particulares são os pivores da exploração dessa família de materiais.

O objetivo inicial dessa pesquisa esteve voltado para produção de estruturas do tipo granada por meio da reação do estado sólido, e também realizar a caracterização estrutural, microestrutural e magnética desse material inicialmente sintetizado. Onde investigamos as respostas do material à inserção de átomos de disprósio na estrutura inicial de $Gd_3Fe_5O_{12}$. Escolhemos esse sistema pelo fato de existir poucos trabalhos reportados na literatura acerca da síntese deste material, e também pela busca de conhecer as propriedades intrínsecas desse material e como consequência, dessa família.

A dissertação foi dividida em seis seções que serão apresentadas a seguir: na primeira seção foi feita uma introdução com informações acerca do material tratado na pesquisa, como também os objetivos iniciais e finalidade da pesquisa. Na segunda seção como suporte para compreensão teórica do trabalho, foi apresentado uma revisão conceitual que reúne tópicos acerca do magnetismo, das granadas e sobre pesquisas já reportadas pela literatura. Na terceira seção são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na pesquisa, uma descrição das técnicas de caracterização empregada para caracterizar os materiais sintetizados, e como ocorreu a preparação das amostras. Na quarta seção apresentamos os resultados da caracterização magnética das amostras. Na quinta seção apresentamos um estudo da caracterização estrutural e microestrutural das amostras por meio dos espectros da difração de raios-X (DRX) e imagens da microscopia eletrônica de varredura (MEV). No sexta seção apresentamos as conclusões, considerações finais e perspectivas futuras do trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

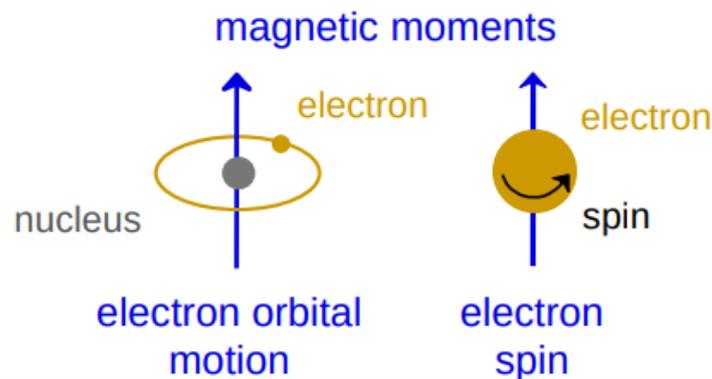
2.1. Propriedades magnéticas dos materiais

Há séculos a humanidade já tem conhecimento acerca da natureza de interação magnética entre os materiais. Em nosso cotidiano, podemos perceber a presença de vários dispositivos que fazem uso de propriedades magnéticas em seu funcionamento, como rádios, TVs, computadores, telefones celulares, aparelhos de som, etc. Alguns materiais de ocorrência natural, como o ferro e magnetita são ótimos exemplos de materiais que apresentam propriedades magnéticas.

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

A propriedade magnética de cada material surge nos parâmetros da estrutura eletrônica dos átomos que os constitui. O momento magnético pode ser explicado por meio de dois tipos de movimento, sendo o momento angular orbital do elétron e o momento angular de *spin* do elétron, figura 1, (CULLITY apud GARCIA, 2017, p. 30). Podemos considerar que a maioria dos átomos são dipolos magnéticos naturais, decorrente da soma dos dipolos magnéticos intrínsecos devido ao *spin* do elétron.

Figura 1: Ilustração do momento magnético de um elétron em órbita e um elétron girando no eixo.



Fonte: Adaptado CALLISTER (Fig. 20.4, CALLISTER, 2000).

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

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

$$\vec{B} = \mu(\vec{H} + \vec{M}) \quad (1)$$

Temos que μ é a permeabilidade magnética do material e \vec{H} é o campo magnético que é aplicado.

A suscetibilidade magnética de um material isotrópico é dada por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (2)$$

É diante do comportamento da suscetibilidade magnética que podemos observar como um determinado sistema reage a um campo magnético externo aplicado. Existem diferentes tipos de magnetismo, como o diamagnetismo, o paramagnetismo e o ferromagnetismo. Existe ainda como sendo uma subclasse do ferromagnetismo o antiferromagnetismo e o ferrimagnetismo. Podemos acompanhar os valores da suscetibilidade para essas classes de materiais, como também aspectos de influência do campo externo e uma pequena descrição comportamental dos *spins* no quadro 1.

Quadro 1: Classificação dos materiais magnéticos.

Valor da Suscetibilidade	Classe Magnética	Permeabilidade Relativa	Características com $H \neq 0$	Características com $H=0$
-10^{-5}	Diamagnético	$\mu < \mu_0$	<i>Spins</i> se alinham antiparalelo ao campo externo.	Os <i>Spins</i> se encontram desemparelhados.
10^{-5} a 10^{-2}	Paramagnético	$\mu > \mu_0$	<i>Spins</i> desemparelhados se alinham na posição do campo externo.	Os <i>Spins</i> se encontram desorientados.
10^{-2} a 10^6	Ferromagnético	$\mu \gg \mu_0$	<i>Spins</i> se alinham paralelamente ao campo externo.	Os <i>Spins</i> se encontram orientados.

Fonte: Adaptado de LINHARES (2012).

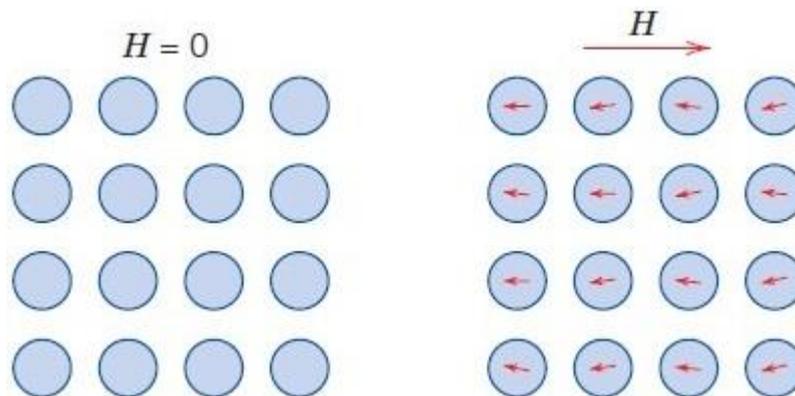
2.2 Diamagnetismo

O diamagnetismo é uma forma de magnetismo existente que é considerada muito fraca, devido a não ser permanente, isso é um reflexo dos átomos ou moléculas não produzirem um momento magnético resultante. Ocorre que esses momentos se anulam no interior dos átomos, fazendo com que resulte num momento magnético igual a zero. Quando um campo externo é aplicado, levando em consideração a Lei de Lenz, as correntes induzidas se opõem ao crescimento do campo aplicado (GARCIA, 2017).

O diamagnetismo ocorre através da deformação da distribuição de carga elétrica quando o campo é aplicado e desaparece quando o campo é removido. Quando um campo magnético é aplicado o momento magnético ocorre numa direção oposta ao campo que foi aplicado, figura 2, (CALLISTER, 2000). A direção oposta do momento magnético induzido em relação ao campo externo faz com que a permeabilidade relativa μ_r seja menor do que a unidade, e a suscetibilidade magnética dos materiais sejam negativas (vinde quadro 1).

Podemos elencar os compostos supercondutores como relevante exemplo de materiais diamagnéticos. Além de apresentarem uma resistividade elétrica nula abaixo de uma temperatura crítica, apresentam o efeito Meissner, o qual consiste na expulsão total das linhas de campo do seu interior quando temos um campo magnético externo sendo aplicado. Portanto, no interior do material, o campo resultante será zero. É por isso que os supercondutores são elencados como sendo materiais diamagnéticos perfeitos.

Figura 2: Esquema de orientação do dipolo magnético em um material diamagnético.



Fonte: Adaptado (CALLISTER, 2000).

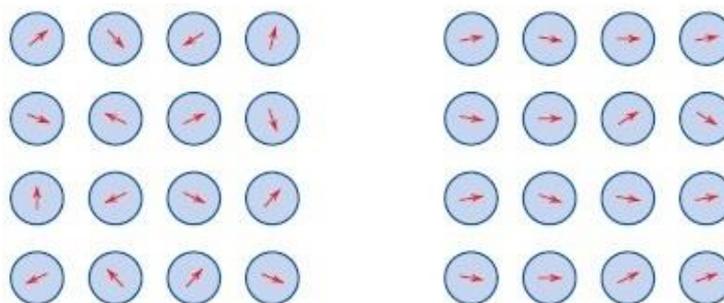
2.3 Paramagnetismo

Os materiais paramagnéticos são os que seus átomos possuem um momento magnético permanente, isso decore dos elétrons que fazem movimentos giratórios nos orbitais. Quando um campo magnético externo é aplicado os dipolos magnéticos ficam orientados no mesmo sentido do campo, figura 3. Na parte interna do material teremos duas componentes, que será o campo externo aplicado e o campo induzido que é originado na magnetização ou orientação dos dipolos. Devido à agitação térmica, provocado pelo aumento da temperatura que influencia o alinhamento dos dipolos, a magnetização do material sofrerá uma diminuição (CULLITY, KRONMULLER, apud GARCIA, 2017, p. 31).

Um comportamento característico desses materiais é que eles obedecem à lei de Curie, que reflete o efeito do campo aplicado oposto, pela desordem efeito da energia térmica. As substâncias que tem forte característica paramagnética são compostos que contém metais de transição ou íons terras raras (BARSOU, 2002). Quando o campo magnético externo é removido da amostra paramagnética, a agitação térmica faz com que o momento de dipolo

magnético fique com direções aleatórias, pois não há uma força de atração muito forte entre os átomos para que os mesmos possam manter o alinhamento. A suscetibilidade dos materiais paramagnéticos é positiva, porém ainda é considerada pequena. Podemos acompanhar os valores da suscetibilidade magnéticas dos materiais através do quadro 1.

Figura 3: Esquema de orientação do dipolo magnético em um material



Fonte: Adaptado (CALLISTER, 2000).

2.4 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos possuem um campo magnético permanente com a ausência de um campo externo abaixo da temperatura de Curie, que é onde se tornam paramagnéticos (BARSOU, 2002), certos elementos de transição puros ou em forma de ligas apresentam essa característica. Sua suscetibilidade magnética pode alcançar 10^6 e sua permeabilidade relativa pode ser elevada (FEECHINE, 2008).

Podemos distinguir um material ferromagnético do paramagnético através da existência de uma forte interação do momento de dipolo atômico vizinho que faz com que fiquem alinhados mesmo quando o campo externo é nulo. Há também a existência de uma forte interação entre os *spins* nos materiais ferromagnéticos, e como resultado disso, uma grande quantidade de spins fica alinhado numa mesma direção, figura 4. Até mesmo quando os

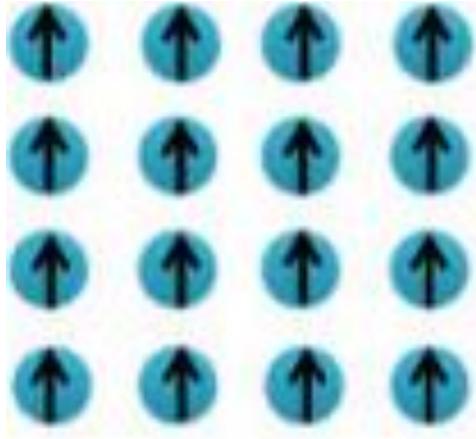
materiais estão expostos à temperatura ambiente, o alinhamento é extremamente forte, e nem as vibrações térmicas podem destruí-lo (GARCIA, 2017).

A magnetização de saturação M_s de um material ferromagnético apresenta a magnetização que resulta do alinhamento mútuo dos dipolos magnéticos com o campo magnético externo; essa magnetização de saturação é originada do produto entre o momento magnético resultante de cada átomo e o número de átomos presentes, (CALLISTER, 2000).

Devido à passagem do estado ferromagnético para o paramagnético dos materiais ferromagnéticos quando atingem a temperatura de Curie T_c (temperatura de saturação do material) podemos perceber que o ferro, por exemplo, apresenta uma temperatura de Curie de 1043 K, ou seja, quando ele está acima dessa temperatura ele apresenta um comportamento paramagnético. Já quando analisamos a temperatura de Curie do metal raro gadolínio (*Gd*) que são 289 K, percebemos que ele é paramagnético quando está à temperatura ambiente, (GARCIA, 2017). Podemos acompanhar os valores de suscetibilidade magnética e permeabilidade desses tipos de materiais através do quadro 1.

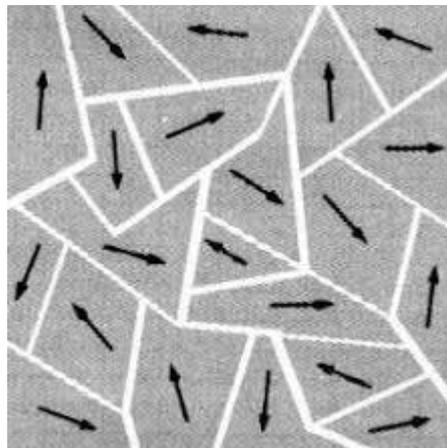
Em geral, um material ferromagnético não possui todo seu volume magnetizado no mesmo sentido, mas possui um grande número de pequenas regiões de direção de magnetização uniforme, essas regiões podem ser denominadas de domínios e podem estar orientados de forma aleatória. Na parte interna de um domínio existe um momento resultante não nulo, mesmo estando na ausência de um campo magnético externo, (SPALDIN, 2010). Na figura 5 podemos observar um esquema dos domínios de um material ferromagnético.

Figura 4: Orientação dos spins de um material ferromagnético.



Fonte: GARCIA (2017)

Figura 5: Domínios magnéticos de um material ferromagnético.



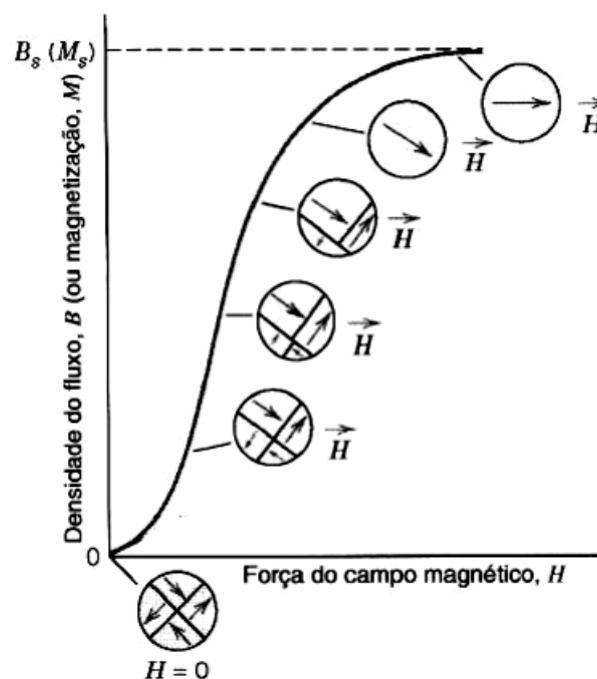
Fonte: Borges (2015).

Se todo material formasse um único domínio, a magnetização faria com que o bloco se comportasse como um íman, com a presença de um campo magnético externo em seu entorno e uma elevada energia magnética associada a ele. Esse campo externo pode ser reduzido e em decorrência disso poderia acontecer uma redução na energia do sistema, e dessa forma iria

acontecer uma divisão do material em domínios onde suas magnetizações tenderiam a se cancelar, (SPALDIN, 2010).

Esse domínio magnético tem grande influência, mas curvas de magnetização e histerese dos materiais ferromagnéticos. Podemos observar através da figura 6 uma curva de magnetização da classe dos materiais ferromagnéticos, o esboço da estrutura e domínio em cada momento da magnetização também pode ser observado. No estado inicial, quando temos uma ausência de campo magnético, os domínios estão aleatórios e atingem um ordenamento na medida em que vai sendo aplicado um campo externo.

Figura 6: Mudança estrutural de domínio na medida em que um campo externo é aplicado.



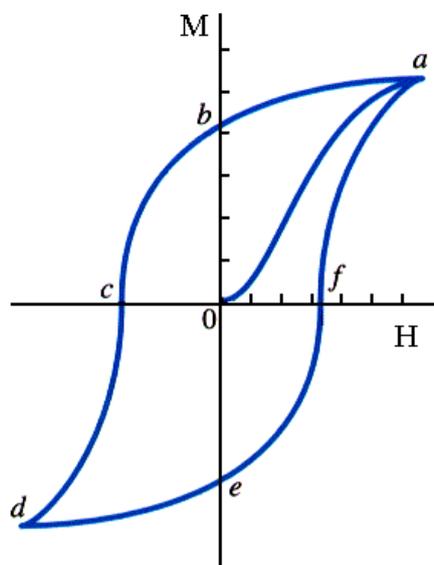
Fonte: Adaptado de CALLISTER (2000).

Quando realizamos medidas de magnetização em função do campo magnético externo, como podemos observar na figura 7, em materiais ferromagnéticos, podemos observar o fenômeno da histerese. Ao observar o

gráfico, vemos uma amostra desmagnetizada com $H = 0$ chegando até o ponto S, que é a magnetização de saturação.

Passando do ponto S, em direção ao R, não existe mais um campo magnético externo sendo aplicado, porém o material ainda apresenta uma magnetização remanente M_r no ponto R. Para que possamos remover essa magnetização remanente do material, precisamos aplicar um campo magnético externo que seja inverso ao campo magnético inicial, seguindo a curva com o campo aplicado até chegar ao campo coercitivo $-H_c$, já na parte negativa de H , quando essa magnetização se anula. A magnetização atinge sua saturação quando atinge o ponto S'. Ao retornar o sentido do campo até atingir os pontos $-B_r$ e H_c , e voltar ao ponto S segue um caminho inverso ao anterior, fechando a curva de histerese.

Figura 7: Gráfico de uma medida de $M \times H$ de um material ferromagnético, onde o ciclo de histerese está representado pela curva contínua.



Fonte: Adaptado de CALLISTER (2000).

Weiss assumiu que no magnetismo, o campo molecular age numa temperatura abaixo da temperatura crítica, e quando o material está na fase paramagnética, o campo molecular age na temperatura acima da temperatura crítica. Este campo molecular tem força suficiente para magnetizar uma substância, mesmo quando não temos essa substância exposta a um campo magnético externo.

Dessa forma, consideremos um material ferromagnético como sendo um paramagneto que possui um campo molecular interno muito grande. Portanto, poderemos utilizar o paramagnetismo para explicar as propriedades características dos ferromagnetos (SPALDIN, 2010). Dessa forma, os ferromagnetos apresentam transições em temperaturas muito baixas, e o comportamento observado é do tipo Curie-Weiss, que é definido por

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{TW}} \quad (1.2)$$

Onde θ_{TW} é a constante de Weiss, a qual é característica de cada material. Logo, usando-se a equação de Curie-Weiss podemos realizar um ajuste nas curvas experimentais da suscetibilidade em função da temperatura, onde temos a constante de Curie, como sendo um parâmetro de ajuste. Podemos utilizar a constante de Weiss para determinar a interação entre os momentos magnéticos, determinando se a interação será ferromagnética ou antiferromagnética. Quando θ_{TW} é maior que zero, teremos uma interação ferromagnética, e quando θ_{TW} for menor que zero, teremos uma interação antiferromagnética.

2.5 Antiferromagnetismo

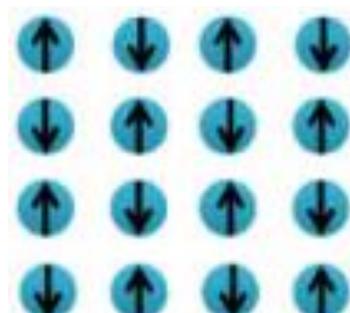
O antiferromagnetismo é um fenômeno de acoplamento do momento magnético entre os átomos ou íons adjacentes, e ocorre em materiais que não são classificados como ferromagnéticos. Esse acoplamento resulta em um alinhamento antiparalelo, ou seja, os momentos de *spin* de átomos ou íons

vizinhos ficam em direções diretamente opostas, figura 8, (CALLISTER, 2000). A suscetibilidade desses materiais é baixa $\sim 10^{-3}$, mas quando a temperatura está próxima do ponto de Néel, que é onde o acoplamento antiferromagnético e o material se transforma em paramagnético, sua suscetibilidade não fica baixa (BARSOUIM, 2002).

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

A classe dos antiferromagnéticos é outra que não possui uma magnetização espontânea macroscópica quando está numa temperatura baixa. Nos materiais antiferromagnéticos, a interação que ocorre entre os momentos magnéticos tende a alinhar os momentos adjacentes antiparalelamente, (SPALDIN, 2010).

Figura 8: Orientação dos spins de um material antiferromagnético.

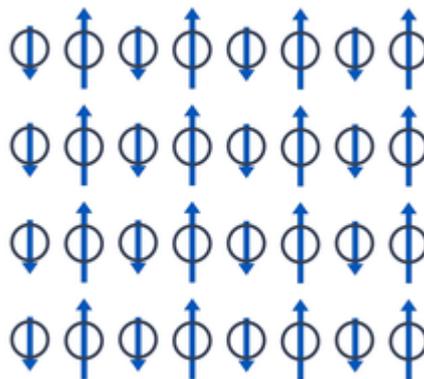


Fonte: GARCIA (2017).

2.6 Ferrimagnetismo

O ferrimagnetismo apresenta uma magnetização permanente, e aparece em alguns materiais cerâmicos. Os ferrimagnetos e ferromagnetos apresentam características magnéticas macroscópicas semelhantes, havendo uma diferença na origem dos momentos magnéticos resultantes, a figura 9, mostra o ordenamento ferrimagnético (CALLISTER, 2000).

Figura 9: Ordenamento magnético de um material ferrimagnético.



Fonte: Wikiwand.

Parecidas com as substâncias ferromagnéticas, as substâncias ferrimagnéticas apresentam magnetização espontânea e histerese magnético acima da temperatura crítica (T_c), tornando-se materiais paramagnéticos. Podemos ilustrar o princípio do ferrimagnetismo através das ferritas, que são óxidos duplos contendo ferro (Fe) e outro metal. As ferritas podem ser divididas em espinélio, magnetoplumbita, perovskita e granada, distribuindo-se em dois grupos que possuem estruturas cristalinas diferentes, a estrutura cúbica e a hexagonal (GARCIA, 2017).

Nos materiais ferrimagnéticos, da mesma forma dos antiferromagnéticos, os *spins* tenderão a se alinhar na mesma direção e com sentidos opostos. Contudo, o momento das subredes antiparalelas não possui a mesma magnitude, dessa forma a magnetização resultante será diferente de zero. Os materiais ferrimagnetos se assemelham aos materiais ferromagnéticos em suas propriedades macroscópicas, sua magnetização espontânea é abaixo da temperatura crítica, mesmo quando não existe um campo magnético externo sendo aplicado.

Agora abordaremos uma das classes dos materiais ferrimagnéticos que constitui nosso interesse de pesquisa, as granadas.

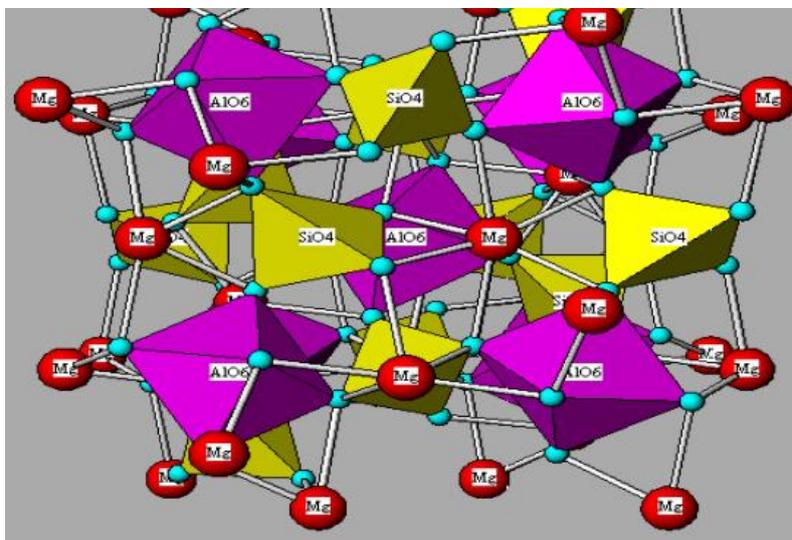
2.7 Propriedades estruturais das granadas

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

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

Por volta de 1956 pela primeira vez foi sintetizado um óxido de fórmula química $Y_3Fe_5O_{12}$, o qual é conhecido de forma abreviada por YIG (Yttrium Iron Garnet), possui a mesma estrutura cristalina das granadas naturais e por isso passou a ser chamado de granada, (HUDSON apud ZANATA, 2006). A figura 10 nos mostra a estrutura cristalina de uma granada natural.

Figura 10: Estrutura cristalina de uma granada natural.



Fonte: Adaptado de ROVANI (2010).

A maioria das granadas são descritas como cúbica (Ia-3d), contendo 8 fórmulas por célula unitária, com um total de 160 átomos. Além disso, os íons metálicos estão distribuídos entre três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons que são maiores os quais podemos citar o Magnésio na granada natural e os íons terras raras das granadas artificiais, ocupam 24 posições num sítio dodecaedral, enquanto os íons que possuem um raio atômico menor, como por exemplo, o Fe^{3+} estão distribuídos em 16 posições no sítio tetraedral, e em 24 posições no sítio octaedral. Os sítios tetraedral e octaedral estão representados por poliedros com geometria similar na figura 10, (ZANATA apud ROVANI, 2010).

Quando cada um dos octaedros é regular, cada um deles apresentam 4 eixos rotacionais de ordem 3 (C_{3i}) como sendo eixos principais de simetria, paralelos às direções [111], [-111], [1-11] e [11-1] da célula cúbica. Os tetraedros apresentam cada um, 3 eixos de ordem 4 (S_4) que são paralelos às direções [100], [010] e [001], (ZANATA, 2006).

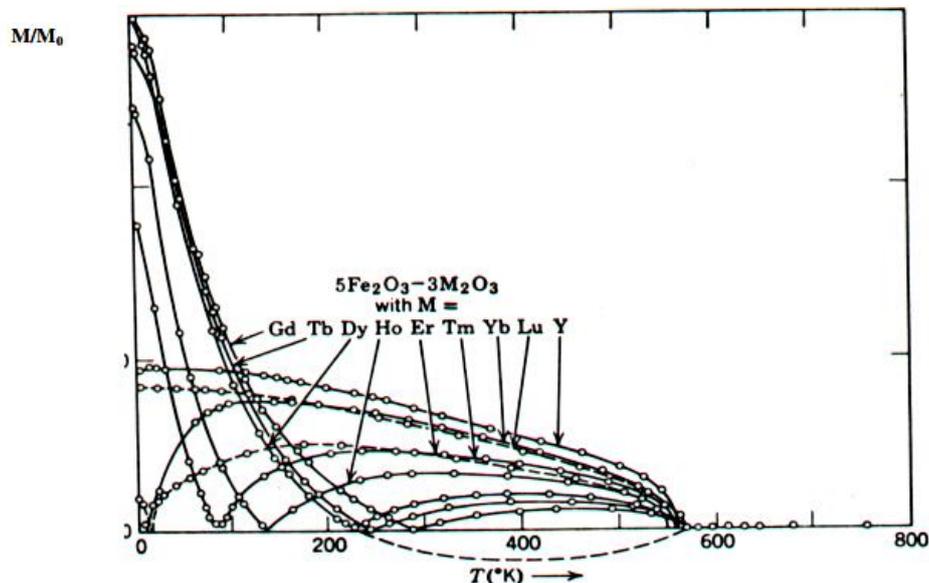
(SAYETAT, 1975) relata que ocorre um desvio entre a simetria cúbica para a simetria romboedral como sendo um efeito de uma compressão em um dos vértices que estão dispostos diagonalmente no cubo formado pela célula unitária.

2.8 Propriedades magnéticas das granadas

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

Foi verificado que à medida que temos um aumento de temperatura o momento magnético efetivo do íon Gd^{3+} vai diminuindo mais rápido do que o dos íons ferro. Na temperatura de compensação, a magnetização da subrede do gadolínio tem a mesma intensidade igual às resultantes do ferro, tendo a magnetização total nula. Podemos observar na figura 11 as curvas de magnetização em função da temperatura para granadas $TR_3Fe_5O_{12}$, (ZANATA, 2006).

Figura 11: $M \times T$ com T reduzida para granadas do tipo TR3 Fe5 O12.



Fonte: Adaptado de ZANATA (2006).

A curva pontilhada da figura 11 representa a inversão no sentido do vetor da magnetização resultante quando está numa temperatura maior que a temperatura de compensação. A curva está representada apenas para o disprósio (*Dy*), mas este comportamento está presente em todas as granadas com íons terras raras magnéticas. Observando o gráfico percebemos que existem valores variados para a temperatura de compensação em todas as granadas que contém terras raras magnéticas.

Durante um estudo, IBRAHIM (2016) fez análises a respeito do efeito de Cério sobre a estrutura, morfologia e propriedades magnéticas de filmes finos de YIG dopados por disprósio e sintetizado através do método sol gel. Os estudos de difração de raios-X apontaram a formação de uma fase única de que pertence a YIG, onde o parâmetro de rede aumentava com um incremento da concentração de Ce chegando até 0,25%. O parâmetro de rede da célula unitária diminuiu para dopagens maiores que 0,3%, o MEV (microscopia eletrônica de varredura) mostrou o tamanho médio de grão entre 11 nm e 14 nm e também foi observado um aumento na espessura dos filmes com o

incremento do Ce. As medidas magnéticas revelaram que na amostra pura ($x = 0$) o filme apresentou o maior valor da magnetização de saturação. Quando teve o incremento do Ce, a magnetização de saturação diminuiu sendo o produto da substituição dos íons de Ce e de Dy no sítio dodecaédrico. Os valores do campo coercitivo dos filmes com $x \leq 0,25$ aumentaram entre 30 Oe e 110 Oe. Como conclusão os autores afirmam que o filme com $x = 0,25$ apresentou grande cristalinidade e um campo coercitivo muito forte com um tamanho de grão de 14 nm.

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Nesta seção abordaremos as técnicas que foram utilizadas para preparar as amostras, e as técnicas utilizadas para caracterização dessas amostras. Para preparar as amostras utilizamos o método da reação por estado sólido. Foram feitas caracterizações estruturais, microestruturais e magnéticas das amostras trabalhadas por meio da difração de raios-X (DRX), microscopia eletrônica de varredura e magnetização.

3.1 Reação do estado sólido

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

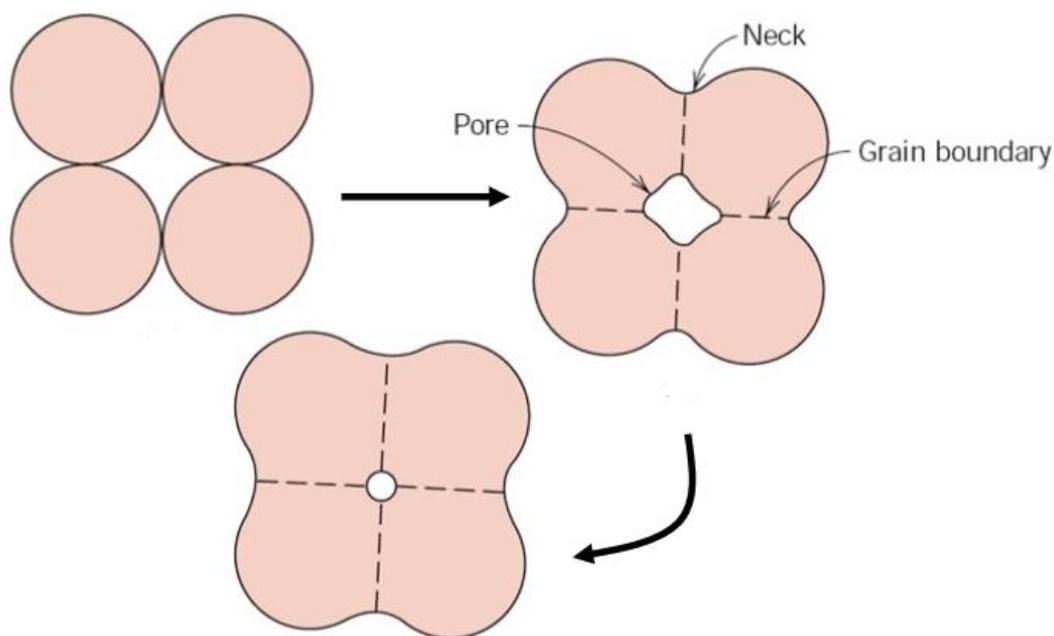
O tratamento térmico ocorre em duas etapas, à etapa da calcinação e a sinterização. Para que possamos obter uma fase específica podemos controlar o tamanho de grão dos materiais. Na calcinação acontece a decomposição dos carbonatos, desidratação, deshidroxilação e a reação dos óxidos para que possam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

Na etapa da sinterização, ocorrem os processos físicos que são característicos para a tecnologia dos materiais cerâmicos. É nessa etapa que suas características são definidas e acontece a formação estrutural final do material. Quando determinada temperatura é alcançada, as reações químicas são ativadas. Porém, essas reações também ocorrem a partir do contato entre as partículas estando em baixas temperaturas. Devemos levar em

consideração que o tamanho dessas partículas, a superfície de contato entre elas, e a temperatura serão fatores importantes para ocorrência das reações. Por isso os reagentes nessa técnica de reação do estado sólido são pulverizados, homogeneizados e compactados.

Podemos elencar relevantes parâmetros nesse processo de reação do estado sólido, como a granularidade dos reagentes, as temperaturas de reações e o tempo de cada reação. A temperatura das reações deve ser bem controlada, tendo em vista que ela pode determinar a fase cristalográfica do produto final. Na figura 12 podemos observar que os grãos do material são formados através de uma ponte, a partir daí o material é compactado e ocorre uma diminuição de ~5% em seu tamanho.

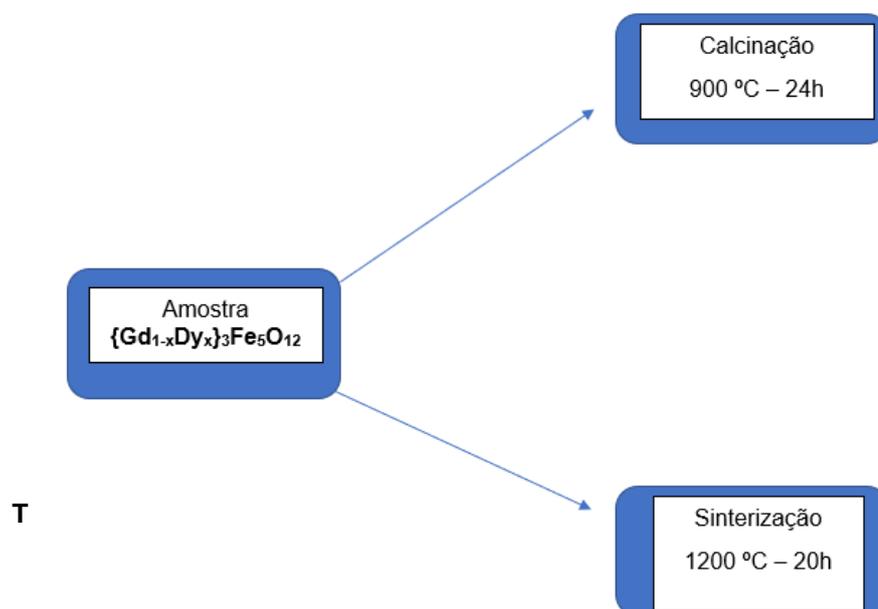
Figura 12: Processo de formação dos grãos por meio da reação do estado sólido.



Fonte: Disponível em <http://slideplayer.com.br/slide/11509963/> . Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

3.2 Preparação das amostras

Para a obtenção de nosso material, as massas dos reagentes foram estequiometricamente calculadas para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Foram previamente pesadas em uma balança analítica com uma precisão de quatro casas decimais. Após a pesagem dos reagentes, eles foram misturados e moídos em um almofariz de ágata durante duas horas, esse tempo foi necessário para que fosse garantido a homogeneidade do pó. Após serem homogeneizadas, as amostras foram calcinadas sob uma temperatura de 900 °C por 24h. Após a calcinação as amostras foram moídas novamente por mais 1h e em seguida foram prensadas utilizando uma pressão de 5 Ton, para a obtenção de uma pastilha de 5 mm de diâmetro. Após a compactação as pastilhas foram colocadas em cadinhos de alumina (Al_2O_3) e foram levadas para o tratamento térmico. Esse procedimento da utilização da técnica de reação do estado sólido é diferente dos já reportados por Amorim (2011), Andrade (2012), Ikesue, *et al.* (1995), Santos (2000), Santos *et al.* (2000), Zanella *et al.* Dos Santos *et al.* Picado (2012), pois utilizam tempo e estilo de moagem diferentes. O tempo e a forma de moagem por meio de um almofariz reportados neste trabalho se assemelha com trabalhos já reportados por Oliveira (2016) e Santos (2011). Podemos acompanhar o esquema desse processo do tratamento térmico por meio da figura 13 onde a amostra foi submetida a uma temperatura de 1200 °C por um tempo de 20 horas. Os reagentes, utilizados para preparação das amostras estão dispostos no quadro 2.

Figura 13: Ilustração do tratamento térmico para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$.

Quadro 2: Reagentes utilizados para preparação das amostras.

REAGENTES	MARCA	PUREZA (%)	Forma
Gd_2O_3	Aldrich	99,99	Pó
Fe_2O_3	Aldrich	97	Pó
Dy_2O_3	Aldrich	99,99	Pó

3.3 Difração de raios-X (DRX)

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

determinar os espaçamentos entre os planos, ou interplanares (d_{hkl}), (CALLISTER, 2000).

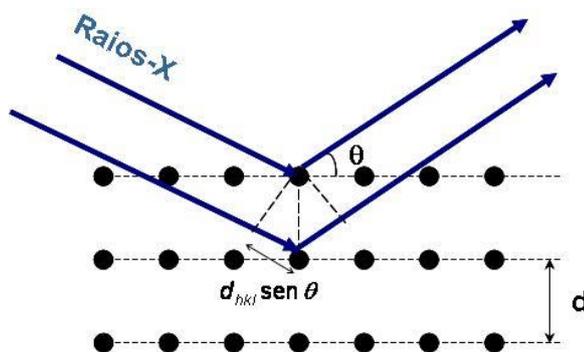
Cada um dos compostos terá conjuntos característicos de valores do parâmetro de rede (d) e relações de intensidade, esses conjuntos podem ser utilizados para a identificação do tipo de material. Para obter os difratograma de raios-x utiliza-se um difratômetro que pode sofrer ajustes para que possamos obter a posição, largura e intensidade de cada linha de reflexão. Podemos obter informações sobre a natureza dos materiais a partir desses três parâmetros, também podemos obter a quantidade, parâmetros da célula unitária, sua cristalinidade, e o tamanho médio dos cristalitos.

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

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

Essa é a equação de Bragg, a qual pode explicar a difração de raios-X. Temos que n é um número inteiro; λ é o comprimento de onda da radiação incidente; d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração. Podemos observar na figura 14 a representação da lei de Bragg para explicação da difração de raios-X.

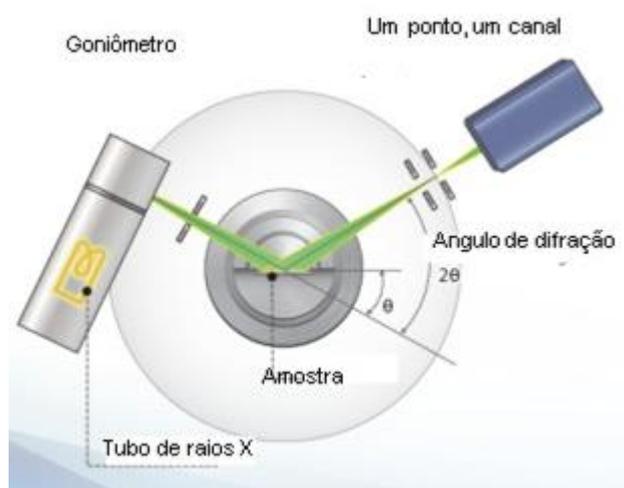
Figura 14: Representação esquemática da difração de raios-X.



Fonte: Barsa (1998).

O parâmetro de rede e as intensidades variam de material para material, tendo eles seus parâmetros de rede individuais. O parâmetro de rede e a intensidade dos picos podem ser utilizados para identificação do material por meio do difratograma de raio-X, estes difratogramas são obtidos através de um difratômetro (figura 15), o qual pode ser ajustado para obter a posição, da intensidade e largura de cada reflexão gerada no interior do difratômetro.

Figura 15: Esquema de um difratômetro de raios-X.



Fonte: Disponível em

<<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/onesight-1.shtml>>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

3.4 Método do refinamento Rietveld

Segundo Casagrande *et al.* (2004) o método do refinamento Rietveld consiste em ajustar parâmetros estruturais, parâmetros de rede, anisotropia, etc. assim como parâmetros experimentais que dependem das condições de experimentação. Este método é uma técnica muito utilizada para determinar a estrutura cristalina e fazer uma análise quantitativa das fases por meio dos

espectros de difração de raios-X ou de nêutrons. O método se baseia na comparação do espectro obtido, com um espectro calculado a partir dos parâmetros cristalográficos das fases existentes na amostra, (PAIVA-SANTOS, 2006).

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

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

- Não estruturais: Assimetria, 2θ -zero, coeficientes de background, orientação preferencial e largura a meia altura (U , V e W).
- Estruturais: parâmetros de rede, posições atômicas, parâmetros de vibração térmica, fator de escala e ocupação do sítio.

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

$$R_B = \frac{\sum |I_k(\text{exp}) - I_k(\text{sim})|}{I_k(\text{exp})} \quad (3.2)$$

$$R_p = \frac{\sum |Y_i(\text{exp}) - Y_i(\text{sim})|}{\sum |Y_i(\text{exp})|} \quad (3.3)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum w_i (y_i(\text{exp}) - y_i(\text{sim}))^2}{\sum w_i |y_i(\text{exp})|}^{\frac{1}{2}} \quad (3.4)$$

Onde I_k é a intensidade atribuída a k -ésima reflexão de Bragg no final do refinamento. $I_k(\text{exp})$ e $I_k(\text{sim})$ são as intensidades experimentais e simuladas para

a reflexão de Bragg. O resultado é considerado ideal quando o difratograma calculado é mais próximo do observado, fornecendo um baixo índice de R_{wp} .

Para terem uma boa aceitação, os valores de R_{wp} e R_{exp} devem estar entre 2% e 10%, porém são aceitos valores entre 10% e 20% Marques (2010).

Para fazer uma avaliação da qualidade do modelo estrutural que foi refinado, devemos calcular a função *ds* intensidades integradas dos picos, o R_{Bragg} ,

$$R_{Bragg} = 100 \left(\frac{\sum |I''_0 - I_c|}{\sum I''_0} \right) \quad (3.5)$$

3.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

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

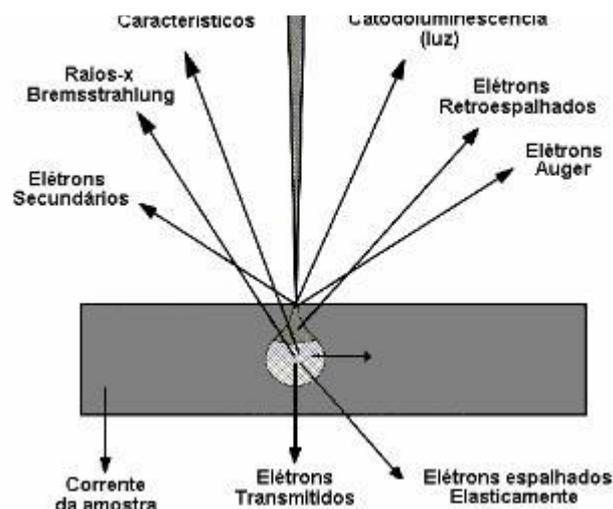
Esse tipo de técnica é recente e muito útil. O feixe de elétrons faz uma varredura por toda superfície da amostra, e a reflexão dos feixes é coletado, e exibido por meio de um tubo de raios catódicos (parecido com uma tela de TV). Nessa tela, as imagens podem ser fotografadas, e representam as características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

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

3.5.1 Processos básicos de operação

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons ao invés de fótons utilizados em um microscópio convencional o que melhora a resolução das imagens, Dedavide *et al.* (2007). O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) tem como princípio a utilização de um feixe de elétrons com um pequeno diâmetro que faz uma exploração em toda superfície da amostra, e em seguida transmite o sinal do detector a uma tela catódica. Como resultado dessas interações ocorre emissões de elétrons ou fótons da superfície da amostra, como ilustrado na figura 16.

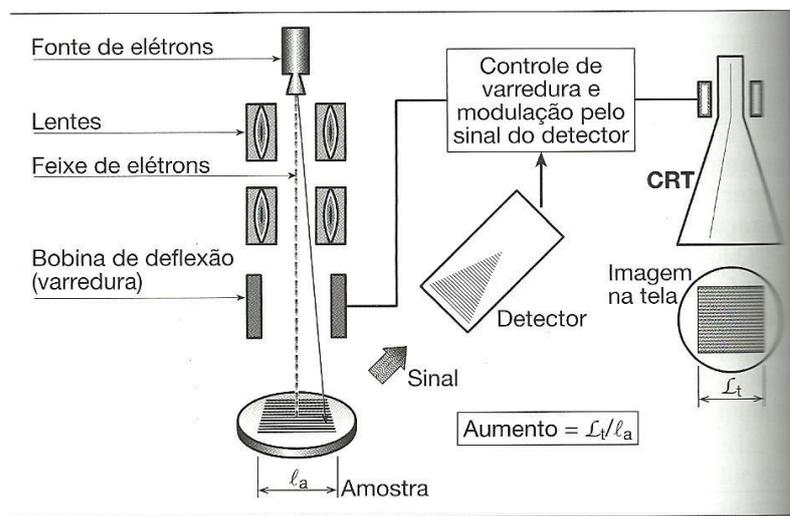
Figura 16: Esquema da interação dos elétrons com a amostra.



Fonte: Maliska (2005).

Uma grande quantidade de elétrons que são emitidos neste processo podem ser coletados por detectores apropriados. Podemos modular o brilho do tubo de raios catódicos (CRT) por meio da saída dos detectores, onde as entradas x e y realizam movimentos sincronizados com a voltagem x – y de rastreamento do feixe de elétrons. E a imagem é formada no tubo de raios catódicos. A figura 17 mostra o modelo esquemático que nos permite observar que cada ponto na superfície da amostra que o feixe incide, é mapeado diretamente sobre um ponto da tela do tubo de raios catódicos.

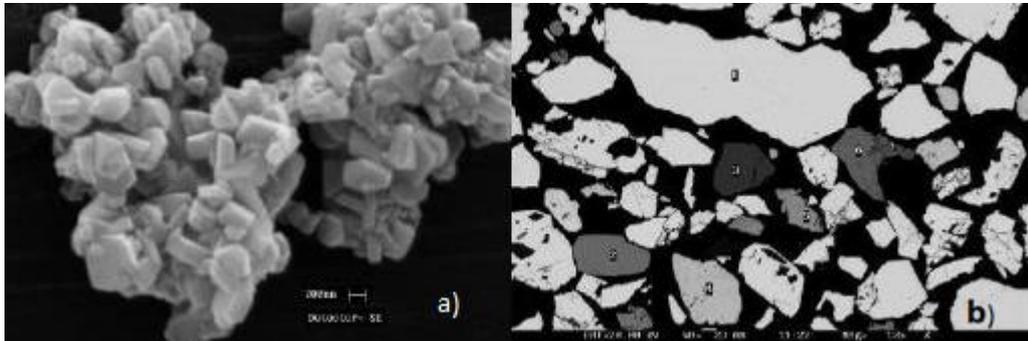
Figura 17: Esquema do processo de operação do MEV.



Fonte: Batalha (2013).

Através do MEV podemos obter imagens por três processos que são produzidos por mecanismos diferentes e operados de com suas energias. Podemos obter imagens de elétrons secundários (figura 18a), imagens de elétrons retro-espalhados (figura 18b) e mapas elementares de raios-X.

Figura 18: (a) Microscopia utilizando elétrons secundários. (b) Microscopia utilizando elétrons retro-espalhados.



3.6 Medidas magnéticas VSM

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

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

O magnetômetro mais sensível possui como elemento sensor o SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), (VERSALAB). Esse sensor nos permite realizar medidas magnéticas tanto em modo AC (campos magnéticos oscilantes que varia de 10^{-4} a 4,52 Oe) quando em modo DC (campos magnéticos estáticos que variam entre -50 kOe e 50 kOe), devemos

considerar uma taxa de temperatura que varia entre 1,7 K e 400 K. Dessa forma, podemos sondar todos os fenômenos magnéticos. Na figura 19, podemos observar um magnetômetro de amostra vibrante SQUID.

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

Figura 19: Magnetômetro de amostra vibrante SQUID.



Fonte: Disponível em <http://www.cab.cnea.gov.ar/inn/index.php/equipamiento/microscopia/microscopias-optica/itemlist/tag/Magnetizaci%C3%B3n>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

4 ESTUDO DAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Nesta seção iremos abordar e discutir os resultados das medidas magnéticas que foram realizadas para o sistema $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 . Com campos magnéticos aplicados de 1.0 KOe ; 5.0 KOe ; 10.0 KOe ; 20.0 KOe e 30.0 KOe sendo aplicados, com a temperatura em um intervalo de 50 a 800 K .

4.1 Caracterização magnética

Com o intuito de obtermos as curvas de magnetização tipo *ZFC*, as amostras foram resfriadas até atingirem uma temperatura de 50 K sem estarem na presença de um campo magnético externo. O campo magnético é aplicado a partir do momento em que a amostra atinge essa temperatura, que é a temperatura inicial de nossas medidas magnéticas. Na medida em que o campo vai sendo aplicado, também vamos tendo uma variação na temperatura saindo de 50 K até 300 K , dessa forma temos a formação de um ciclo *FC*. As medidas *ZFC-FC* têm como principal objetivo desvendar as características magnéticas do material que está sendo submetido ao teste, dessa forma pode demonstrar o comportamento magnético do material se o mesmo é paramagnético, ferromagnético, etc.

4.2 Dependência da magnetização em função da temperatura

As figuras 20 a 24 mostram a dependência da magnetização em magnétons de Bohr em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 . Com campos magnéticos de 1.0 KOe ; 5.0 KOe ; 10.0 KOe ; 20.0 KOe e 30.0 KOe sendo aplicados, com a temperatura em um intervalo de 50 K a 800 K . As inserções mostram os resultados para o intervalo de 200 K a 600 K .

Figura 20: Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ em um campo constante de 1.0 KOe . A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600 K

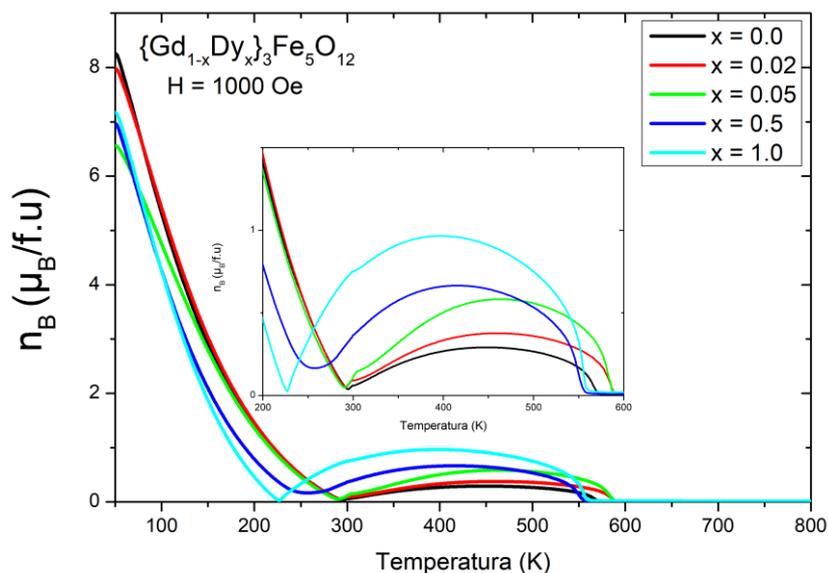


Figura 21: Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em um campo constante de 5.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a 600

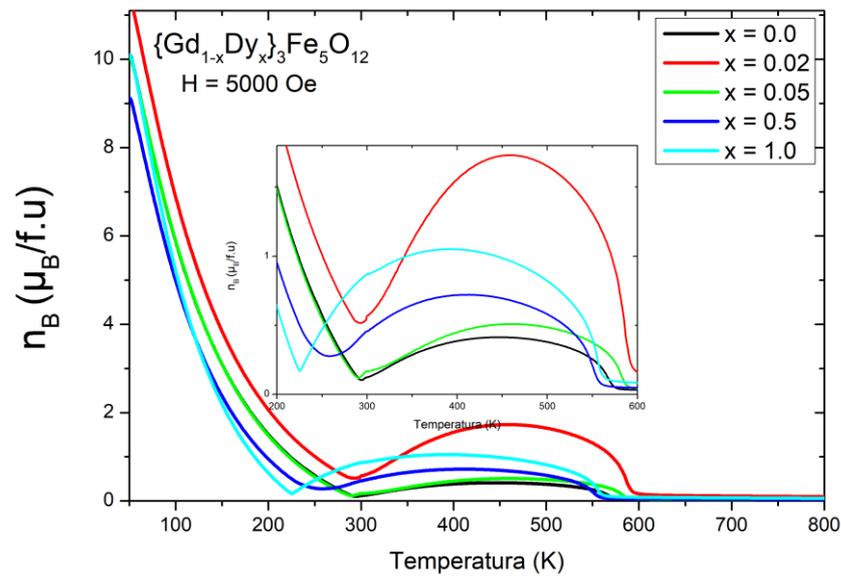


Figura 22: Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em um campo constante de 10.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a

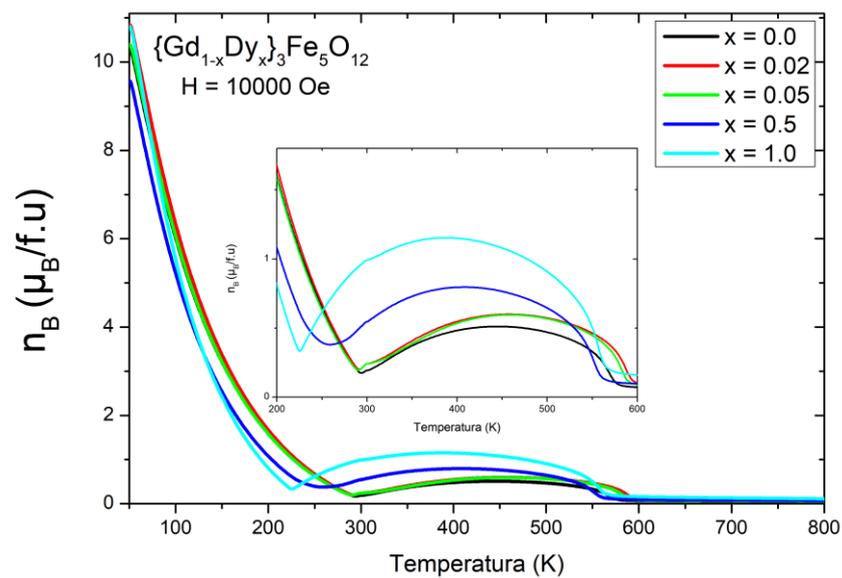


Figura 23: Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em um campo constante de 20.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a

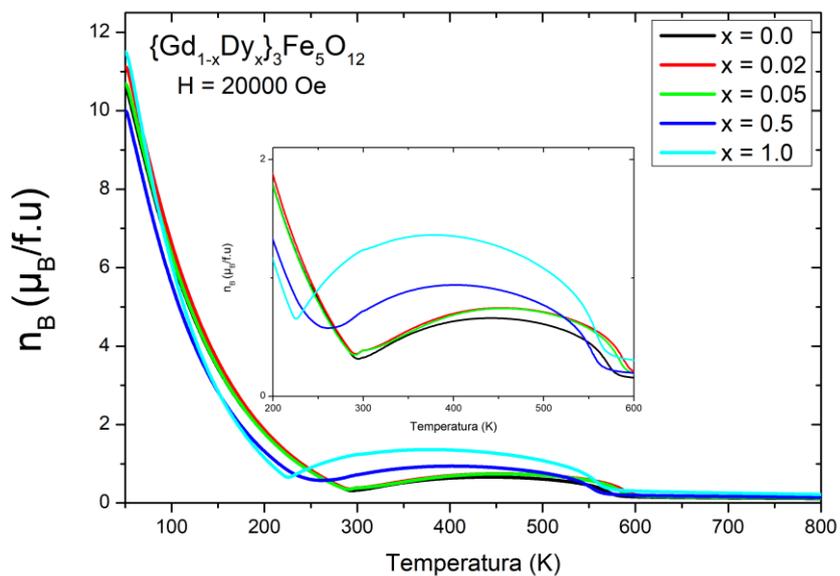
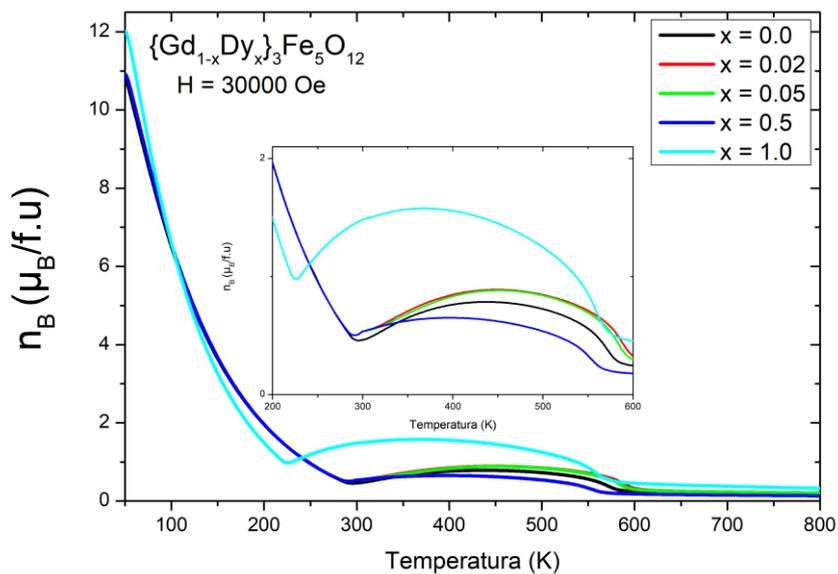


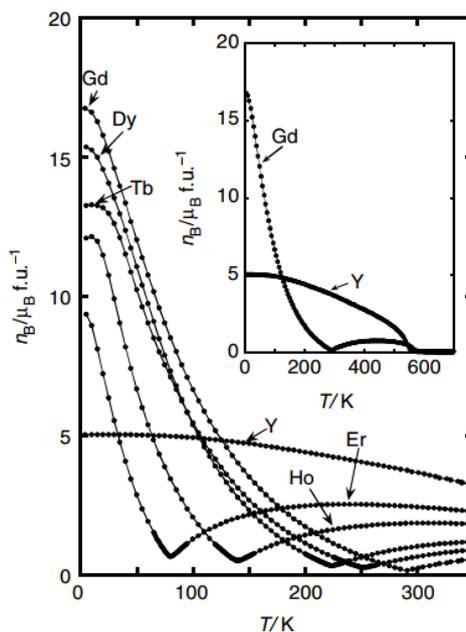
Figura 24: Magnetização em magnétons de Bohr versus temperatura de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em um campo constante de 30.0 KOe. A inserção mostra os resultados na faixa de temperatura de 200 K a



Em seu trabalho Emura (2008) apresenta curvas de magnetização em magnétons de Bohr versus a temperatura para uma série de elementos terras raras a um campo constante de 10,0 KOe como podemos observar na figura 25. Dentre esses elementos encontramos o disprósio (Dy) e o gadolínio (Gd) que apresentam uma T_{comp} de $\cong 224$ e 291 K. Em nossos gráficos podemos observar que a amostra com $x = 1.0$ ($Dy_3Fe_5O_{12}$) e $x = 0$ ($Gd_3Fe_5O_{12}$) em todos os gráficos apresenta uma T_{comp} semelhante ao que foi reportado anteriormente por Emura (2008).

Observamos através dos gráficos da magnetização versus temperatura que quando existe uma variação nos valores de x , a T_{comp} tende a diminuir proporcionalmente em direção ao valor da T_{comp} do disprósio ($\cong 224$ K), isso já era esperado devido a uma diminuição no número dos íons Gd^{3+} e um aumento no número de íons Dy^{3+} com a dopagem realizada.

Figura 25: Magnetização em magnétons de Bohr por unidade de fórmula versus temperatura para granadas de ferro raras $R_3Fe_5O_{12}$ ($R = Y, Gd, Tb, Dy, Ho$ e Er) em um campo constante de 10,0 KOe. A inserção mostra os resultados de Y e Gd na faixa de temperatura de 5.0 K



Fonte: Adaptado de ZANATA (2006).

Na *tabela 3* podemos observar que quando o campo magnético sofre um aumento a T_{comp} e a magnetização dos materiais passam por alterações. Observamos também que as amostras com $x = 0.02$ e $x = 0.05$ mantêm sua T_{comp} muito próxima da T_{comp} do gadolínio, devido a variações muito pequenas na quantidade de íons de gadolínio, que não chega a interferir no seu valor de T_{comp} .

Por outro lado, quando o valor de $x = 0.5$ pode observar que acontece um deslocamento no valor da T_{comp} da amostra no sentido do valor da T_{comp} do disprósio. Já esperávamos este comportamento tendo em vista que com o aumento de x , teríamos um aumento na quantidade dos íons de disprósio na estrutura, e logo também iríamos ter as respostas do momento magnético do disprósio e não mais do gadolínio.

Várias granadas de elementos terras raras tem um ponto de compensação T_{comp} no qual a magnetização espontânea das suas sub-redes é nula (ALIEV, 2004). Quando pegamos um valor abaixo da T_{comp} , temos a existência do ferrimagnetismo, as sub-redes da magnetização são anuladas por outros elementos, e a magnetização resultante em T_{comp} chega à zero. O momento magnético dos íons terras raras são opostos ao momento magnético dos íons Fe^{3+} , ou seja, quando temos valores abaixo da T_{comp} o valor da magnetização dos íons Fe^{3+} é nulo, e acima da T_{comp} quem passa a ser nulo é o valor da magnetização dos íons terras raras. A magnetização resultante das sub-redes dos íons Fe^{3+} não dependerá do campo externo, pois este possui uma elevada temperatura de Curie, acima dos 550 K, ao contrário dos íons terras raras R^{3+} que são dependentes do campo externo (EMURA, 2008).

A figura 26 mostra as curvas de magnetização ($M-H$) para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 com um campo aplicado de 30.0 KOe, em uma temperatura de 50 K. A saturação nessa temperatura é alcançada em todas as amostras devido ao campo aplicado ser muito forte, pois amostras com temperaturas dispostas num intervalo entre 1,4 – 8,1 K a saturação de granadas de terras raras contendo Dy e Gd não era atingida quando eram aplicados campos inferiores a 15.300 Oe, para atingir a saturação

magnética do material em 50 K o campo aplicado deveria ser superior a 15.300 Oe. GELLER *et al.* (1965).

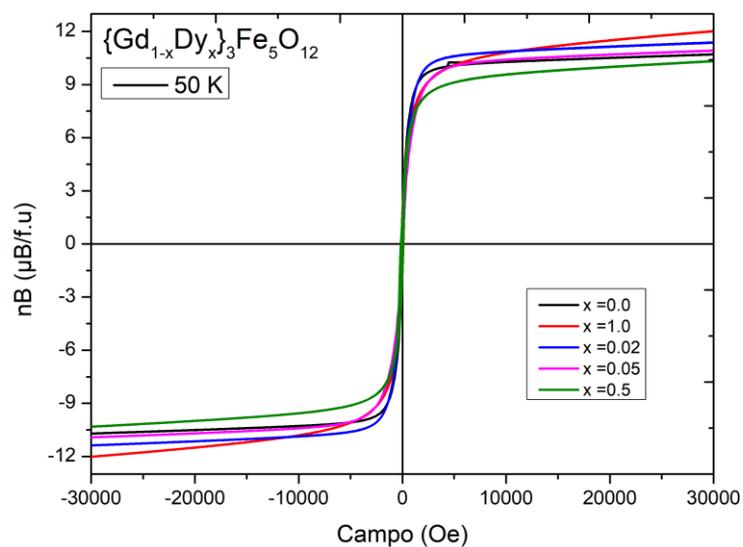
As figuras 27a e 27b apresentam várias curvas de histerese para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$ onde em a) as curvas de histerese são para $T \leq T_{comp}$ e em b) as curvas de histerese são para $T > T_{comp}$. Podemos observar que a curva de magnetização numa temperatura de 222.25 K é linear, ou seja, é uma linha reta. Isso acontece porque essa é a T_{comp} correspondente a essa amostra, e é nesse ponto que ocorre uma transição de fase, a amostra passa a ser paramagnética e a curva característica para materiais paramagnéticos é linear. No quadro 5 podemos observar os valores máximos de H_c antes e após a T_{comp} .

As curvas de histerese para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05$ e 0.5 estão dispostas no apêndice A.

Quadro 3: Temperatura de compensação T_{comp} para granadas de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ submetidos a variados campos magnéticos.

Amostra	Campo Magnético									
	1000 Oe		5000 Oe		10000 Oe		20000 Oe		30000 Oe	
x	T_{comp} (K)	n_B ($\mu_B/f.u$) (T = 50 K)	T_{comp} (K)	n_B ($\mu_B/f.u$) (T = 50 K)	T_{comp} (K)	n_B ($\mu_B/f.u$) (T = 50 K)	T_{comp} (K)	n_B ($\mu_B/f.u$) (T = 50 K)	T_{comp} (K)	n_B ($\mu_B/f.u$) (T = 50 K)
0	291.2	8.25	292.3	10.1	292.3	10.04	295.3	10.5	296.7	10.7
0.02	291.2	8.00	295.9	11.1	292.3	10.84	295.3	11.2	296.7	10.8
0.05	291.2	6.58	292.3	10.1	292.3	10.20	295.3	10.7	296.7	10.8
0.5	261.0	6.98	258.6	9.1	258.6	9.50	256.2	10.0	289.4	10.8
1.0	227.5	7.20	223.8	10.1	226.2	10.80	224.9	11.5	227.5	11.9

Figura 26: Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado constante de 30.0 KOe em 50 K para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0

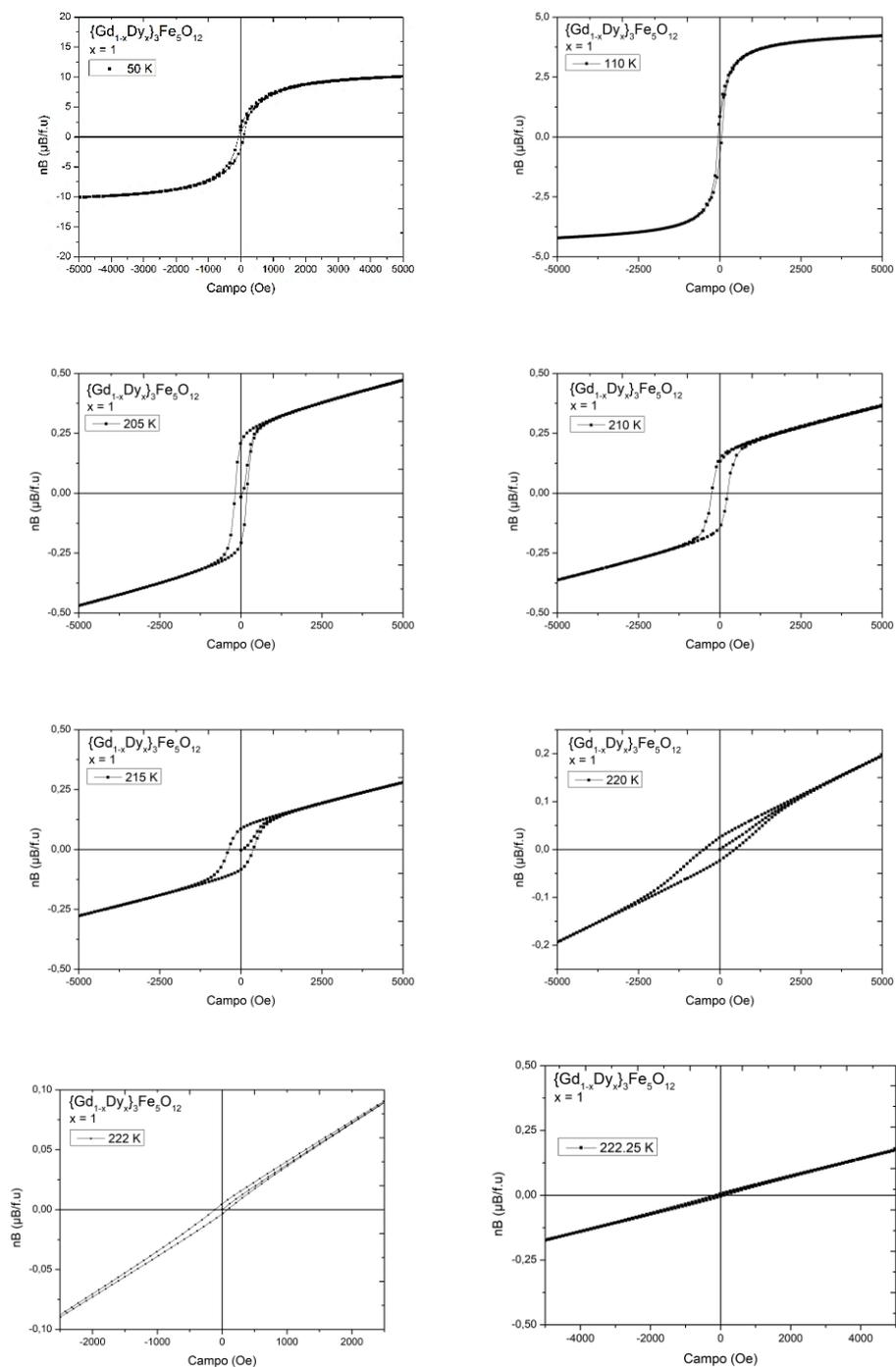


Quadro 4: Dependência de H_c em função da temperatura para granadas de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$

T (K)	H_c (Oe)
222	98,018
222,25	105,7398
222,5	133,9865
223	218,783
224	425,993
225	513,89
226	497,586
228	398,245
230	340,774
235	207,433
240	147,46
245	106,83
250	98,588
255	66,896
270	37,5241
290	13,908
300	20,939

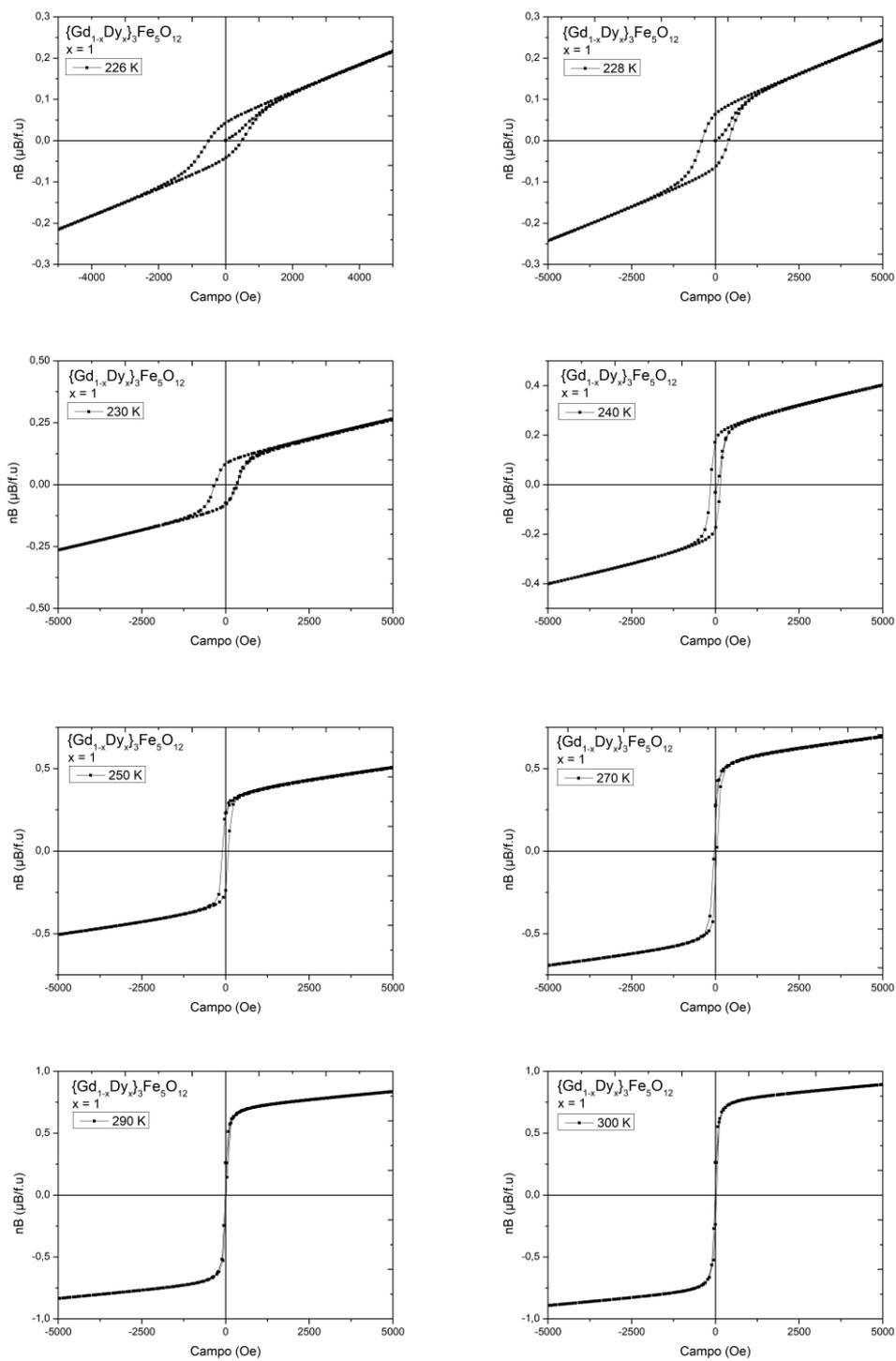
A partir da análise do *quadro 4*, podemos observar os valores máximos de H_c antes e após a T_{comp} . Antes da T_{comp} observamos que em 221 K temos um valor de H_c de ~247 Oe que é considerado o valor máximo antes da T_{comp} . Após a T_{comp} observamos numa temperatura de 223 K um valor de H_c igual a 250 Oe, este sendo o maior valor após a T_{comp} . Diante disso vemos que não há uma grande discrepância entre esses valores, e está dentro dos intervalos dos resultados reportados anteriormente por UEMURA *et al.* (2008).

Figura 27a: Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{\text{comp}}$ e b) $T > T_{\text{comp}}$



(a)

Figura 27b: Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{\text{comp}}$ e b) $T > T_{\text{comp}}$.



(b)

4.3 Dependência da força coercitiva (H_c) em função da temperatura

A formação de picos da força coercitiva H_c próximo da T_{comp} é um comportamento muito conhecido no estudo das granadas de ferro e elementos terras raras. Segundo Hanton *et al.* (1965) na T_{comp} , os cristais da granada de elementos terras raras estão em um estado de domínio único, onde a inversão da magnetização ocorre por rotação em vez de movimento da parede de domínio. As figuras 4.8 a 5.2 apresentam a dependência da força coercitiva (H_c) em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 com um intervalo de temperatura entre 200 K e 300 K . Um pico duplo é claramente observado na amostra $x = 1.0$ (figura 31) próximo a sua T_{comp} ; podemos observar os valores da força coercitiva (H_c) e da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$ por meio da tabela 2, onde o valor máximo de H_c em $T \leq T_{comp}$ é $\sim 247\text{ Oe}$ em uma temperatura de 221 K e quando $T > T_{comp}$ observamos um valor de H_c máximo de $\sim 251\text{ Oe}$ em uma temperatura de 223 K .

Também podemos observar a presença de um pico duplo na amostra $x = 0.0$ (figura 28) próximo a sua T_{comp} ; onde o valor máximo de H_c em $T \leq T_{comp}$ é de $\sim 189\text{ Oe}$ em uma temperatura de 285 K ; e quando $T > T_{comp}$ temos um valor máximo de H_c de $\sim 195\text{ Oe}$ em uma temperatura de 294 K . Os valores de H_c máximo e de suas respectivas temperaturas podem ser consultados por meio do quadro 3.

O pico duplo também está presente na amostra $x = 0.02$ (figura 30) em um ponto próximo de sua T_{comp} ; onde podemos observar que o valor máximo de H_c em $T \leq T_{comp}$ é de $\sim 164\text{ Oe}$ em uma temperatura de 280 K ; e quando $T > T_{comp}$ temos um valor máximo de H_c de $\sim 176\text{ Oe}$ em uma temperatura de 292 K . Os valores de H_c máximo e de suas respectivas temperaturas podem ser consultados por meio do quadro 5.

Quadro 5: Dependência de Hc em função da temperatura para granadas de $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05$ e 0.5 na sequência.

T (K)	Hc (Oe)	T (K)	Hc (Oe)	T (K)	Hc (Oe)	T (K)	Hc (Oe)
230	14,72	50	4,516	50	14,357	50	62,94
250	42,128	70	5,705	70	7,879	70	50,532
260	59,561	90	6,106	90	8,441	90	42,946
265	65,517	110	5,357	110	5,815	110	43,51
270	89,404	130	2,107	130	7,575	130	41,673
275	108,456	150	5,072	150	4,147	150	56,557
280	147,445	170	7,163	170	8,972	170	61,755
285	189,476	190	11,537	190	11,602	190	66,131
290	111,551	210	8,143	210	24,511	210	85,642
292	159,349	230	9,952	230	27,735	230	98,808
294	194,7443	250	25,698	250	47,572	235	103,344
295	193,255	265	72,937	265	71,505	240	111,912
297	175,539	270	87,7971	270	80,378	245	131,139
300	148,934	275	122,989	275	123,571	250	167,021
305	97,449	280	164,264	280	170,818	255	186,625
310	77,775	285	153,083	285	173,569	257	194,358
315	61,124	288	114,33	288	172,906	259	199,164
320	54,544	290	153,719	290	201,761	260	201,463
325	58,36	291	172,727	291	203,939	262	211,285
		292	176,508	292	196,756	265	196,969
		293	174,026	293	182,495	270	175,673
		294	168,876	294	171,991	275	162,383
		295	161,547	295	159,325	280	146,395
		300	102,643	300	112,355	285	136,051
		305	83,699	305	78,894	290	110,344
		310	68,443	310	62,702	300	86,206
		315	57,785	315	55,427		
		320	53,351	320	46,559		

Figura 28: Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0$. Um pico duplo foi observado entre 250 K e 300 K.

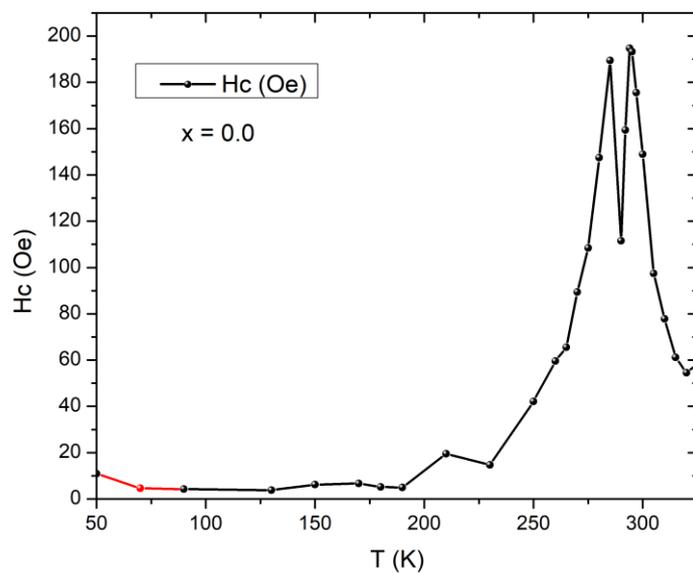


Figura 29: Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.05$. Com aplicação da 1ª derivada.

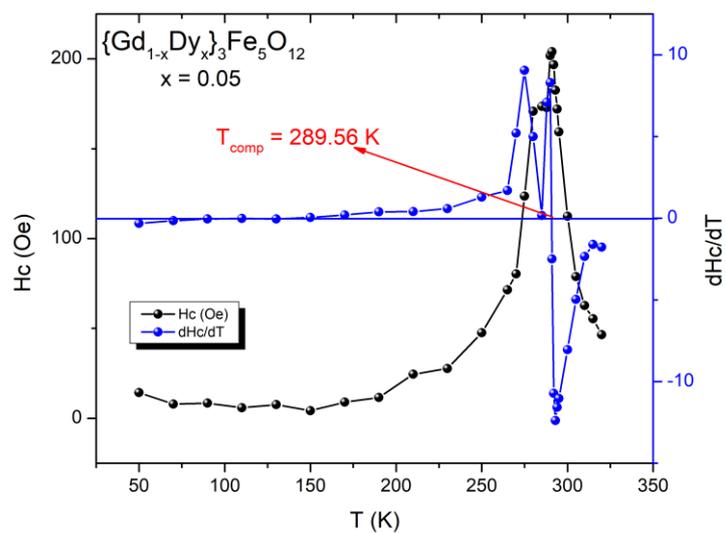


Figura 30: Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.02$. Um pico duplo foi observado entre 250 K e 300 K.

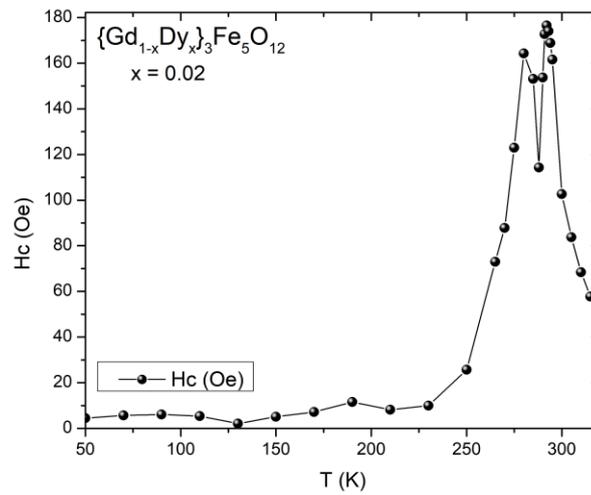


Figura 31: Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 1.0$. Um pico duplo foi observado entre 200 K e 250 K.

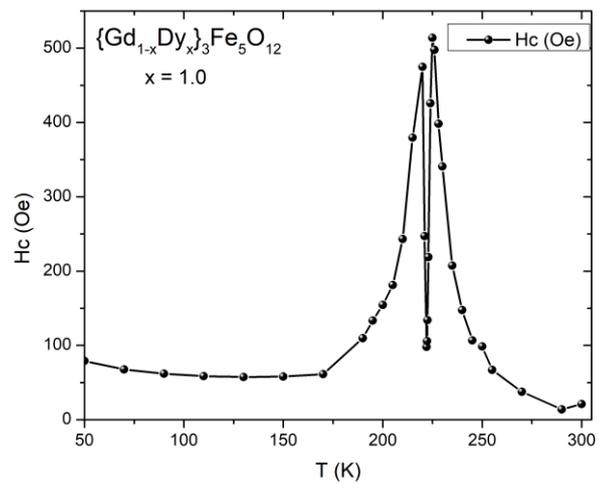
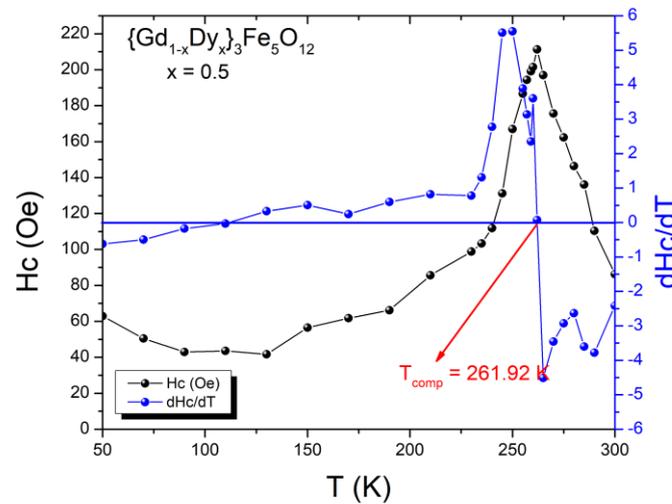


Figura 32: Dependência da força coercitiva H_c em função da temperatura para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.5$. Com aplicação da 1ª derivada.

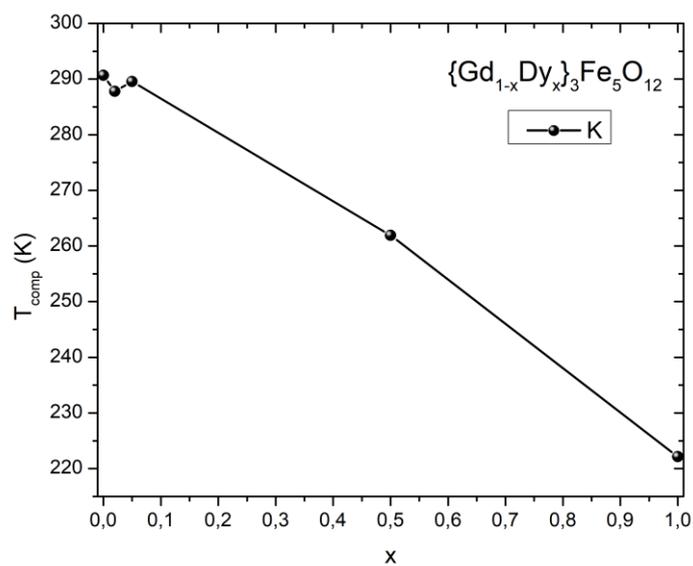


As amostras $x = 0.05$ e $x = 0.5$ (figuras 29 e 32) apresentam um único pico próximo da T_{comp} , e ao compararmos os valores de H_c máximo nas duas amostras percebemos que estes valores estão muito próximos. Em seu trabalho Hanton *et al.* (1965) também reporta a existência de um único pico para as granadas de $GdIG$ e $DyIG$ com valor máximo de H_c aproximado dos valores encontrados neste trabalho. Aplicamos a primeira derivada com o intuito de encontrarmos o valor da T_{comp} no ponto máximo do pico único. Hanton *et al.* (1965) também relataram que quando fizeram outras amostras, dessa vez com um grau de homogeneidade maior apresentaram picos duplos e sugeriu que a homogeneidade da amostra pode ser um dos fatores que influenciam o comportamento de H_c máximo próximo a T_{comp} .

A figura 33 mostra a dependência da T_{comp} em função de x . Percebemos que na medida em que vamos realizando a dopagem, ou seja, na medida em que o valor de x vai aumentando temos uma diminuição na T_{comp} . Isso é explicado pelo fato de que quando temos o aumento do x , temos uma diminuição na quantidade de íons Gd^{3+} o qual a T_{comp} inicial era dependente dele. Quando o valor de x vai aumentando, a T_{comp} vai diminuindo no sentido

da T_{comp} do disprósio, e finalmente quando temos $x = 1.0$ temos uma T_{comp} equivalente a T_{comp} do disprósio.

Figura 33: Dependência da temperatura de compensação em função de x .



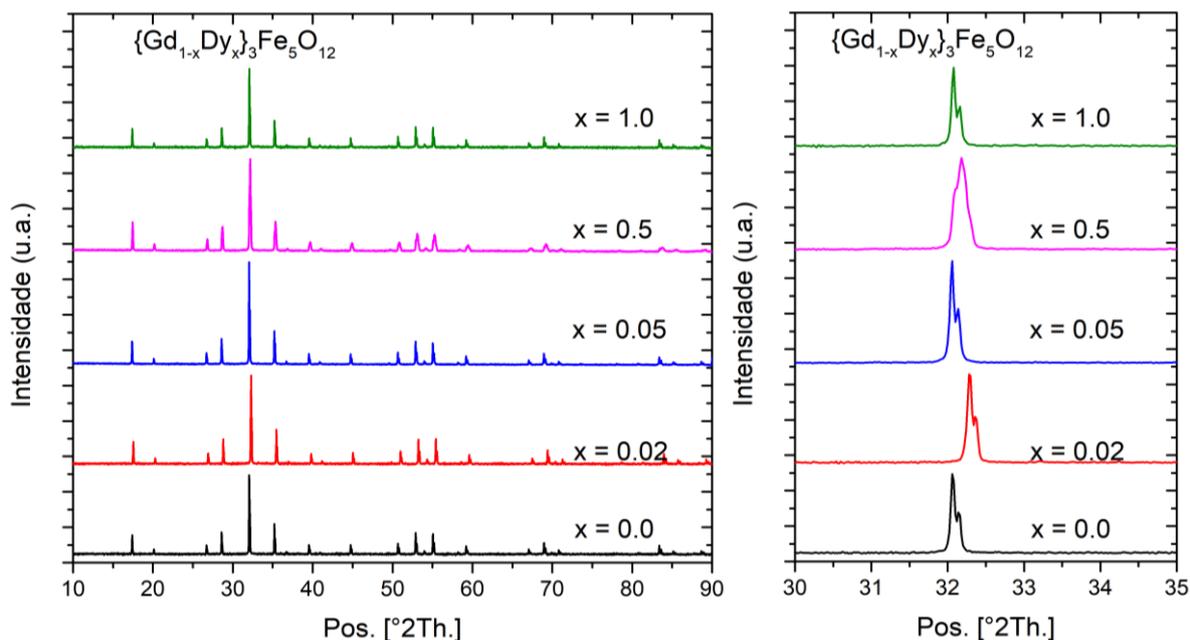
5 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MICROESTRUTURAL

Neste capítulo iremos apresentar os resultados da caracterização estrutural e microestrutural para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 . Para realizar a caracterização estrutural utilizamos a técnica de difração de raios-X a qual foi acompanhada por um refinamento pelo método de Rietveld. A caracterização microestrutural foi realizada utilizando a técnica da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As imagens obtidas através dessa técnica foram muito relevantes para o estudo da morfologia e do processo de crescimento dos grãos.

5.1 Caracterização estrutural por difração de raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) foi realizada em amostras pulverizadas na qual os dados foram obtidos por meio de um difratômetro Bruker D8 Advance Davinci, com radiação $CuK\alpha$ com um comprimento de onda $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Os difratogramas para as amostras de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 estão dispostos na figura 34. O tratamento térmico que utilizamos levou a formação de fase cristalina, e de maneira geral podemos observar a presença da fase granada com ausência de fases secundárias.

Figura 34: DRX comparado para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0



5.2 Refinamento Rietveld

Para realizar o refinamento Rietveld utilizamos o programa *X'Pert*. Os padrões refinados para as amostras de $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 estão dispostos nas figuras 35 a 39.

No refinamento Rietveld de todas as amostras temos as barras indicando as posições de máximo de difração para esta fase. A curva da parte inferior indica a diferença entre os valores medidos e calculados.

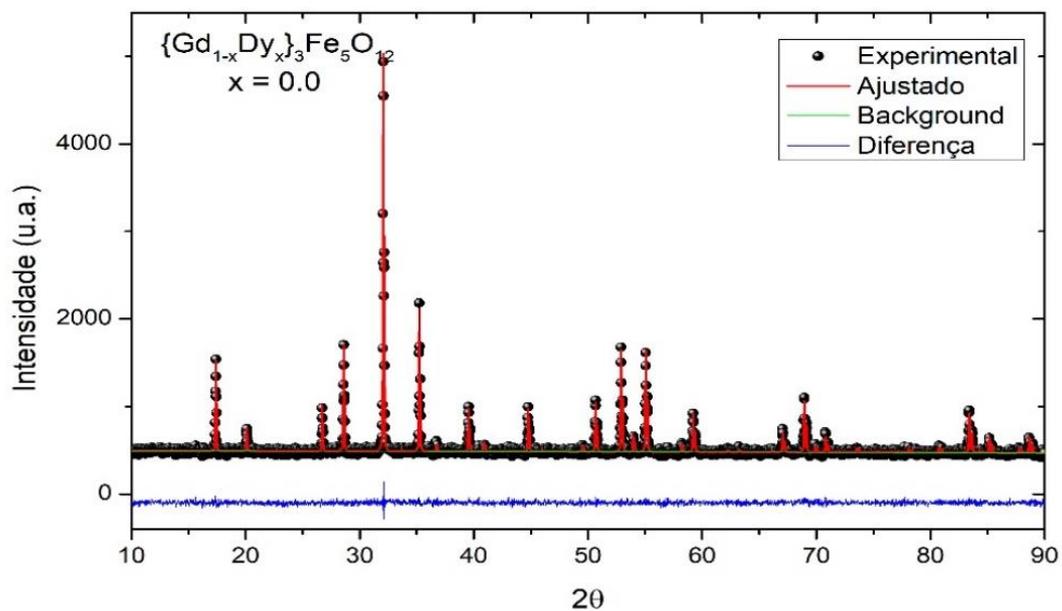
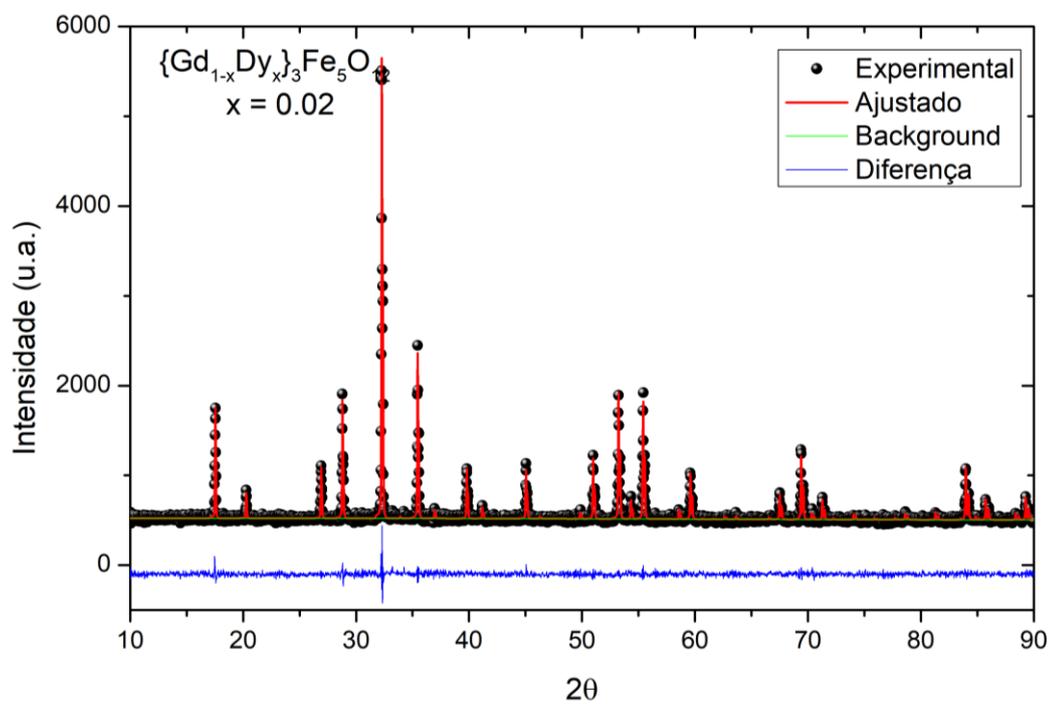
Figura 35: Refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0$.Figura 36: Refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.02$.

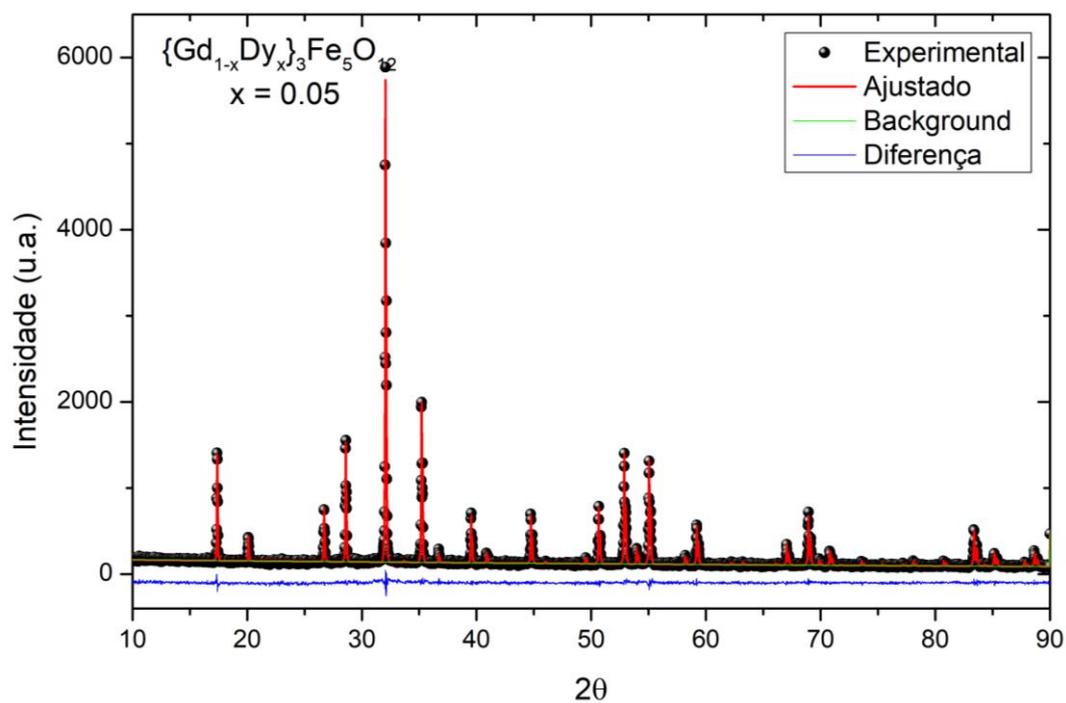
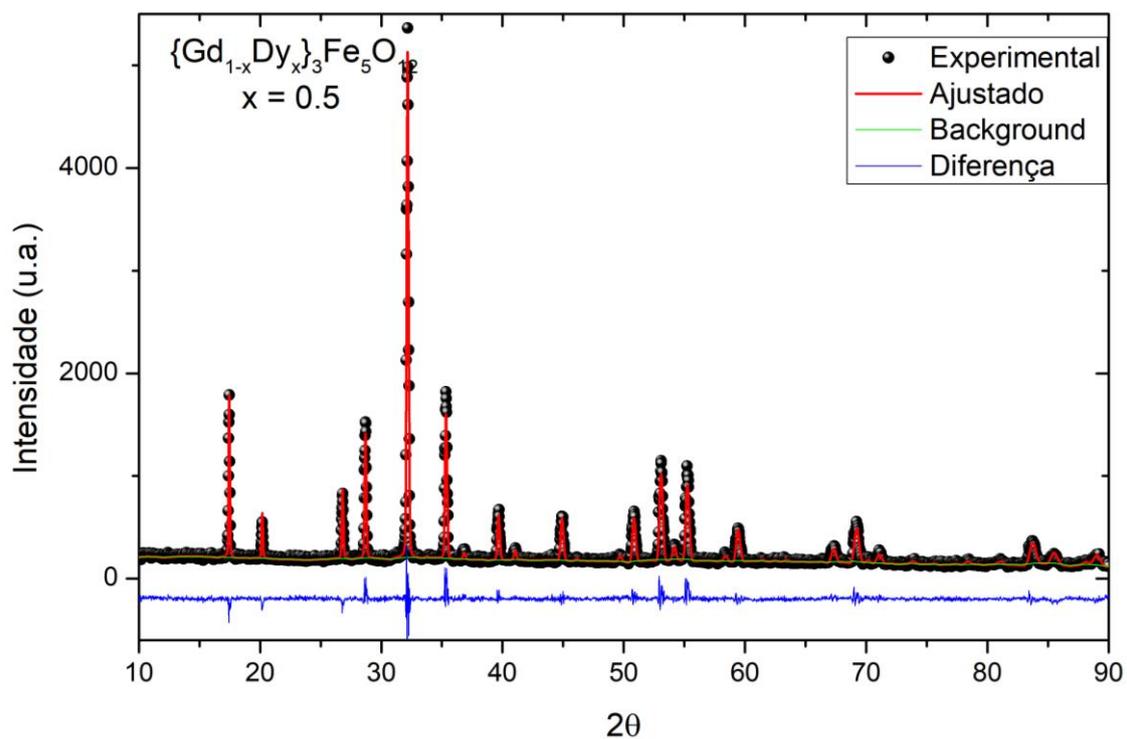
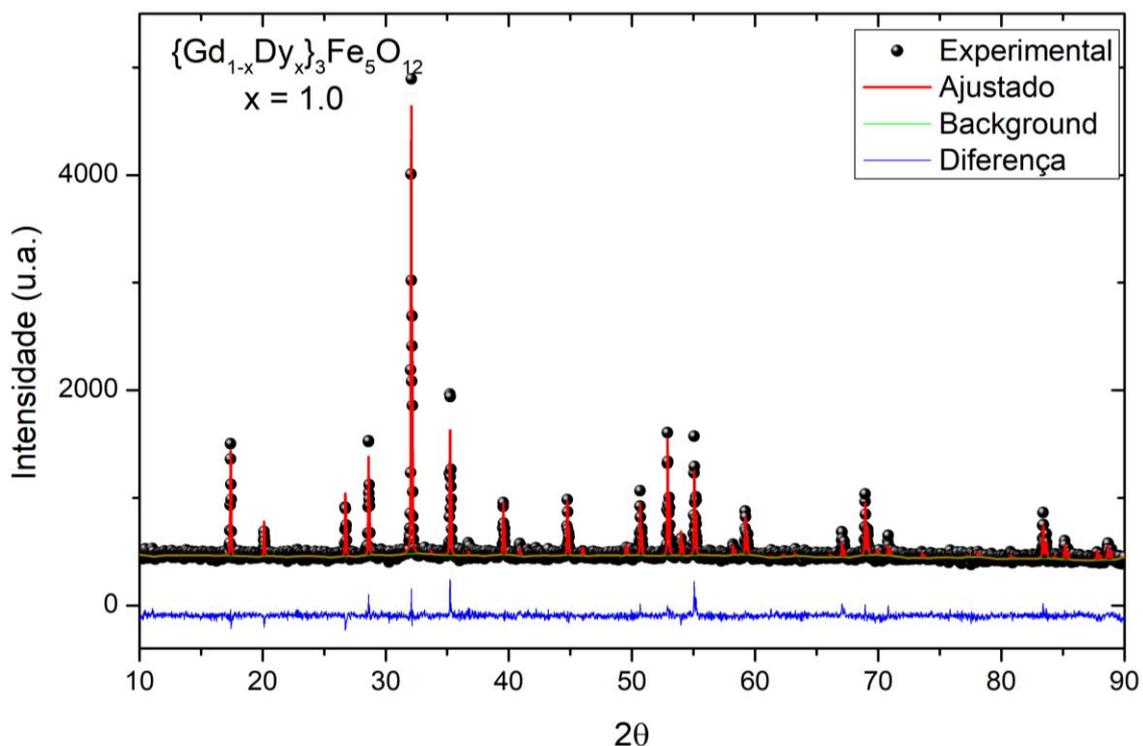
Figura 38: Refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.05$.Figura 37: Refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.5$.

Figura 39: Refinamento Rietveld para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$



Obtivemos um bom ajuste da fase simulada e dos dados medidos em todos os refinamentos realizados. Observamos que o background dos padrões apresenta uma baixa intensidade e planos e não há indícios de fase amorfa em nenhuma das amostras. Podemos observar os parâmetros de rede encontrados por meio do refinamento Rietveld para todas as amostras por meio da tabela 6.

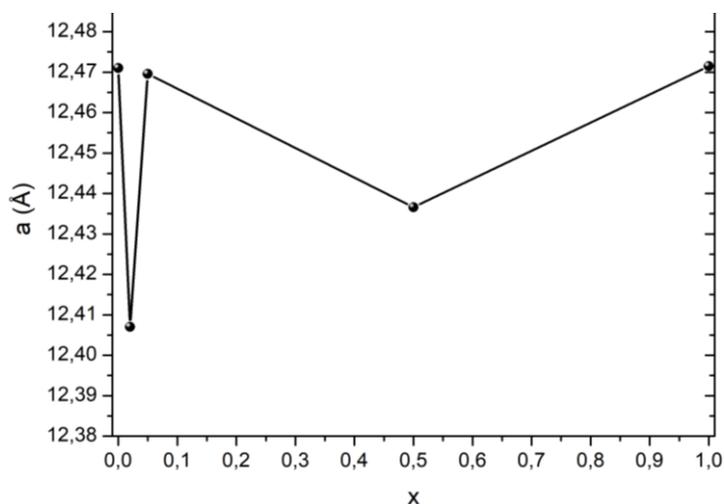
Quadro 6: Parâmetros de ajuste para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0

x	0.0	0.02	0.05	0.5	1.0
a (Å)	12.4710	12.4069	12.4696	12.4365	12.4714
b (Å)	12.4710	12.4069	12.4696	12.4365	12.4714
c (Å)	12.4710	12.4969	12.4696	12.4365	12.4714
α	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000
β	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000
γ	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000	90.0000

A tabela 5 nos mostra os valores dos parâmetros de rede encontrados através do refinamento Rietveld para todas as amostras estudadas nesse trabalho. Podemos observar que todos os ângulos (α , β e γ) são iguais, o que é típico de uma estrutura cúbica. Contudo, ao observarmos os valores dos parâmetros a , b e c vemos que a amostra $x = 1.0$ ($\text{Dy}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$) não está de acordo com a lei de Vegard a qual afirma que os parâmetros da célula unitária são regidos pelo tamanho relativo dos átomos ou íons que atuam no mecanismo de soluções sólidas, ou seja, os íons que substituem outros num mecanismo de substituição, DENTON *et al.* (1991).

Teoricamente quando $x = 1.0$ deveríamos ter parâmetros de rede relativos ao disprosio segundo a lei de Vegard (podemos analisar a figura 40 para compreendermos a dependência do parâmetro de rede em função de x), pois teríamos retirado por meio da dopagem os íons de gadolínio e inserido os íons de disprosio. Com intuito de verificar se tínhamos cometido algum erro chegamos a fazer uma segunda análise de difração de raios-X para a amostra $x = 1.0$ e os parâmetros que estão dispostos na tabela persistiram. Contudo, a caracterização magnética mostrou que o comportamento da amostra era relativo a granada de disprosio.

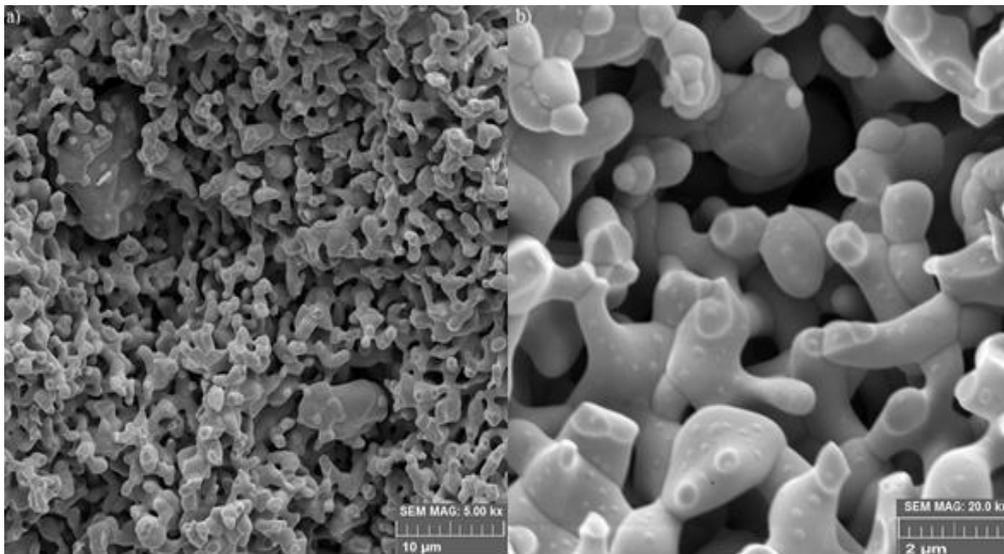
Figura 40: Dependência do parâmetro de rede para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ em função de x .



5.3 Caracterização microestrutural por microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) das superfícies das amostras estão dispostas nas figuras 41 a 45.

Figura 41: Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.0$.



As micrografias que estão dispostas nas figuras 41 a 45 foram obtidas em ampliações de 5.0 Kx e 20.0 Kx. Na figura 41 a qual representa a amostra $x = 0.0$ podemos observar que os grãos apresentam uma boa conexão entre eles apresentando a formação de “pescoço” proveniente do processo de sinterização, apresenta uma quantidade significativa de poros e possui um formato variado entre os grãos. Onde a magnificação é maior, também percebemos uma densificação do material.

A figura 42 apresenta imagens com ampliação de 5.0 Kx e 20.0 Kx representando a amostra $x = 0.02$ a qual apresenta resultados semelhantes às observadas na amostra $x = 0.0$.

Figura 42: Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.02$.

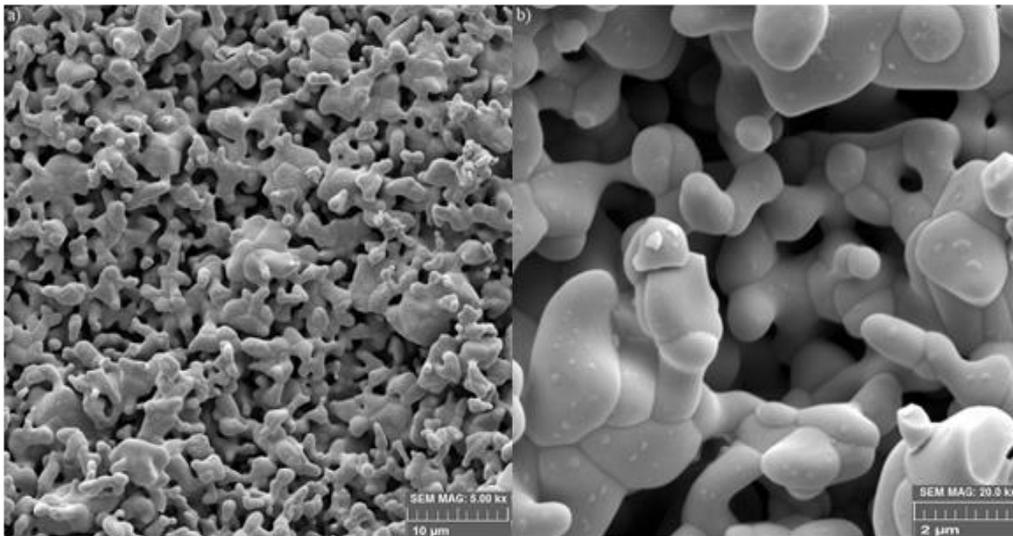
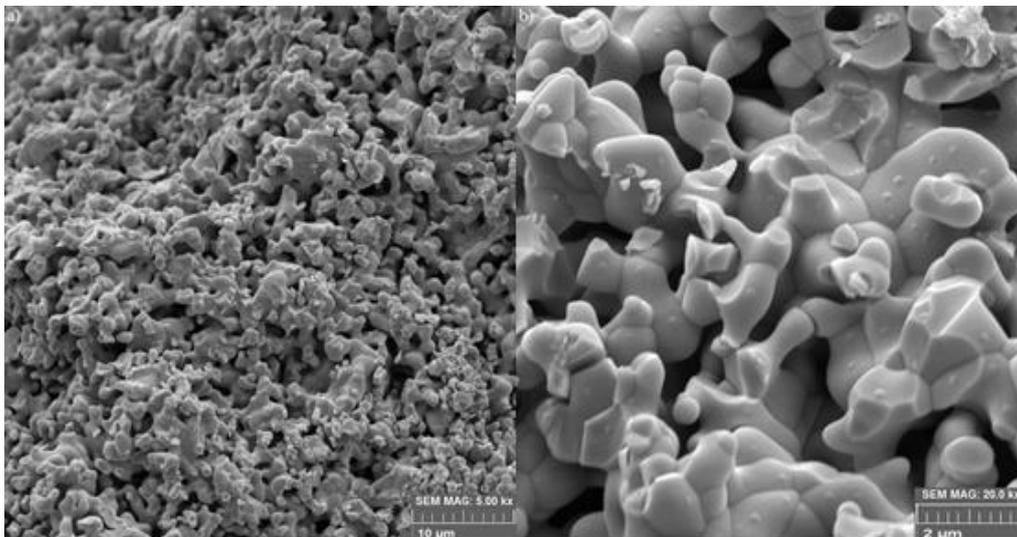
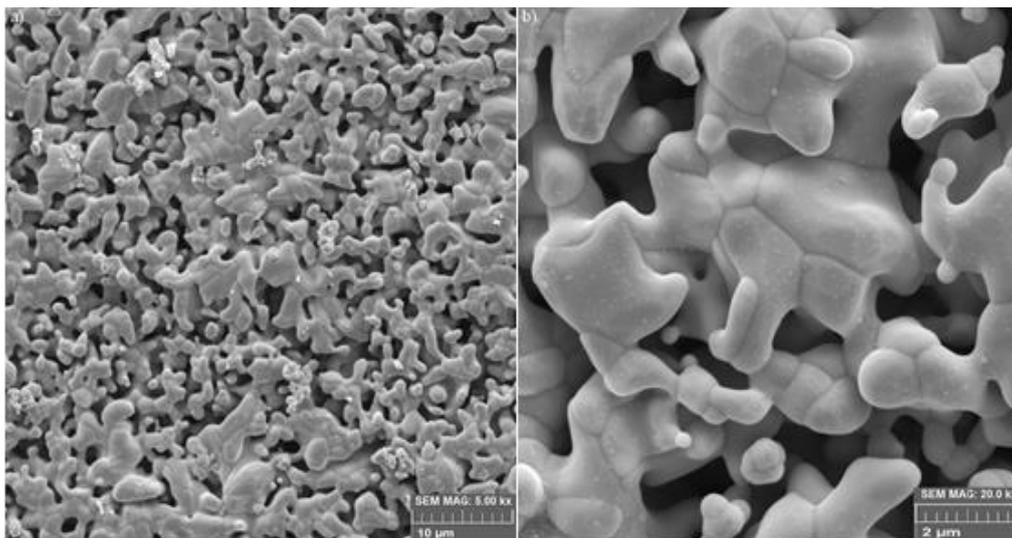


Figura 43: Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.05$.



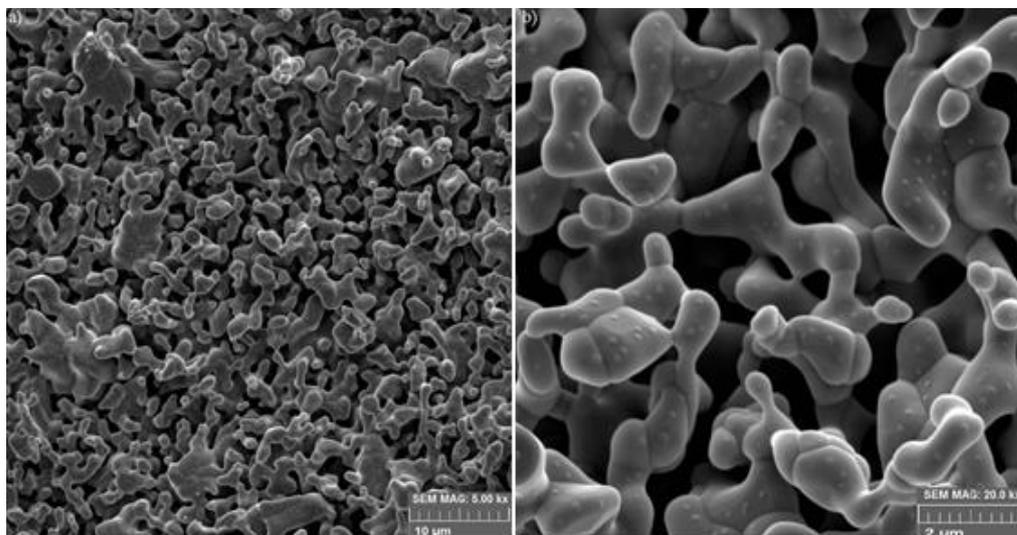
A figura 43 representa a amostra $x = 0.05$ e exibe imagens com ampliações de 5.0 kx e 20.0 kx . Nas imagens com uma maior ampliação podemos observar a homogeneidade na conexão entre os grãos, já nas imagens com uma ampliação menor como no caso da imagem com um aumento de 5.0 Kx percebemos a presença de uma grande quantidade de poros, revelando ser um material poroso. As figuras 44 e 45 exibem as micrografias relativas as amostras $x = 0.5$ e $x = 1.0$, respectivamente. As imagens têm 5.0 kx , 7.0 kx , 10.0 kx e 20.0 kx de ampliação e em todas as imagens podemos observar um aumento na densificação do material, e em consequência desse aumento observamos a diminuição da porosidade do material.

Figura 44: Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.5$.



De forma geral podemos observar que em todas as mostras apresentam uma quantidade de poros significante, contudo nas amostras $x = 0.5$ e $x = 1.0$ observamos que o material apresenta uma maior densificação, ou seja, há uma diminuição na porosidade do material. Também podemos observar que há uma boa conexão entre os grãos devido a homogeneização das amostras, durante a moagem. As amostras também apresentam grãos com maior formação dos “pescoços”, o que nos revela que houve início da sinterização do material.

Figura 45: Micrografia obtida por MEV com aumentos em a) 5.0 Kx e em b) 20.0 Kx para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 1.0$.



6 CONCLUSÕES

Neste trabalho obtivemos êxito na síntese, caracterização estrutural, microestrutural e magnética da estrutura tipo granada $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0, 0.02, 0.05, 0.5$ e 1.0 . As amostras estudadas neste trabalho foram todas preparadas por meio da reação do estado sólido. Diante dos resultados encontrados obtivemos a estrutura tipo granada, com ótimas respostas magnéticas. E percebemos que é possível obter granadas puras de gadolínio e disprósio, e também é possível obter granadas mistas de gadolínio e disprósio. Porém, a amostra $x = 1.0$ apresentou respostas ao *DRX* diferente dos resultados reportados anteriormente pela literatura, e essa amostra terá uma atenção especial em trabalhos futuros.

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

A análise magnética nos mostra o comportamento magnético de cada amostra mediante a variação de temperatura e de composição das granadas. Também podemos observar os valores da força coercitiva através dos gráficos de histerese magnética, os quais estão de acordo com os resultados reportados anteriormente pela literatura, e também obtivemos novos resultados nas curvas de pico duplo que representa a dependência do máximo da coercividade em função da temperatura.

As micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostrou que todas as amostras apresentaram uma boa homogeneidade e conexão entre os grãos na formação do material, essa conexão é resultado de uma boa homogeneização durante a preparação das amostras. O material também apresenta evidência por meio da formação de pescoços entre os grãos de que houve a sinterização. Nas amostras entre $x = 0.0$ e $x = 0.05$ observamos que há uma maior quantidade de poros quando comparadas com as amostras $x = 0.5$ e $x = 1.0$ revelando que aconteceu maior densificação das amostras que possuem uma maior quantidade de disprósio em sua estrutura, tendo em vista que todas as amostras receberam o mesmo tratamento durante a preparação. Diante dos resultados obtidos, observamos que a técnica de síntese empregada se mostrou eficiente diante de todos os resultados encontrados, em relação aos procedimentos adotados em trabalhos já reportados anteriormente pela literatura, comparando o tempo de moagem e o tempo e temperatura de sinterização empregados.

REFERÊNCIAS

Andrade, J. M. D. (2012). Ferritas de cobre e zinco do tipo espinélio sintetizadas pelos métodos: hidrotermal assistido por micro-ondas, precursores poliméricos, reação no estado sólido e decomposição térmica.

Apostila de Caracterização – MEV e DRX. Disponível em <http://www.ebah.com.br/content/ABAAABVuMAD/apostila-caracterizacao-mev-drx-an-1-quimica-gran>. Acesso em 20 de janeiro de 2018.

Aliev, S. M., Kamilov, I. K., Guseinov, M. M., Shakhshae, S. O., & Abduev, A. K. (2004). Behavior of the residual magnetizations of ferrite-gadolinium garnet sublattices near the compensation temperature. *Russian physics journal*, 47(2), 189-193.

Amorim, B. F. (2011). *Síntese e caracterização estrutural e magnética da ferrita de cálcio* (Master's thesis, Universidade Federal do Rio Grande do Norte).

Barsa, E. E. (1998). Encyclopaedia Britannica do Brasil Publicações Ltda. São Paulo, 70.

Barsoum, M., & Barsoum, M. W. (2002). *Fundamentals of ceramics*. CRC press.

Batalha, M. (2013). *Introdução à engenharia de produção*. Elsevier Brasil.

Bíblia online. Disponível em: <<https://www.bibliaonline.com.br/acf/1co/13>> Acesso em 06 de fevereiro de 2018

Borges, J. R. Q. (2015). Medidas de condutividade AC e constante dielétrica na perovskita dupla Ca₁. 2 La₀. 8 Fe₁O₆.

Callister, W. (2000). *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC.

Carmo, J. R. D. (2011). *Síntese, caracterização microestrutural e elétrica de compostos cerâmicos à base de soluções sólidas de titanato de estrôncio, titanato de cálcio e óxido de ferro* (Doctoral dissertation, Universidade de São Paulo).

Casagrande, S. P., & Blanco, R. C. (2004). Método de Rietveld para estudo de estruturas cristalinas. *Revista de la facultad de ciencias de la UNI*, 9.

Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading, MA, 1978). *Google Scholar*, 102.

D. Segal, Chemical synthesis of ceramic materials, *J. Mater. Chem.*, 7 8, (1997) 1297.

Denton, A. R., & Ashcroft, N. W. (1991). Vegard's law. *Physical review A*, 43(6), 3161.

Dedavid, B. A., Gomes, C. I., & Machado, G. (2007). *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. EdiPUCRS.

Difratômetro de raios-X. Disponível em <http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/difratometros/onesight-1.shtml>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

dos Santos, U. H. C., Junior, E. S., Miranda, M. F., Justino, T. R., Barreto, M. F. O., da Silva, A. L., ... & Gontijo, M. R. F. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ELETROMAGNÉTICA NO COMPOSTO FERRITA E CIMENTO PORTLAND PARA APLICAÇÃO EM SENSORES NA ENGENHARIA CIVIL.

Fechine, P. B. A. (2008). *Estudo das propriedades estruturais e elétricas das granadas ferrimagnéticas Gd₁GXYIG₁-X e suas aplicações em componentes de microondas* (Doctoral dissertation).

Ferrimagnetismo. Disponível em <http://www.wikiwand.com/es/Ferrimagnetismo>. Acesso em 20 de janeiro de 2018.

GARCIA, R. R. P. (2017). Propriedades magnéticas e estruturais do composto Y₃(Fe_{1-x}Zn_x)₅O₁₂.

Geller, S., Remeika, J. P., Sherwood, R. C., Williams, H. J., & Espinosa, G. P. (1965). Magnetic study of the heavier rare-earth iron garnets. *Physical Review*, 137(3A), A1034.

Guinebretière, R. (2013). *X-ray diffraction by polycrystalline materials*. John Wiley & Sons.

Guo, X. Z., Ravi, B. G., Devi, P. S., Hanson, J. C., Margolies, J., Gambino, R. J., ... & Sampath, S. (2005). Synthesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate–nitrate gel combustion and precursor plasma spray processes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 295(2), 145-154.

Hanton, J. (1967). Intrinsic coercive force of rare earth iron garnets near the compensation temperature. *IEEE Transactions on Magnetics*, 3(3), 505-509.

Hudson, A. S. (1970). Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets. *Review of Physics in Technology*, 1(1), 9.

Ikesue, A., Furusato, I., & Kamata, K. (1995). Fabrication of Polycrystalline, Transparent YAG Ceramics by a Solid-State Reaction Method. *Journal of the American Ceramic Society*, 78(1), 225-228.

In, I. P. O. D. (2009). Wikipédia: a enciclopédia livre.

Magnetômetro de amostra vibrante. Disponível em <http://www.cab.cnea.gov.ar/inn/index.php/equipamiento/microscopia/microscopias-optica/itemlist/tag/Magnetizaci%C3%B3n>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

Maliska, A. M. (2005). Microscopia eletrônica de varredura. *Florianópolis: Laboratório de Caracterização Microestrutural e Análise de Imagens. Universidade Federal de Santa Catarina*.

Marques, M. D. R. (2010). Caracterização estrutural, microestrutural e magnética de amostras tipo Gd₂-xHoxRu₂O₇.

Materiais cerâmicos aplicações e processamentos. Disponível em <http://slideplayer.com.br/slide/11509963/>. Acesso em 20 de fevereiro de 2018.

N. B. Ibrahim, A. Z. Arsad. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 410 (2016) 128.

OLIVEIRA, V. D. D. (2016). A Síntese e Caracterização Magnética e Elétrica da Ferrita de Manganês.

PAIVA-SANTOS, C. O. (2006). Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett–Madsen. Universidade Estadual paulista, Instituto de Química–LabCACC, Araraquara, 2004. PEÑA, O. et al. Magnetic Oxides of Spinel Structure: Study of $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ and $\text{Mg}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z\text{O}_4$ manganites ($x + y + z = 3$). *Physica B*, 384, 94-96.

Picado, G. M. (2012). *Caracterização de $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ preparado por sinterização e micro-ondas* (Master's thesis, Universidade de Aveiro).

Rodriguez, G. J. B. (1998). O porque de estudarmos os materiais magnéticos. *Revista Brasileira de Ensino de Física*, 20(4), 315.

Rovani, P. R. (2010). Estruturas tipo granada sob alta pressão e temperatura.

Rovani, P. R. (2010). Estruturas tipo granada sob alta pressão e temperatura.

Santos, J. G. D. (2000). Síntese da ferrita de ítrio-disprósio-gadólínio por mistura de óxidos para aplicações nas frequências de microondas.

Santos, J. G., Oliveira, E. E., & Ogasawara, T. EFEITO DA MOAGEM DE ALTA ENERGIA NA OBTENÇÃO DE FERRITAS DE TERRAS RARAS COM ESTRUTURA DA GRANADA.

Santos, C. P. D. (2011). Síntese e caracterização de NiFe_2O_4 e efeitos da dopagem na magnetização de saturação.

S. C. ZANATA, "Síntese das Granadas GdIG e YIG por moagem de alta energia". Tese (Doutorado em física). Departamento de física, UEM. Maringá, 2006.

Sayet, F. (1975). X-ray powder diffraction at low temperature applied to the determination of magnetoelastic properties in terbium iron garnet. *Journal of Applied Physics*, 46(8), 3619-3625

Spaldin, N. A. (2010). *Magnetic materials: fundamentals and applications*. Cambridge University Press.

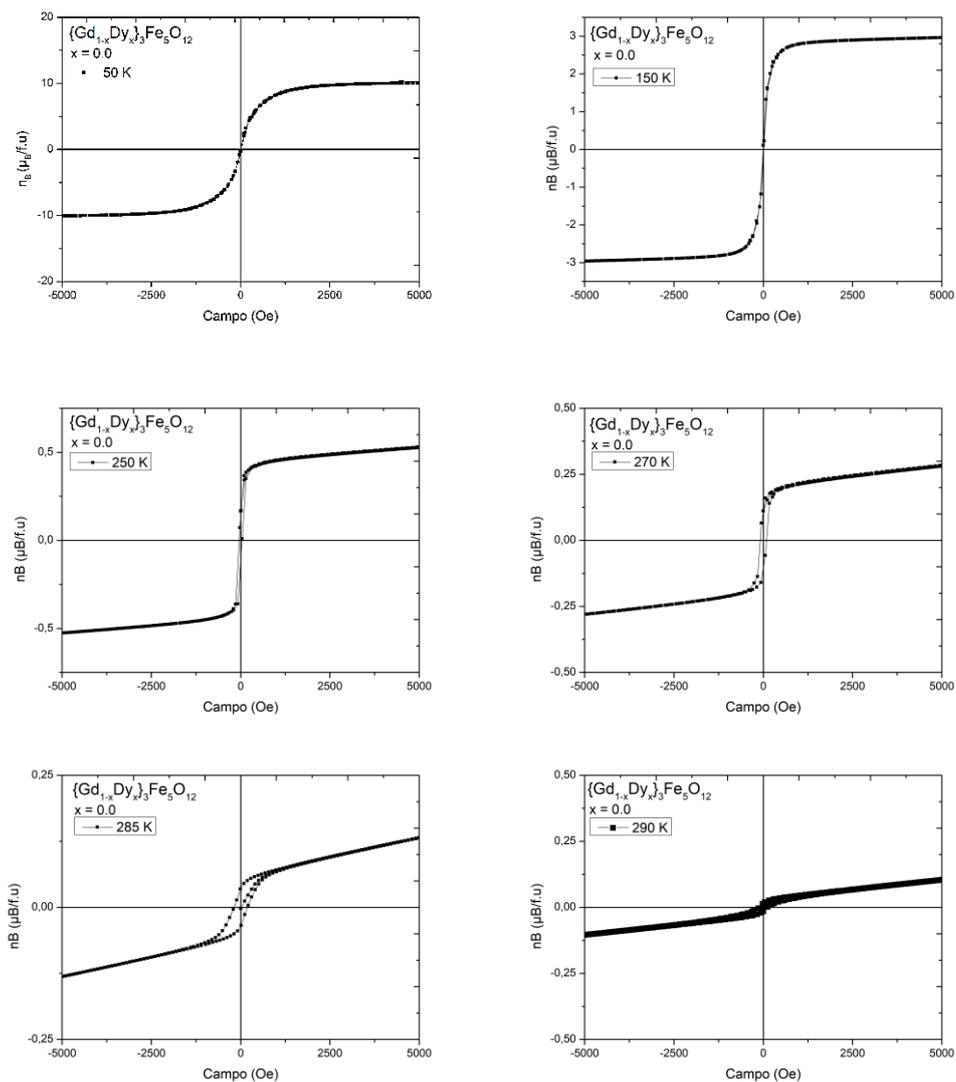
Uemura, M., Yamagishi, T., Ebisu, S., Chikazawa, S., & Nagata, S. (2008). A double peak of the coercive force near the compensation temperature in the rare earth iron garnets. *Philosophical magazine*, 88(2), 209-228.

VersaLab. Versalab 3 tesla, cryogen-free physical property measurement system.

Zanella, G. P., Cunha, S. A., & Migliano, A. C. C. DESENVOLVIMENTO DE FERRITA DE COBALTO BÁRIO PARA APLICAÇÃO EM RADOME. *Cep*, 12228, 001.

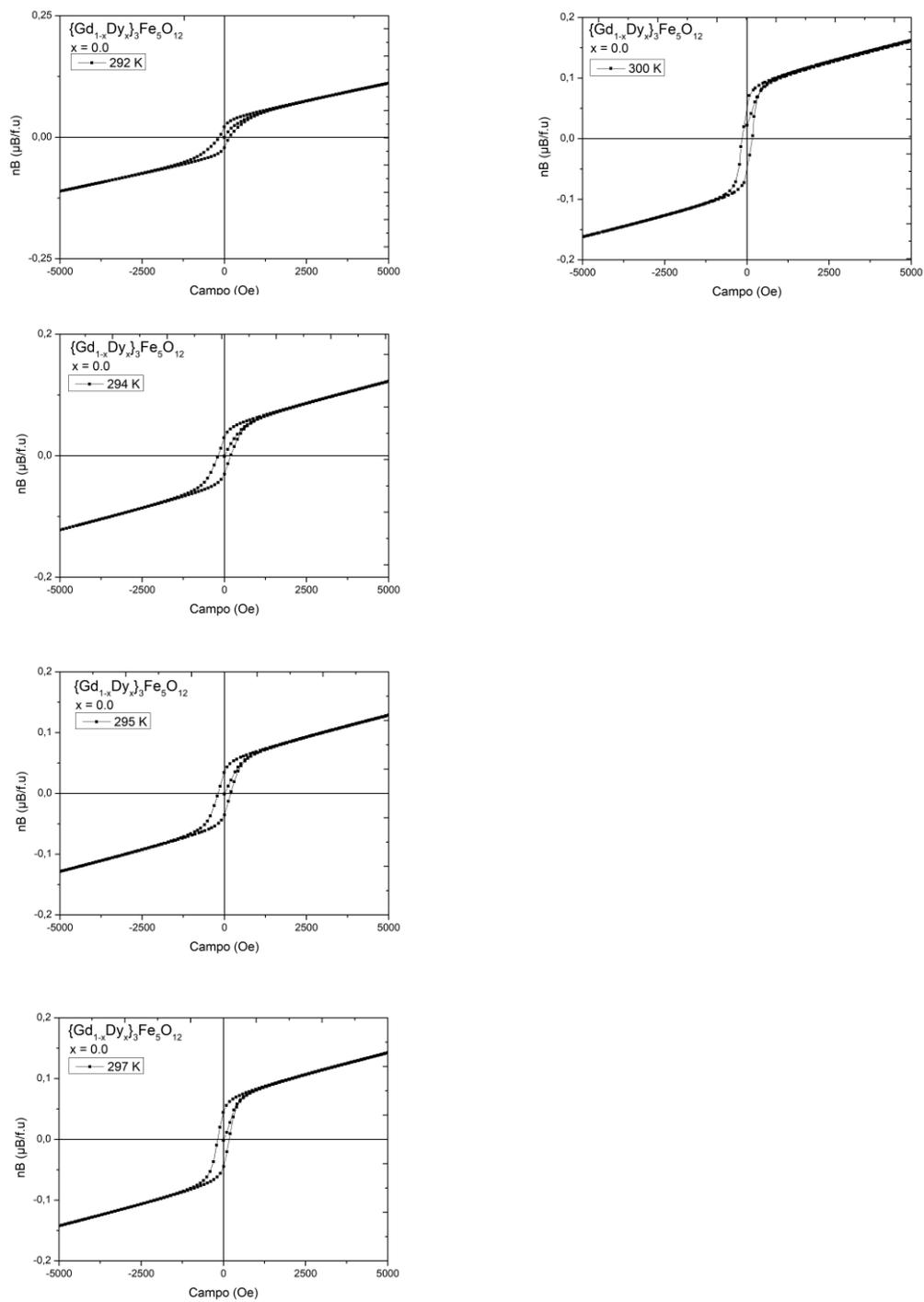
APÊNDICE A - DEPENDÊNCIA DA MAGNETIZAÇÃO VERSUS O CAMPO H (Oe) PARA $[Gd_{1-x}Dy_x]Fe_5O_{12}$ COM $x = 0.0, 0.02, 0.05$ E 0.5 .

Figura 1 – Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[Gd_{1-x}Dy_x]_3Fe_5O_{12}$ com $x = 0.0$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{comp}$ e b) $T > T_{comp}$.



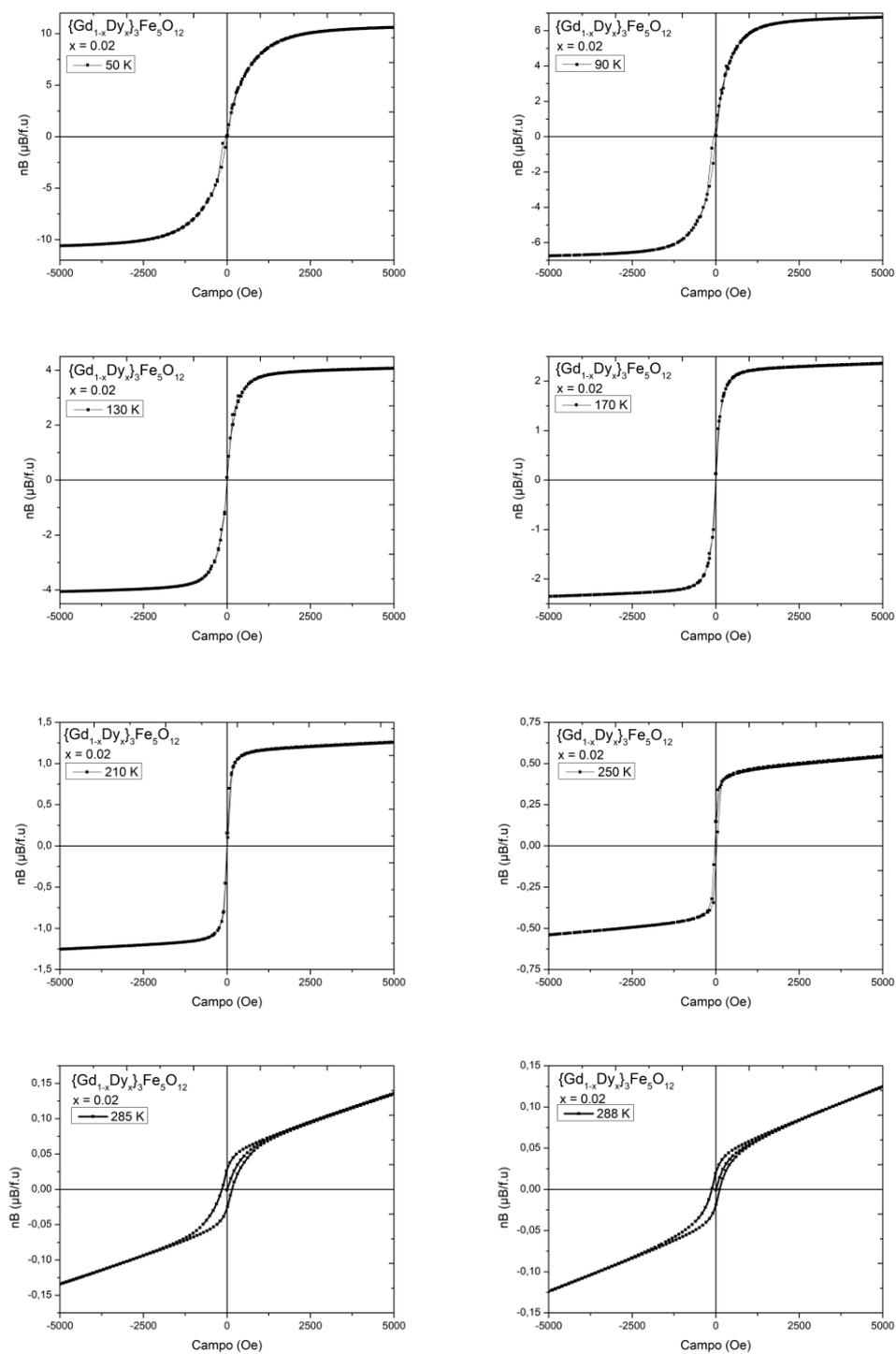
(a)

Figura 1 - Continuação



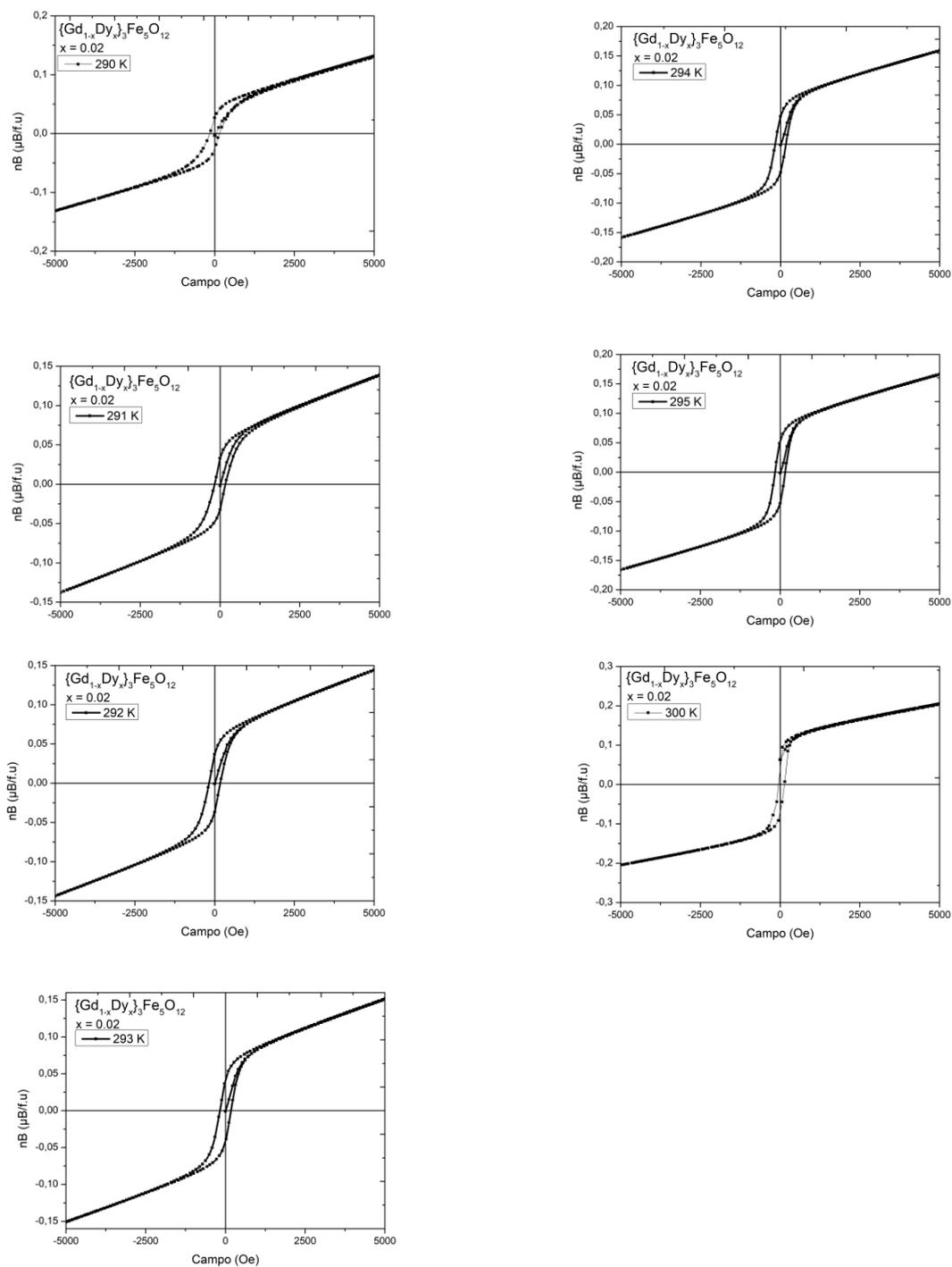
(b)

Figura 2 – Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.02$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{\text{comp}}$ e b) $T > T_{\text{comp}}$.



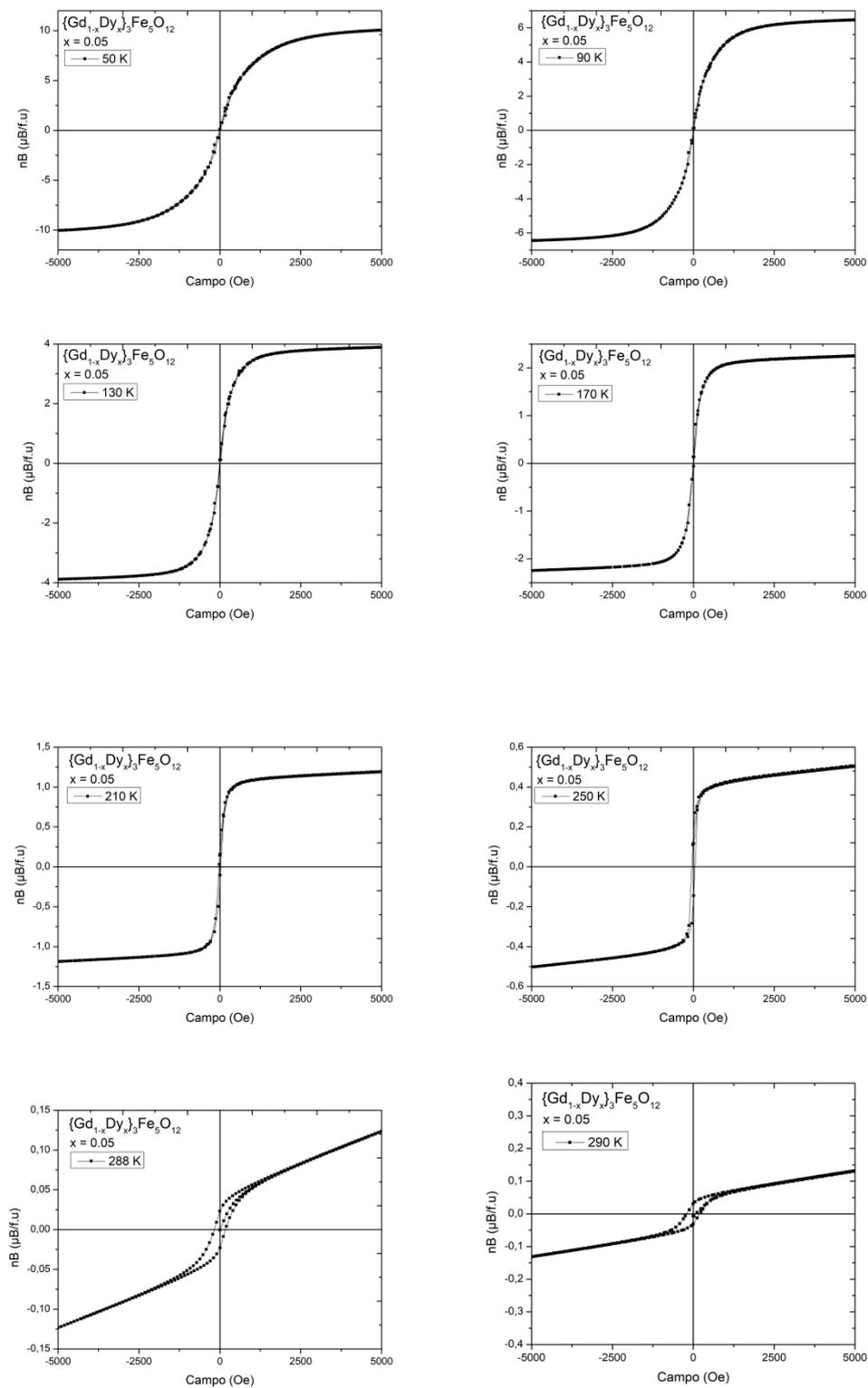
(a)

Figura 2 - Continuação.



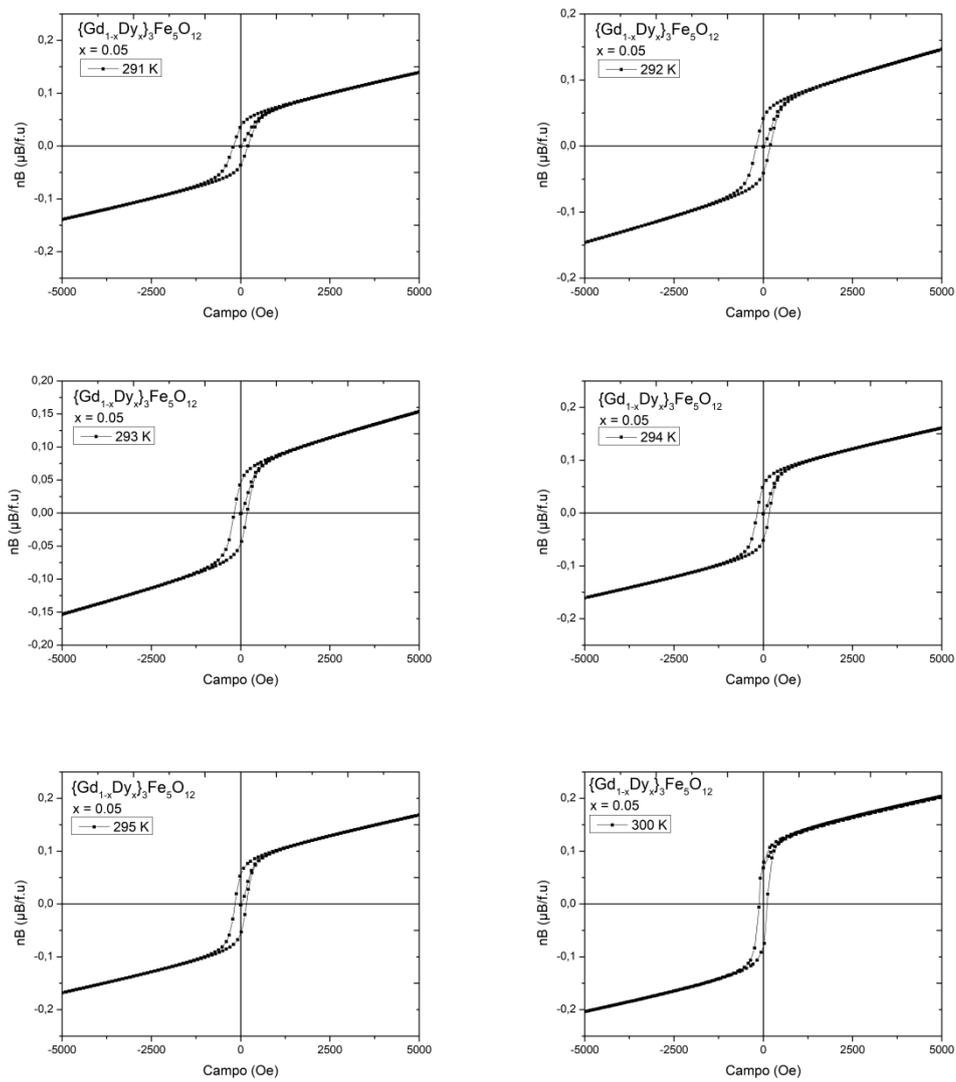
(b)

Figura 3 – Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.05$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{comp}$ e b) $T > T_{comp}$.



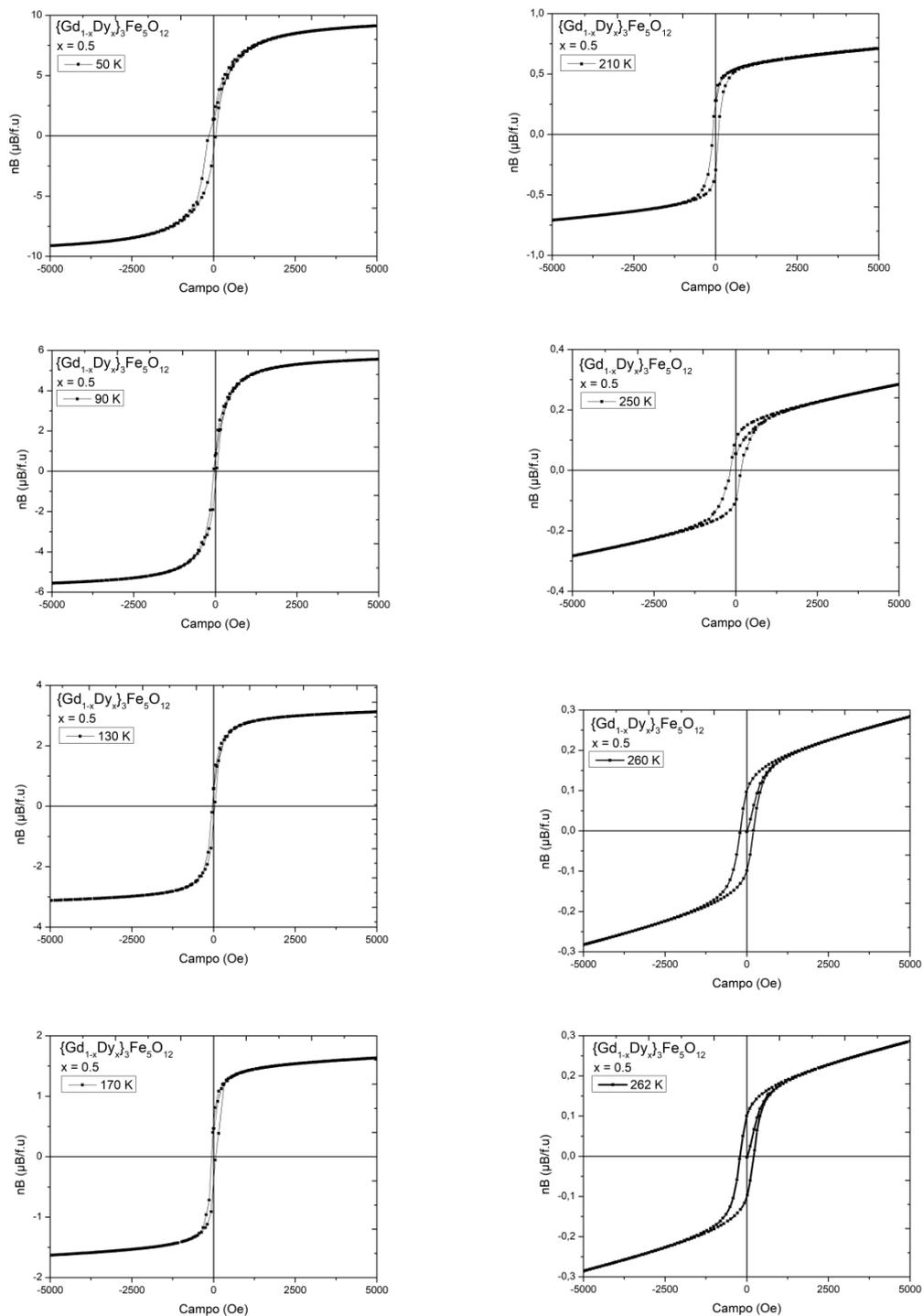
(a)

Figura 3 - Continuação.



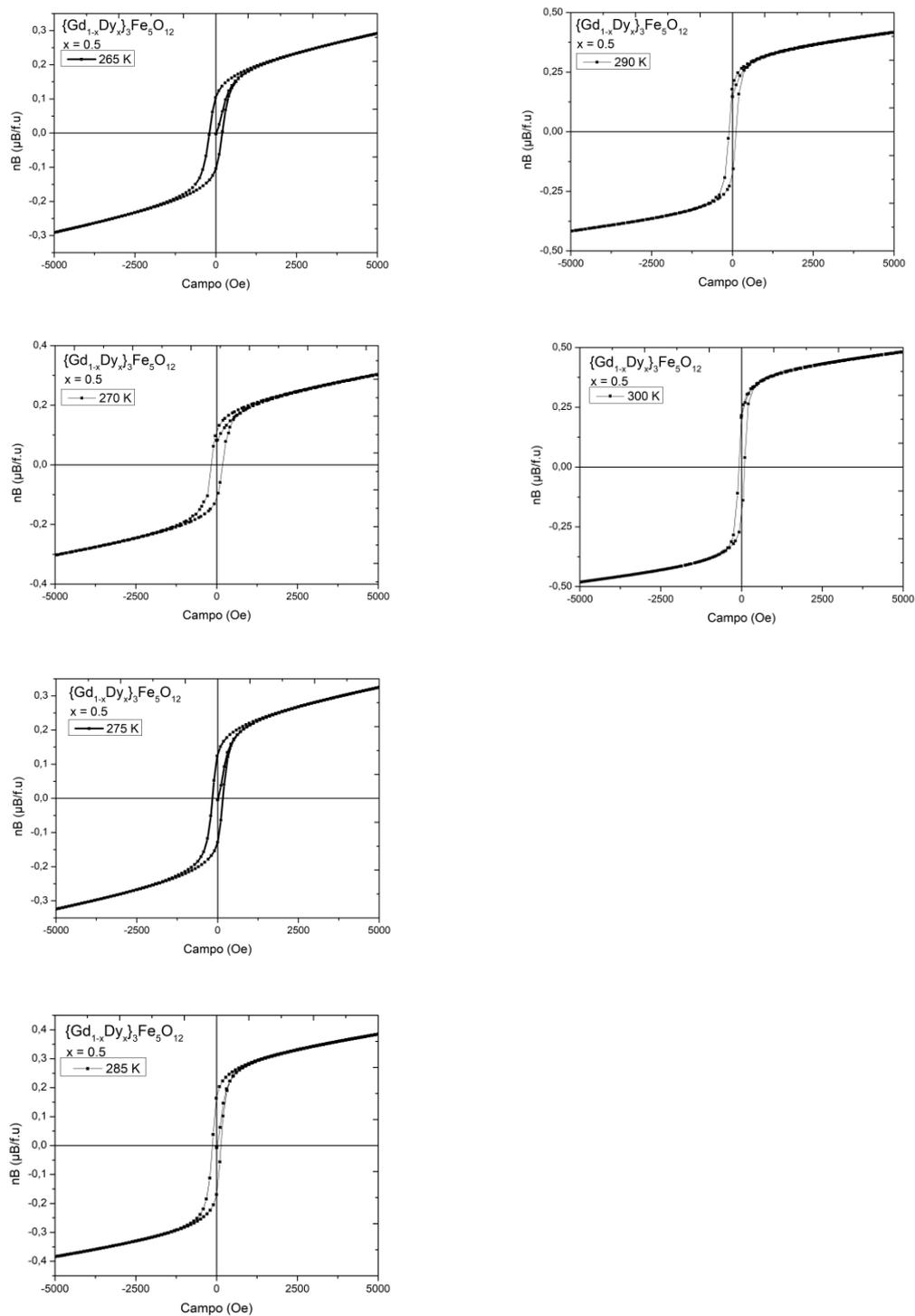
(b)

Figura 4 – Magnetização em magnétons de Bohr versus um campo aplicado para $[\text{Gd}_{1-x}\text{Dy}_x]_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ com $x = 0.5$. As curvas estão dispostas para a) $T \leq T_{comp}$ e b) $T > T_{comp}$.



(a)

Figura 4 - Continuação.



(b)