



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS

LUIZ FILHO RODRIGUES LEAL

EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE GRANADA DE FERRO E ÍTRIO.

TERESINA – PIAUÍ

2018

LUIZ FILHO RODRIGUES LEAL

EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE SOBRE AS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E
MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE GRANADA DE FERRO E ÍTRIO.

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí– UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos

TERESINA - PIAUÍ

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Divisão de Processos Técnicos

L435e Leal, Luiz Filho Rodrigues.
Efeito da adição de cobre sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de granada de ferro e itrio / Luiz Filho Rodrigues Leal. -- 2018.
65 f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Piauí, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, 2018.
“Orientação: Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos.”

1. Magnetismo - análise estrutural. 2. Propriedades magnéticas.
I. Título.

CDD 538.4

LUIZ FILHO RODRIGUES LEAL

**“EFEITO DA ADIÇÃO DE COBRE SOBRE AS PROPRIEDADES
ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE GRANADA DE
FERRO E ÍTRIO”**

Dissertação submetida à coordenação do curso de Pós-graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí, como requisito para a obtenção do grau de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Aprovada em: 06/12/2018

Banca Examinadora:

Francisco Eroni Paz dos Santos

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos

Universidade Federal do Piauí

Presidente

Bartolomeu Cruz Viana Neto

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto

Universidade Federal do Piauí

Examinador Interno

Ramón Raudel Peña Garcia

Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Universidade Federal de Pernambuco

Examinador Externo

A Deus, pela saúde, fé e perseverança que tem me dado, Ao meu saudoso pai Luiz Rodrigues Araújo, a minha mãe Anátalia Pereira, os quais honro pelo esforço com o qual me trouxe até aqui, a minha esposa Gisele Gomes, por ter sido guerreira ao meu lado desde a graduação e pelo o incentivo a busca de novos conhecimentos, aos meus filhos maravilhosos, Melanie Gomes e Luiz Ricardo, dos quais tenho muito orgulho, por serem as minhas principais fontes de inspiração para busca novas formações.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer a todas as pessoas e instituições que me disponibilizaram seu apoio, fundamental para que a conclusão deste trabalho fosse possível e com resultados satisfatórios. Eterna gratidão ao meu orientador, Francisco Eroni Paz dos Santos, pela confiança depositada em mim durante todo mestrado e por me alimentar diariamente o espírito científico e de superação. Agradeço ao professor Ramón Raudel Peña Garcia pela disponibilidade gratuita, materiais e informações que me destinou durante todo mestrado, à Universidade Federal do Piauí e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais pela oportunidade dada de me tornar um futuro pesquisador. Agradeço a todos os professores. Agradeço aos membros do grupo de pesquisa de Espectroscopia coordenado pelo professor Eroni: Sara, Juliani, Edilson, Marleane pelas críticas e disponibilidades nos seminários do grupo. Aos Companheiros Alexandre, Claudevan pela ajuda incondicional nas medidas de Raman. Aos meus amigos e companheiros de estudos: Matheus, Lindalva, Leila. Agradeço ao meu amigo Kelson pela sua disponibilidade sempre que solicitei e ao técnico Edgar do Limav.

Agradeço a minha mãe Anatólia, meu pai Luiz Ricardo e todos os meus irmãos, sobrinhos, cunhadas, e sogra pelo apoio, preocupação e ajuda durante este tempo. Além de suportar minha ausência e incentivar-me moralmente diante de todas as dificuldades que este tipo de estudo impõe. À minha querida e amada esposa Gisele que certamente foi a mais sacrificada em todo processo, por ter desempenhado sozinha as atividades de casa, colégios dos nossos filhos, trabalho, além de suportar minhas preocupações e mau humor quando as coisas não aconteciam de acordo como o esperado.

Agradeço ao Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados– (LIMAV/UFPI), ao Laboratório de Física dos Materiais (FISMAT/UFPI), ao departamento de química da UFPI, ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da UFPE pelas medidas magnéticas.

A todos, muito obrigado!

“Ninguém é o suficientemente perfeito, que não possa aprender com os outros e ninguém é destituído de valores que não possa ensinar algo ao seu irmão”. (São Francisco de Assis)

RESUMO

A granada de ferro e ítrio dopada com cobre foi preparada pelo método sol-gel. Para os estudos, foram utilizadas as técnicas de caracterização estrutural, morfológica, Vibracional e magnética. Para a síntese das nanopartículas de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ foram utilizados materiais à base de nitratos e água destilada como solvente. A caracterização estrutural verificou uma única fase cristalográfica para as amostras de concentração $x = 0,00$ e $x = 0,01$ característica da YIG. Para concentrações de $x = 0,03$ e $x = 0,05$ observamos a formação de uma fase mista de hematita (Fe_2O_3) e YIG. Observou-se um aumento nos parâmetros de rede à medida que ocorre o incremento de Cu^{+2} . As morfologias das amostras foram determinadas utilizando a técnica de microscopia eletrônica de varredura mostrando formatos alongados e um aumento nas aglomerações das partículas com o incremento da concentração de Cu^{+2} . A técnica de Espectroscopia de energia dispersiva, confirmou a presença do cobre dentro da estrutura da YIG. A análise da espectroscopia por transformada de Fourier na região do infravermelho (FTIR) indicou bandas características da rede cristalina da YIG, com espectros semelhantes para todas as amostras dopadas quando comparados com os espectros da amostra pura. A espectroscopia Raman revelou um deslocamento dos picos correspondentes aos modos vibracionais característicos da rede cristalina no sentido do número de onda menor com o incremento da dopagem. A análise magnética mostrou um aumento na magnetização de saturação para a amostra dopada em 1%, enquanto uma diminuição da magnetização foi observada para as maiores concentrações de cobre (Cu). As variações na coercividade foram associadas ao formato das partículas e aos mecanismos de ancoragem dos momentos magnéticos em parede de domínio, observando uma diminuição do campo coercitivo com o incremento da concentração de Cu^{+2} .

Palavras-chave: YIG, sol gel; análise estrutural, propriedades magnéticas.

ABSTRACT

Iron-doped and copper-doped yttrium garnet was prepared by the sol-gel method. For the studies, the techniques of structural, morphological, Vibrational and magnetic characterization were used. For the synthesis of the nanoparticles of $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ materials based on nitrates and distilled water as solvent were used. The structural characterization verified a single crystallographic phase for the samples of concentration $x = 0,00$ and $x = 0,01$ characteristic of the YIG. For concentrations of $x = 0,03$ and $x = 0,05$ we observed the formation of a mixed phase of hematite (Fe_2O_3) and YIG. An increase in the network parameters was observed as the increase of Cu^{+2} occurred. The morphologies of the samples were determined using the scanning electron microscopy technique showing elongated shapes and an increase in the agglomerations of the particles with the increase of Cu^{+2} concentration. The dispersive energy spectroscopy technique confirmed the presence of copper within the YIG structure. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis indicated bands characteristic of the YIG crystal lattice, with similar spectra for all doped samples as compared to pure sample spectra. Raman spectroscopy revealed a shift of the peaks corresponding to the vibrational modes characteristic of the crystal lattice towards the smaller wavelength with increasing doping. The magnetic analysis showed an increase in the saturation magnetization for the doped sample in 1%, while a decrease of the magnetization was observed for the higher concentrations of copper (Cu). The variations in coercivity were associated with the shape of the particles and the anchoring mechanisms of the magnetic moments in the domain wall, observing a decrease of the coercive field with the increase of Cu^{+2} concentration.

Key words: YIG, sol gel; structural analysis, magnetic properties.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Diagrama representativos da ocupação dos cátions nos três distintos sítios na granada de ferro e ítrio.....	17
Figura 2 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos em materiais diamagnéticos na ausência e presença de um campo externo respectivamente, e diagrama do campo aplicado em relação a magnetização, representa uma susceptibilidade negativa.	22
Figura 3 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais paramagnéticos na ausência e presença de um campo externo respectivamente, e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização M, representa uma susceptibilidade pequena, porém positiva.	23
Figura 4 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais Ferromagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização M mostra valores altos e positivos de susceptibilidade e uma magnetização remanescente.	24
Figura 5 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais Ferrimagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização mostra também valores altos e positivos de susceptibilidade e uma magnetização remanescente.	24
Figura 6 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos em materiais antiferromagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação à magnetização mostra valores positivos de susceptibilidade.	25
Figura 7 - Apresenta os o domínio magnético quando submetido a um campo magnético externo.	27
Figura 8 - Curva de histerese de um material ferro magnético sobre ação de um campo magnético H versus a magnetização M.	28
Figura 9 - Representação esquemática da do processo de síntese pelo método sol gel do composto $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0; 0,01; 0,03$ e $0,05$)	30
Figura 10 - Rampa de aquecimento para secagem das amostras.....	31
Figura 11 - Rampa de aquecimento das amostras tratada termicamente a 150 °C mantida constante por 2 h e depois elevado a 900 °C mantida constante por 2 h.....	31
Figura 12 - Forno Múfla de marca JUNG, Modelo - F 00910 onde foi realizada a secagem das amostras usando um Becker de 50 ml, e em seguida o tratamento térmico para a obtenção do pó utilizando barquinha de alumina.	32
Figura 13 - Esquema da difração de raio X em uma estrutura cristalina.....	34
Figura 14 - Amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0,00, x = 0,01, x = 0,03$ e $x = 0,05$) analisadas por difratometria de raios-X (DRX), em um Difratômetro Shimadzu XRD-6000.....	34
Figura 15 - Microscópio Eletrônico de Larredura com fonte de elétrons por emissão de campo MEV da marca FEI, Quanta FEG 250.....	38

Figura 16 - Representação dos seis modos de vibração de uma molécula na região do infravermelho do espectro eletromagnético	39
Figura 17 - Espectrômetro FTIR marca Perkinelmer, modelo Spectrum 100 com uma resolução 4 cm ⁻¹	40
Figura 18 - Diagrama de energia com os diferentes estados vibracionais, e as transições entre estados energéticos para as interações luz-matéria.....	41
Figura 19 - Espectrômetro Raman da Bruker, modelo Senterra.....	42
Figura 20 - a) Magnetômetro da amostra vibrante (VSM) e b) esquema para visualização interna do (VSM) que mostra as bobinas captadoras de fluxo magnético, haste onde fica a amostra, transdutor/cabeçote responsável pelo movimento da haste.	43
Figura 21 - Padrões de difração de raios X para as amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ , onde 0 ≤ x ≤ 0,01. Às amostras apresentaram picos característicos da estrutura da granada. As amostras dopadas com 3% e 5% mostraram uma reflexão típica do composto de hematite.....	45
Figura 22 - Variação do parâmetro de rede com a concentração de Cu ₊₂ das amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ , (x = 0; 0,01; 0,03; 0,05), tratadas a 900°C por 2 horas. O aumento observado está relacionado com o maior raio iônico dos íons de Cu em relação aos íons de Fe.	46
Tabela 1 - Valores dos parâmetros de rede, D, ε, V, Rp (perfil R), Re (R esperado) e Gf (Goodness Fit) para YIG dopado com Cobre.....	47
Figura 23 - As micrografias MEV de amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ apresenta a variação na morfologia: (a) na estrutura Cu 0,00 de YIG puro apresentou partículas com formato de haste, (b) a concentração de Cu 0,01 apresenta o mesmo formato que YIG puro, (c) Cu 0,03 mostram partículas aglomeradas, diferentes de YIG puro, (d) Cu 0,05 de x = 0,05 apresenta aglomeração de partículas cilíndricas perdendo o formato homogêneo.....	48
Figura 24 - Espectro de EDS de amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ (x = 0,00, 0,01, 0,03 e 0,05) mostrando o aumento da intensidade do pico característico do Cu, bem como um aumento no valor de x. O pico característico de C é devido à reparação da amostra para a análise MEV. (a) de YIG puro, (b) de x = 0,01.....	49
Figura 25 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ (x = 0, 0,01, 0,03 e 0,05) sintetizadas a 900 °C por 2 h.	50
Figura 26 - Espectros Raman para as amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ dopada com cobre na concentração de (x = 0, 0,01, 0,03 e 0,05).de 100 cm ⁻¹ 800 cm ⁻¹	51
Figura 27 - Espectros Raman para as amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ dopada com cobre na concentração de (x = 0, 0,01, 0,03, 0,05).de 100cm ⁻¹ 300cm ⁻¹	52
Figura 28 - Representa a visão ampliada do modo de vibração óptica translacional ativa T _{2g} Raman para as amostras YIG puras e dopadas.....	54
Figura 29 - Espectros Raman para as amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ dopada com cobre nas concentrações de (x = 0, 0,01, 0,03, 0,05) de 300 cm ⁻¹ 800 cm ⁻¹	55
Tabela 2 - Magnetização de Saturação e coercividade obtidas pelo VSM para as amostras de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x).....	56
Figura 30 - (a) Magnetização versus curvas de campo magnéticas aplicadas exibindo uma variação nas propriedades magnéticas de Y ₃ (Fe _{1-x} Cu _x) ₅ O ₁₂ (x = 0, 0,01, 0,03 e 0,05). (b)	

Magnetização de Saturação versus concentração de íons Cu, mostrando o valor máximo para $x = 0,01$ a 300 K. 57

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Bi	Bismuto
Ca	Cálcio
Ce	Cério
Cu	Cobre
DRX	Difração de Raios-X
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
EDX	Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raios-X
Fe	Ferro
Ge	Germânio
GGG	Granada de Gadolínio e Gálio
H ₂	Molécula Hidrogênio
H ₂ O	Água
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
Mn	Manganês
Mo	Molibdênio
N ₂	Molécula Nitrogênio
Ni	Níquel
O ⁻²	Íon Oxigênio
O ₂	Molécula Oxigênio
Si	Silício
VSM	Magnetometria da Amostra Vibrante
Y	Ítrio
YIG	Granada de Ítrio e Ferro
YIG	Granada de Alumínio e Ítrio
Zn	Zinco
Zr	Zircônio
Bi	Bismuto
Mo	Molibdênio
Ce	Cério
Cu	Cobre
N ₂	Molécula Nitrogênio

H ₂	Molécula Hidrogênio
O ₂	Molécula Oxigênio
H ₂ O	Água
θ	Theta
γ	Gama
λ	Comprimento de onda
c	Velocidade da luz
a	Parâmetro de rede
μ_B	Magnéton de Bohr
μ	Permeabilidade
χ	Susceptibilidade
A	Fator de forma
B	Largura na meia altura do pico de difração
E	Energia livre
Φ_A	Fluxo
fem	Força eletromotriz
T	Temperatura
T _N	Temperatura de Néel
T _c	Temperatura de Curie
M _s	Magnetização de Saturação
M	Magnetização
H _{max}	Campo Máximo
H _c	Campo coercitivo
R	Raio
R _p	Fator de perfil
R _{wp}	Fator de perfil ponderado
R _e	Valor estatisticamente esperado para
F _g	Qualidade de ajuste
hkl	Índices de Miller
D _{hkl}	Diâmetro médio
T _{2g}	Modo vibracional
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro

cm	Centímetro
Å	Angstrom
K	Kelvin
°C/min	Graus Celsius por minuto
mW	Miliwatts
kA/m	Kilo Ampère por metro
Oe	Oersted
Hz	Hertz

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	20
2.1	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.2	ABORDAGENS CONCEITUAL E APLICATIVA SOBRE O MAGNETISMO.....	21
2.3	TIPOS DE MATERIAIS MAGNÉTICOS.....	22
2.3.1	Diamagnéticos	22
2.3.2	Paramagnéticos	22
2.3.3	Ferromagnético	23
2.3.4	Ferrimagnético	24
2.3.5	Antiferromagnético	24
2.3.6	Superparamagnetismo	25
2.3.7	Domínio Magnético	25
2.3.8	Curva de Histerese	27
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	29
3.1	INTRODUÇÃO	29
3.2	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	29
3.2.1	Materiais	29
3.2.2	Síntese	29
3.3	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	32
3.3.1	Difrações De Raios-X (DRX)	32
3.3.2	Método de Refinamento de Rietveld	34
3.3.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
3.3.4	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)	38
3.3.5	Espectroscopia Raman	40
3.3.6	Magnetometria da amostra vibrante (VSM)	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
4.1	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	44
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	44
4.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	47
4.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	49
4.5	ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
4.6	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS AMOSTRAS PURA E DOPADAS COM COBRE.....	55
5	CONCLUSÃO	59
6	PERSPECTIVAS	60
	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

Atualmente as inovações tecnológicas exigem materiais cada vez mais funcionais e em menor volume. A nanotecnologia é uma área de pesquisa e desenvolvimento muito ampla e interdisciplinar, uma vez que se baseia em diferentes tipos de materiais (polímeros, cerâmicas, metais, semicondutores, compósitos, biomateriais, etc.) (PEÑA-GARCIA, 2015).

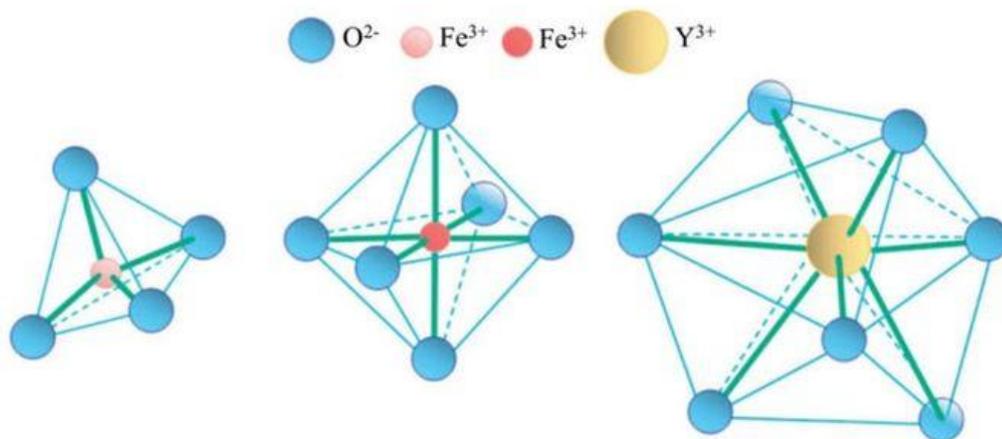
O estudo das propriedades magnéticas de nanopartículas tem despertado grande interesse nos últimos anos devido ao enorme potencial para aplicações em diferentes vertentes; dispositivos magnéticos desenvolvem papéis fundamentais em discos rígidos utilizados nos computadores, equipamentos médicos, sistemas de telecomunicações, armazenamento e processamento de dados, dispositivos ópticos e spintrônica (PEÑA-GARCIA, 2017). Essa evolução é devido a uma melhor compreensão dos fenômenos magnéticos juntamente com a descoberta e desenvolvimento de métodos de sínteses para a produção de novos materiais. Os desafios consistem na síntese controlada destas estruturas e subsequente arranjo para formar os materiais nanoestruturados para as mais diversas aplicações.

As aplicações de materiais magnéticos nas últimas décadas tem apresentado um particular avanço. Suas propriedades químicas, físicas e um custo reduzido de obtenção são alguns motivos que levam a esse particular interesse. Algumas categorias de óxidos, como as estruturas espinélios e as granadas, vem sendo intensamente investigadas pela comunidade científica, assim como as ferritas, como é designado os dois grupos, são extensivamente usados como ímãs permanentes. De forma geral, são componentes de extrema importância na construção dos mais diversos equipamentos eletrônicos (radares, telefones, celulares, rádios, televisão, etc.) (PEÑA-GARCIA, 2015; PEÑA-GARCIA, 2017; PARDAVI-HORVATH, 2000).

No desenvolvimento de um material de alta qualidade e desempenho, é importante investigar suas propriedades; magnéticas, vibracionais e estruturais. Essa investigação pode ser feita em função dos diversos parâmetros envolvidos e por meio do método de síntese na obtenção do material. Deste modo, o conhecimento do tamanho, da forma, composição química e da estrutura, permite projetar e elaborar novos materiais magnéticos com propriedades melhoradas, especiais e conseqüentemente com novas aplicações convencionais (HUDSON, 1970).

Dentre os diferentes materiais magnéticos a granada de ferro e ítrio YIG, é um óxido magnético, que teve seu interesse renovado atualmente, devido as suas diferentes propriedades físicas e químicas em relação aos métodos de obtenção. Trata-se de um material cerâmico muito versátil que tem um elevado ponto de fusão, uma grande resistividade, interessantes propriedades eletromagnéticas, elevada estabilidade e condutividade térmica, baixa expansão térmica e excelente estabilidade química (ALI et al., 2013). O YIG apresenta fórmula molecular $Y_3Fe_5O_{12}$, cristaliza numa estrutura CFC e pertence ao grupo espacial Ia3d, com parâmetro de rede igual $a = 12,376 \text{ \AA}$, de acordo com a base de dados de código (ICSD 23-855). Na Figura 01 apresentamos a estrutura do $Y_3Fe_5O_{12}$, o íon Y^{3+} ocupa uma das 24 posições dodecaédricas coordenadas com oito íons O^{2-} localizados em uma das 96 possíveis posições que formam a estrutura da granada. Os íons de raio atômico maior Fe^{+2} ocupa na estrutura uma das 16 posições octaédricas coordenadas com seis íons O^{2-} , enquanto os íons de raio atômico menor, o Fe^{+3} ocupa uma das 24 posições tetraédricas coordenadas com quatro íons de O^{2-} (BERTAUT; FORRAT, 1956).

Figura 1 - Diagrama representativos da ocupação dos cátions nos três distintos sítios na granada de ferro e ítrio



Fonte: Harris (1963)

As propriedades físicas e químicas da granada de ferro e ítrio, em geral dependem do processo utilizado em sua obtenção. Os pós de YIG são preparados a partir da reação de óxidos, Y_2O_3 e Fe_2O_3 com tratamento térmico subsequentes, resultando na perda da natureza dispersa das partículas coloidal (ARCOS et al., 1999; MATIJEVIC, 1994). Por meio de um controle adequado dos parâmetros da reação, assim como a adição de dopantes na estrutura, pode se obter propriedades magnéticas desejáveis e melhoradas para várias aplicações

específicas. O interesse nas propriedades estruturais, e magnéticas deste composto está fortemente relacionado com o fato de que todas estas propriedades podem ser amplamente variadas por substituições de dopantes (KHANRA et al., 2014; RODZIAH, et al., 2012). A composição da granada, no que se refere à presença de íons magnéticos, a estrutura do cristal como o arranjo tridimensional dos íons, assim como do tamanho de grão, da densidade e porosidade, e a temperatura, são parâmetros importantes relacionados à magnetização que dependem da granada em particular. Atualmente diferentes trabalhos têm mostrado que esses parâmetros podem alcançar diferentes valores de magnetização quando se promove substituições de íons de metais de transição divalente na estrutura cristalina do YIG (KHANRA et al., 2014; NAIK; SALKER, 2014; NAZLAN, et al., 2015).

Uma variedade de técnicas de preparação tem sido investigada para a obtenção da ferrita de ítrio. Em particular, o método sol-gel, tem sido amplamente utilizado para a preparação de pós desse composto. Essa rota de síntese tem se mostrado um método útil do ponto de vista científico e tecnológico, apresentando diversas vantagens no que diz respeito ao desempenho de processos e propriedades, em relação aos produtos obtidos de métodos convencionais (MATIJEVIC, 1994). Tais vantagens como: baixo custo, alta pureza e homogeneidade adequada.

As propriedades magnéticas da YIG têm origem nos íons magnéticos Fe^{+3} localizados em sítios tetraédricos e octaédricos e sua interação com os íons de oxigênio circundantes. Na estrutura de granada, a substituição de íons positivos por íons magnéticos ou não magnéticos distorcerá a estrutura do cristal e a cinética entre o Fe^{+3} e O^{-2} nos diferentes locais. O ajuste de propriedades magnéticas desejáveis pode assim ser alcançado (HUNTER, R. J, 1989). O $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ tem uma estrutura que permite a substituição de íons Fe com diferentes elementos. Os estudos aqui apresentados, envolvem a substituição dos íons ferro tetraédricos e octaédricos por íons Cu buscando atividades magnéticas melhoradas. No nosso caso, os íons Cu^{+2} foram escolhidos preferencialmente como um candidato a elemento de dopagem para substituir o íon Fe^{+3} , por ele possuir algumas qualidades inerentes que o tornam um potencial dopante em YIG. O Cu apresenta vários estados de oxidação, e um raio iônico de (0,72 Å), ao passo que o ferro tem um raio iônico de (0,65 Å) (ZHOU X T, CHENG W, LIN F, 2006). Assim, o Cu pode substituir o ferro e esta substituição pode causar uma mudança significativa nas propriedades estruturais e uma pequena mudança nas propriedades magnéticas a partir de diferentes concentrações. A diferença na eletronegatividade entre o átomo de Fe (1,83) e o Cu (1,90) também favorece a substituição. Com um número considerável de oxigênio em sua

estrutura, pode ser criada vacâncias durante a fabricação do YIG por se tratar de um processo que ocorre a temperaturas elevadas, que inicialmente promovem uma mudança no momento do dipolo magnético causado pela interação dos íons Fe e oxigênio (SHANNON, 1976). Sendo assim, a perturbação causada pelo dopante promove mudanças nas propriedades magnéticas da amostra que é discutida em detalhe nos tópicos abaixo.

A presente pesquisa tem como perspectiva e motivações atuais, produzir um novo material que apresente características específicas relacionadas com as demandas industriais e tecnológicas. Para a abordagem descrita, este trabalho tem como objetivos fundamentais: A síntese de nanopartículas de YIG dopado com Cu utilizando o método sol gel e o estudo do efeito dos íons de Cu^{+2} sobre as propriedades estruturais e magnéticas do composto obtido. A partir deste último, têm-se os seguintes objetivos específicos; (1) investigar a influência do Cu^{+2} nas propriedades estruturais, magnéticas do YIG; (2) verificar o possível sítio de ocupação do Cu^{+2} dentro da estrutura da granada de ferro e ítrio; (3) estudar, a partir da dopagem com íons de Cu^{+2} , a formação de novas fases a temperatura ambiente e seu efeito sobre as propriedades magnéticas.

A dissertação aqui apresentada foi dividida em quatro Capítulos. O capítulo I, apresenta a introdução, em que se expõe de maneira sucinta a importância de fabricar novos materiais, com novas propriedades e utilizando métodos mais baratos, informações acerca da estrutura do material e aplicações. No Capítulo II, revelam-se os principais resultados encontrados na literatura de nanopartículas acerca da estrutura das granadas de ferro e ítrio dopado com metais de transição divalente e alguns conceitos fundamentais do magnetismo, além de uma breve descrição do método sol gel. Apresentam no Capítulo III, detalhes das técnicas utilizadas e do método de preparação das amostras. Em seguida, no Capítulo IV, há uma mostra e uma discussão dos principais resultados obtidos para as nanopartículas dopadas com Cu^{+2} . Por último, as conclusões gerais referentes aos resultados obtidos, assim como perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo inicia com a abordagem referente às pesquisas realizadas acerca dos efeitos da dopagem da granada de ferro e ítrio com diferentes íons de metais de transição divalentes. Na sequência, é apresentada uma pequena revisão sobre os conceitos e características dos materiais magnéticos, dando enfoque as propriedades, classificação e aplicações desta categoria.

2.1 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudos mostraram que diferentes valores de magnetização podem ser alcançados por substituição na estrutura de YIG Bertaut e Forrat (1956), Geller e Gilleo (1957) e Gilleo e Geller (1958) e Gilleo e Geller (1959), realizaram as primeiras pesquisas acerca das possíveis posições ocupadas pelos íons de Fe^{+3} . Os autores mostraram que estes íons estão presentes tanto nas posições octaédricas como nas tetraédricas da estrutura da granada ferro e ítrio. Atualmente, diversos trabalhos se referem à presença de íons de Fe^{+2} na estruturada YIG (WIDATALLAH et al., 2008; YANG et al., 2009; DUMONT et al., 2005). No entanto, três pontos de vista sobre a ocupação do Fe^{+2} nessa estrutura foram abordados. Zhou X T, Cheng W, Lin F (2006) estudaram inserção do Cério, promovendo mudanças na magnetização de saturação, fato que pode está relacionado à presença de uma vacância de oxigênio. Para este autor, os sítios tetraédricos são ocupados pelos íons Fe^{+2} e produz uma redução em sua magnetização de saturação (Ms), isso pode ocorrer em razão do seu momento magnético ($4 \mu B$) apresentar uma intensidade menor do que o momento magnético do íon de Fe^{+3} ($5 \mu B$) (DUMONT et al., 2005). Para Kang et al. (2005) os íons Fe^{+2} ocupam sítios octaédricos, e nesse caso, resultando em um aumento da Magnetização de saturação. Dumont et al. (2005) propõe que os íons Fe^{+2} poderia estar ocupando tanto em sítios tetraédricos quanto octaédricos, levando à diminuição da magnetização de saturação. A presença de íons Fe^{+2} na estrutura YIG pode estar fortemente associada à possibilidade de mudanças dos estados de valência de Fe ($3 + e 2 +$), que pode ocorrer em função da criação de vacâncias de oxigênio em locais ocupados pelo Fe^{+3} ou/e da liberação de um elétron pela mudança de Fe^{+3} para Fe^{+2} .

As mudanças das propriedades magnéticas da granada de ferro e ítrio estão fortemente relacionadas à adição de íon divalente e ao seu local de ocupação na estrutura cúbica. Peña-Garcia e col. estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do YIG dopado com zinco,

cobalto e níquel (PEÑA-GARCIA, 2015; PEÑA-GARCIA et al., 2017). As propriedades magneto-ópticas atraentes, anisotropia magnética induzida pelo crescimento e efeitos foto-magnéticos em YIG dopados com cobalto foram estudados por diferentes autores (DAVIDENKO, 2004; RASTOGI; MOORTHY, 2002; PASHKEVICH et al., 2014). O YIG dopado com cálcio também foi analisado por Zhong et al. (2012) como um novo material catódico para células de combustível de óxido para temperaturas intermediárias. Krishnan (1969) estudou por ressonância ferromagnética algumas propriedades físicas de um único cristal de YIG dopado com cobre, usando germânio como compensação de carga na estrutura. No estudo dos diferentes materiais potencialmente hábito a produzir mudanças em sua estrutura, o Zinco (Zn^{+2}) é um material que tem ganhado muito interesse. Novas propriedades e aplicações podem ser alcançadas por meio de pequenas substituições de íons de Fe por esses íons na granada de ítrio e ferro. Seus efeitos nas propriedades estruturais, magnéticas e magneto-elástico em ferritas de níquel e cobalto tem sido muito estudado na literatura (KUMAR et al., 2008; SOMAIAH et al., 2012; AZADMANJIRI, 2008; SERTKOL et al., 2010). Também foram realizadas análises sobre a formação de fase e do comportamento magnético da YIG com as substituições com cálcio (Ca^{+2}) e Zircônio (Zr^{+4}) no sítio dodecaédrico. Wang et al. (2015) observou que as presenças desses íons resultam na formação de uma fase secundária ($YFeO_3$), quando submetidas a temperaturas entre 900 °C e 1000 °C. Mas, apresenta fase única para temperatura de 1080 °C. Neste trabalho, o autor não faz relatos referentes às substituições de íons divalentes nos sítios octaédricos ou tetraédricos no YIG.

No presente trabalho, o efeito da substituição de Fe/Cu em nanopartículas de YIG sintetizadas com auxílio do método sol gel foi investigado com base nas propriedades estruturais e magnéticas medidas à temperatura ambiente.

2.2 ABORDAGENS CONCEITUAL E APLICATIVA SOBRE O MAGNETISMO

As propriedades magnéticas estão presentes em todas as substâncias, embora apareçam em escalas diferentes de acordo com o material e temperatura a qual ele é submetido. Essas propriedades estão associadas aos momentos magnéticos do material que por sua vez, estão relacionados com cada um dos seus respectivos movimentos eletrônicos, esse fato, possibilita a ocorrência de dois eventos: O primeiro acontece quando os momentos de todos os elétrons se ordenam de forma a se anularem, nesse caso, não ocorre nenhuma ou apresenta baixa magnetização, essa característica é própria de materiais conhecidos como Diamagnética (SOMAIAH et al., 2012). O segundo acontece quando o cancelamento desses

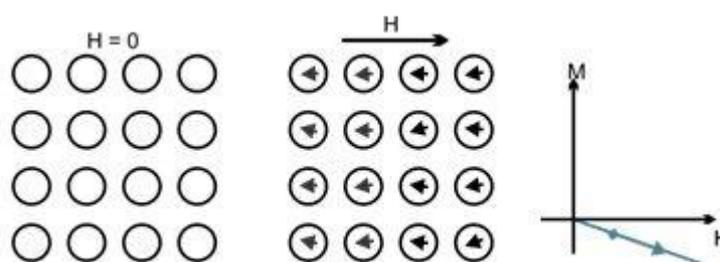
momentos magnéticos do átomo não ocorre em sua totalidade, permanecendo com certo momento magnético, essas características são atribuídas aos materiais: paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnético e antiferromagnético. Em razão dessas propriedades magnéticas inerentes a cada material, eles foram classificados em cinco grandes grupos: Diamagnéticos, Paramagnéticos e os Ferromagnéticos, Antiferromagnéticos e Ferrimagnéticos (SOMAIAH et al., 2012).

2.3 TIPOS DE MATERIAIS MAGNÉTICOS

2.3.1 Diamagnéticos

As substâncias diamagnéticas são conhecidas por não apresentarem um momento magnético externamente, o diamagnetismo dessas substâncias resulta do momento orbital dos elétrons ao girarem em torno do núcleo produzindo um campo magnético nulo, em razão da movimentação dos elétrons que giram em sentido oposto. Esses materiais apresentam uma susceptibilidade (medida da capacidade que tem um material em magnetizar-se sob a ação de um campo magnetizante ao qual este é submetido) pequena e negativa, como é mostrado na Figura 2. Como exemplo de substâncias diamagnéticas: bismuto cobre prata, chumbo (CULLITY, 1972; KRONMULLER; PARKIN, 2007).

Figura 2 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos em materiais diamagnéticos na ausência e presença de um campo externo respectivamente, e diagrama do campo aplicado em relação a magnetização, representa uma susceptibilidade negativa.



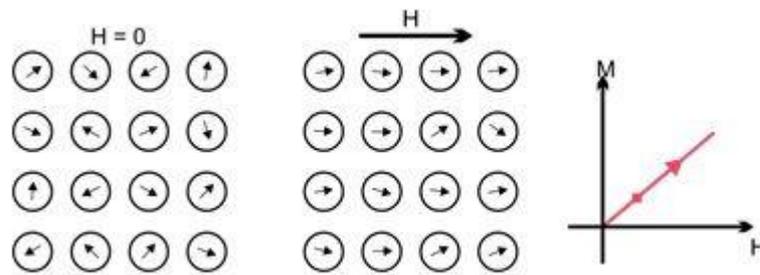
Fonte: O autor (2019)

2.3.2 Paramagnéticos

Quando esses materiais são submetidos a um campo magnético externo, os seus átomos tendem a se alinharem paralelamente produzindo seu próprio campo magnético, isso ocorre em consequência do alinhamento dos dipolos magnéticos dos seus átomos. No

paramagnetismo, estes momentos de dipolo magnéticos não interagem uns com os outros e são orientados aleatoriamente na falta de um campo externo, resultando assim, um momento magnético nulo. Eles apresentam susceptibilidade magnética baixa, porém positiva e dependente da temperatura, sendo que, a agitação térmica faz com que os momentos de dipolos magnéticos tenham direções aleatória, resultando em um campo nulo novamente, veja Figura-3 (CULLITY, 1972; KITTEL, 1993).

Figura 3 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais paramagnéticos na ausência e presença de um campo externo respectivamente, e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização M, representa uma susceptibilidade pequena, porém positiva.

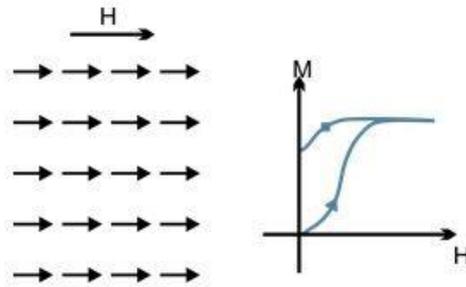


Fonte: O autor (2019)

2.3.3 Ferromagnético

Para esses materiais, os dipolos magnéticos interagem uns com os outros, causando um alinhamento paralelo na mesma direção e sentido do campo, que só desaparece com a temperatura superior à de Curie, e mesmo na ausência de um campo externo manifestam propriedades magnéticas. Esses materiais apresentam valores altos e positivos de susceptibilidade magnética e um campo magnético Remanescente. Exemplo de materiais ferromagnéticos: Ferro Níquel Cobalto, alguns compostos de terras raras, alguns minerais de ocorrência naturais tais como a Magnetita (CULLITY, 1972; KRONMULLER; PARKIN, 2007).

Figura 4 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais Ferromagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização M mostra valores altos e positivos de susceptibilidade e uma magnetização remanescente.

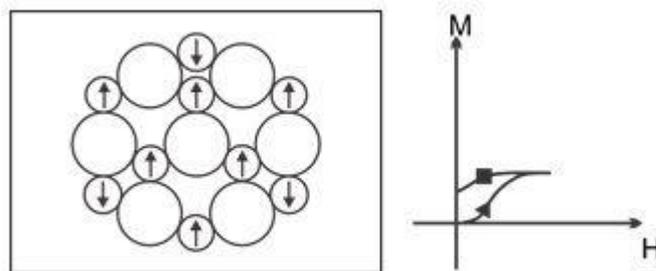


Fonte: O autor (2019)

2.3.4 Ferrimagnético

Os íons magnéticos desse material são bem distintos, apresentam uma orientação antiparalela tendo como resultado, uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo externo. Em termos comparativos, a resultante magnética é naturalmente menor em relação à magnetização do Ferromagnético, mas com vantajosas aplicações práticas. Semelhante aos ferromagnéticos também apresenta alta susceptibilidade na presença de um campo magnetizante. Exemplos de materiais ferrimagnéticos estão: óxidos de ferro, cobalto, níquel (CULLITY, 1972; KRONMULLER; PARKIN, 2007).

Figura 5 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos materiais Ferrimagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação a magnetização mostra também valores altos e positivos de susceptibilidade e uma magnetização remanescente.

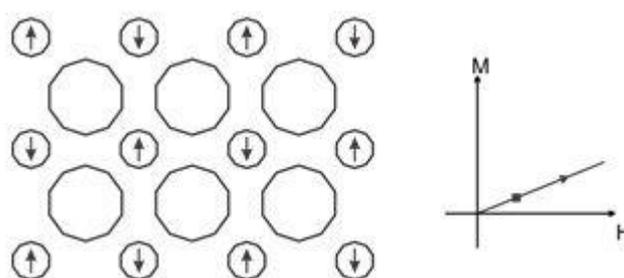


Fonte: O autor (2019)

2.3.5 Antiferromagnético

O comportamento desses materiais está ligado ao comportamento dos ferromagnéticos, nesse caso, acontece uma interação de troca entre os átomos vizinhos forçando uma orientação antiparalela dos seus momentos magnéticos, resultando uma magnetização muito pequena ou quase nula. Assim como nos ferromagnéticos quando são submetidos a altas temperaturas ocorre o desordenamento dos seus dipolos magnéticos e a substância passa a ser paramagnética (CULLITY, 1972; KRONMULLER; PARKIN, 2007).

Figura 6 - Representação esquemática da orientação dos dipolos magnéticos em materiais antiferromagnéticos na presença de um campo externo e diagrama do campo H aplicado em relação à magnetização mostra valores positivos de susceptibilidade.



Fonte: O autor (2019)

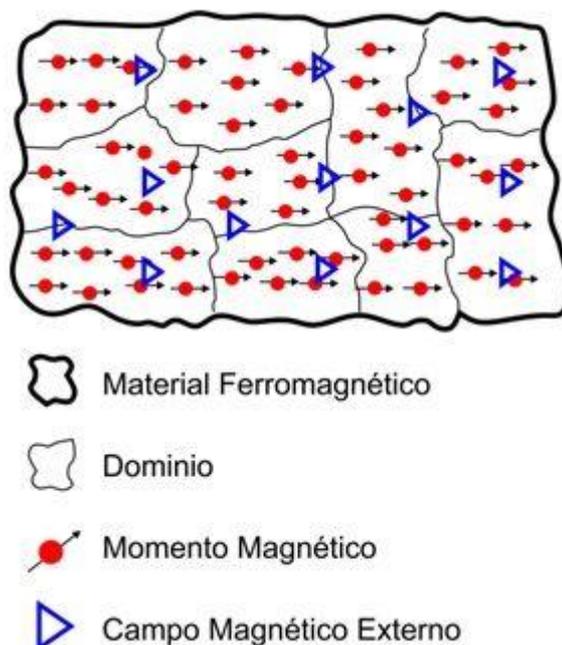
2.3.6 Superparamagnetismo

É um efeito que consiste na mudança de direção aleatória dos momentos magnéticos sob a influência da temperatura (para valores acima da temperatura de Curie T_c). No superparamagnetismo os materiais ferromagnéticos ou/e ferrimagnéticos sofrem uma transição para um estado paramagnético. Durante essa transição acontecem duas mudanças de direção na magnetização do material, o tempo mínimo decorrido para esse fenômeno é chamado de tempo de relaxamento Néel (T_N) (CALLISTER; RETHWISCH, 2012). Quando o material ferrimagnético ou ferromagnético não está sobre a influência de um campo externo, o tempo usado para medir a magnetização das nanopartículas é muito maior do que o de relaxação de Néel, seu valor médio de magnetização aparenta ser zero, diz então, que eles estão no estado superparamagnético. Neste estado, um campo magnético externo é capaz de magnetizar as nanopartículas, semelhante aos materiais paramagnéticos (ZHU, 2012; KLABUNDE; SORENSEN, 2001).

2.3.7 Domínio Magnético

Os domínios magnéticos são pequenas áreas sobre a estrutura policristalina de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, onde estão localizados os momentos magnéticos. Estes domínios magnéticos foram chamados de domínio de Weiss, em homenagem a seu descobridor Ernest Weiss (CALLISTER, 2007). Cada um deles age como se fossem um ímã permanente, eles se alinham espontaneamente a outros domínios vizinhos separados apenas por paredes de domínio conhecidas como paredes de Bloch (CULLITY, 1972). Os domínios magnéticos apresentam dimensões na ordem de 10^{-6} a 10^{-3} m. O número de domínios por metros cúbicos que ocupam essa região no caso do ferro é de $8,5 \times 10^{10}$. O menor tem $8,5 \times 10^{10}$ átomos em quanto que, o domínio maior, avalia em $8,5 \times 10^{19}$ átomos (CULLITY, 1972). Isso quer dizer que, quando um campo magnético H é aplicado sobre um material ferromagnético policristalina, suas paredes de domínio são movimentadas (Figura 7), aumentado à região do momento magnético na mesma direção do campo aplicado atingindo assim seu valor máximo, conhecido como magnetização de saturação. Esta movimentação das paredes de domínios acontece para minimizar a energia que vem da influência do campo externo (Energia Magnetostática) (CALLISTER, 2007). Essa redução de energia contida no campo magnético externo acontece em proporções inversas ao número de domínio magnético. Isto é, com um maior número de domínios magnéticos, menor é a energia magnética do material, pois o campo magnético fica mais confinado a vizinhança desse material (CALLISTER, 2007).

Figura 7 - Apresenta os o domínio magnético quando submetido a um campo magnético externo.



Fonte: O autor (2019)

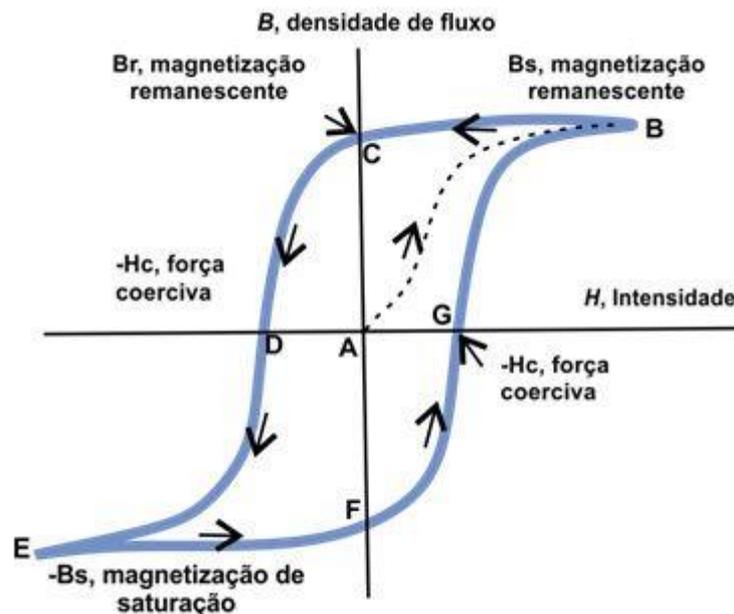
Uma importante propriedade magnética dos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos que é destacada nesse trabalho, é a coercividade magnética ou conhecida também como campo coercitivo. Esta propriedade está relacionada à resistência que um material apresenta a sua desmagnetização quando submetido a um campo magnetizante reverso. Isso quer dizer que, quanto maior for a coercividade de um material, mais difícil será desmagnetizá-lo.

2.3.8 Curva de Histerese

A Figura 8 ilustra a curva de magnetização de um material ferromagnético com o campo aplicado, o gráfico relaciona a magnetização M com a intensidade do campo magnético aplicado H (CULLITY, 1972; KITTEL, 1993; AHARONI, 1996; GELLER; GILLES, 1957; BERTOTTI; KRONMULLER; PARKIN, 2007). A curva interna, chamada de curva de magnetização inicial no primeiro quadrante, apresenta uma inclinação que define a susceptibilidade magnética do material ferromagnético e vai até ao ponto de saturação. Nesse instante os momentos magnéticos no material estão alinhados paralelamente aos momentos magnéticos do campo aplicado e mesmo que aumentasse a intensidade do campo aplicado, a magnetização não apresentaria nenhuma alteração. A partir daí, percebe-se uma inversão da curva, à medida que o campo magnético aplicado H diminui de intensidade até se

anular, a desmagnetização do material não vai à zero, ou seja, a curva não retorna mais pelo mesmo caminho, tendo como consequência o efeito histerese apresentando certa magnetização, essa magnetização restante é denominada de Remanência (Remanescente-Mr) ou residual já definida anteriormente (CALLISTER, 2007). Isso acontece, quando o campo aplicado H é invertido, nesse instante, os momentos magnéticos começam a se reorganizarem de acordo com a nova direção do campo aplicado H . Esse reordenamento dos domínios gera uma resistência, fazendo com que a desmagnetização do material não diminua na mesma quantidade do campo. Nesse sentido, para que ocorra toda desmagnetização faz-se necessário a aplicação de outro campo em direção contrária ao campo original, conhecido como campo coercitivo ($-H_c$) ou coercividade. A aplicação do campo coercitivo provoca um aumento na magnetização do material, só que agora no sentido inverso. E novamente removendo o campo, o material volta a apresentar uma magnetização remanescente ($-M_r$), fazendo-se necessária aplicação de um novo campo ($+H$) para desmagnetizá-lo, completando assim o ciclo que é conhecido como histerese (CULLITY, 1972; AHARONI, 1996; GETZLAFF, 2008).

Figura 8 - Curva de histerese de um material ferro magnético sobre ação de um campo magnético H versus a magnetização M .



Fonte: Cullity (1972)

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

3.1 INTRODUÇÃO

Este capítulo contempla uma descrição dos métodos e técnicas experimentais utilizados neste trabalho. Inicialmente, é descrito o método sol gel para a obtenção das nanopartículas de YIG puro e dopado com íons de Cu. Posteriormente, descreve-as caracterizações realizadas na amostra de YIG: caracterização estrutural (difração de raios-X), análise elementar (espectroscopia de energia dispersiva), morfológica (microscopia eletrônica) e vibracionais (Raman e Espectroscopia de Infravermelho por transformada de Fourier - FTIR). Finalmente, é descrita a técnica de Magnetometria da Amostra Vibrante, utilizada na caracterização magnética a temperaturas ambiente. Foram obtidas curvas de histerese, que permitiram determinar parâmetros importantes como magnetização de saturação e campo coercitivo.

3.2 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

3.2.1 Materiais

As amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ com diferentes concentrações de cobre ($x = 0; 0,01; 0,03$ e $0,05$, foram nomeadas como *(Cu 0,00 Cu 0,01, Cu 0,03 e Cu 0,05)*. Quantidades estequiométricas de nitrato de ítrio hexahidratado, $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O; 99,9\%$ de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de ferro nonahidratado $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O; 99,9\%$ de pureza] (Sigma-Aldrich), nitrato de cobre hexahidratado $[Cu(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ (Sigma-Aldrich), ácido cítrico anidro $[C_6H_8O_7; 99,9\%$ de pureza] (Dinâmica), hidróxido de amônia (NH_4OH) (Dinâmica) e Água Destilada foram utilizados como matérias-primas.

3.2.2 Síntese

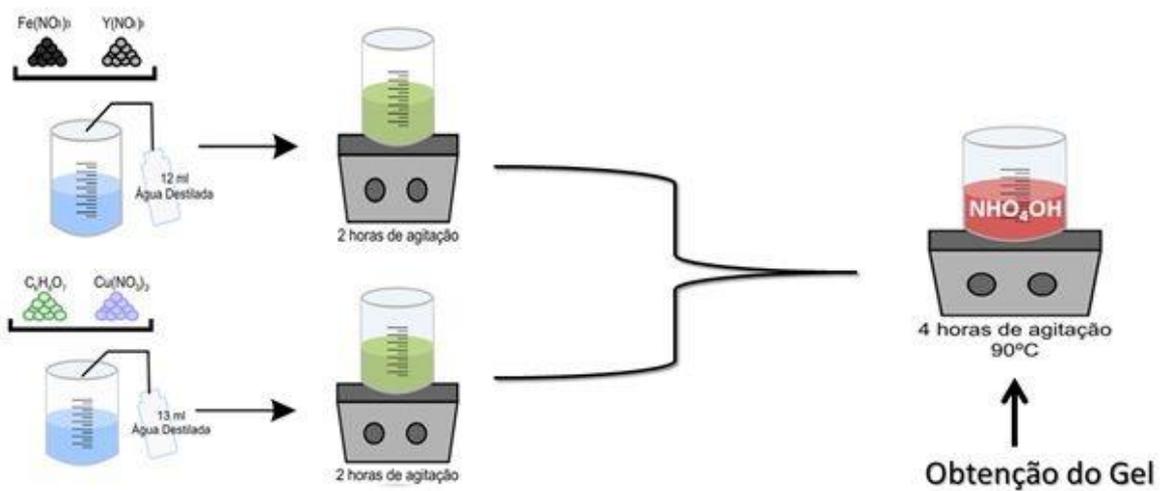
Na síntese, as proporções estequiométricas do $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ foram definidas para obter uma concentração molar de $0,04$ mol/L em 25 ml de água destilada. A solução de nitrato de ferro e nitrato de ítrio foi dissolvida em 12 ml de água destilada a uma agitação magnética por 2 h. Depois o nitrato de cobre e o ácido cítrico foram dissolvidos em 13 ml de água destilada pelo mesmo tempo. Em seguida as duas soluções foram misturadas gerando uma nova solução. Com a adição de hidróxido de amônia (NH_4OH), O valor do PH foi mantido constante em 2 , esse é o valor crítico para o controle da homogeneidade química das

partículas. Segundo os trabalhos de Vaqueiro, Crosnier-López e López-Quintela (1996) e Vaqueiro e Quintela (1997) o controle do PH tem um papel fundamental na obtenção de materiais pelo método sol-gel. Valores muito elevados de PH, quando são preparados géis com ácido cítrico, não são adequados, já que é muito provável que ocorra a precipitação da solução.

Posteriormente, a solução foi submetida a uma agitação magnética constante a temperatura de 95 °C até a formação do gel. Após o tempo de envelhecimento das amostras que foi de 48 h as mesmas foram tratadas termicamente e a temperatura foi elevada de 25 °C até 120 °C com uma rampa de 1 °C/min e mantida constante por 15 h e depois a 140 °C com a rampa de 1 °C/min e mantida constante pelo mesmo tempo (15 h). Em seguida a temperatura foi elevada a 350 °C com uma rampa de 1 °C/min permanecendo constante por 2 h e posteriormente o composto foi aquecido a 900 °C usando a mesma rampa a 1 °C/min e mantida constante por 2 h, para finalmente obter o pó.

Reação de hidrólise e condensação

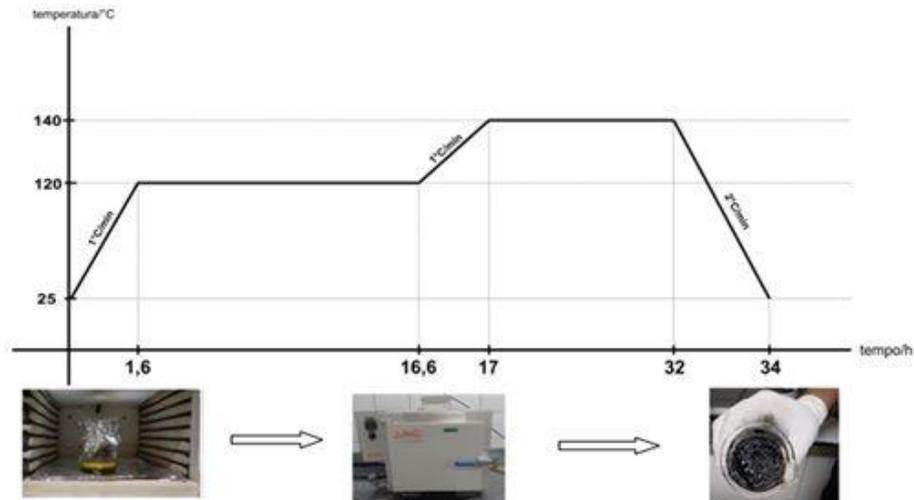
Figura 9 - Representação esquemática da do processo de síntese pelo método sol gel do composto $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0; 0,01; 0,03$ e $0,05$)



Fonte: O autor (2019)

Tratamento térmico - Secagem das amostras

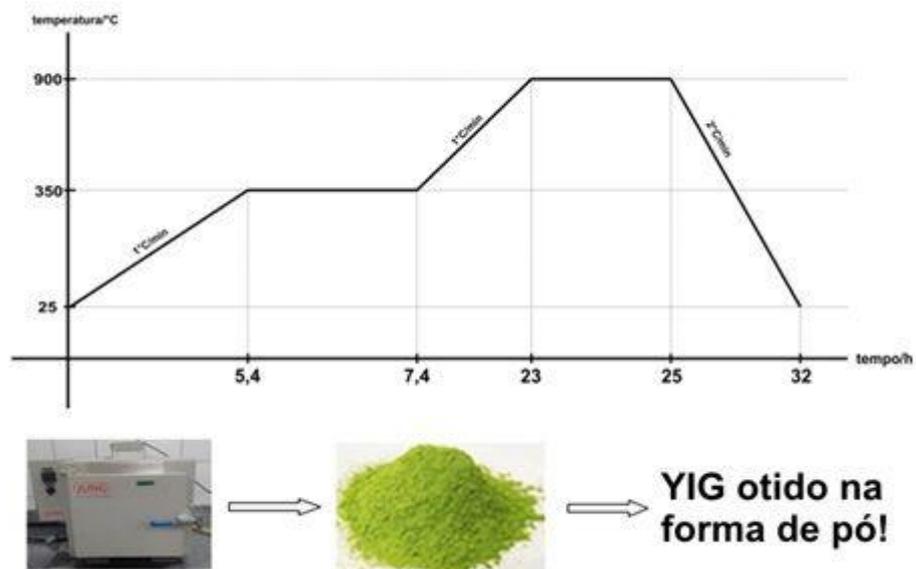
Figura 10 - Rampa de aquecimento para secagem das amostras.



Fonte: O autor (2019)

Tratamento térmico - Obtenção

Figura 11 - Rampa de aquecimento das amostras tratada termicamente a 150 °C mantida constante por 2 h e depois elevado a 900 °C mantida constante por 2 h.



Fonte: O autor (2019)

O processo de síntese correspondente às reações de hidrólise e condensação foi realizado no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – (LIMAV/UFPI), o tratamento térmico das amostras ocorreu no Laboratório de Física e Materiais (FISMAT/UFPI). A secagem da amostra aconteceu em Becker de 50 ml. Em seguida, as amostras foram colocadas em barquinha de alumina. Para obtenção do pó os dois processos foram realizados em uma Múfla de marca JUNG, Modelo - F00910, a uma temperatura de 900 °C por 2 h.

Figura 12 - Forno Múfla de marca JUNG, Modelo - F 00910 onde foi realizada a secagem das amostras usando um Becker de 50 ml, e em seguida o tratamento térmico para a obtenção do pó utilizando barquinha de alumina.



Fonte: O autor (2019)

3.3 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.

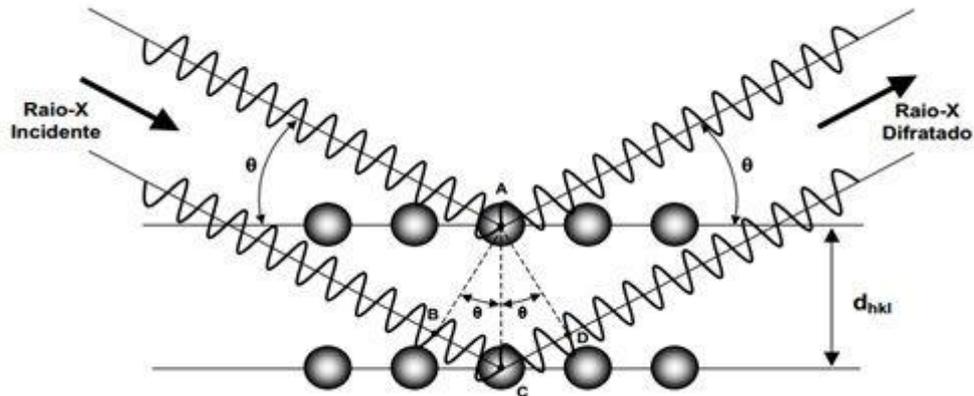
3.3.1 Difrações De Raios-X (DRX)

A caracterização microestrutural de materiais cristalinos é frequentemente analisada em pesquisas na área de ciências e engenharia de materiais, metalúrgicas, química e outras (CULLITY, 1972). Para esses estudos a principal técnica utilizada é a difratometria de raios-X. Esta técnica consiste na interação entre o feixe de raios-X incidente e os elétrons dos átomos de um material. A radiação incidida interage com a amostra e seus fótons difratados são captados por um detector (CULLITY, 1972). Porém, para que a caracterização ocorra os átomos do material devem estar dispostas no espaço de maneira periódica, característica das estruturas cristalinas, atendendo esse critério, o fenômeno ocorrerá nas direções de espalhamento da radiação.

A radiação é espalhada elasticamente ao interagir com os elétrons do átomo do material. Logo depois do choque, a energia e a fase do fóton espalhado se mantém constante em relação ao fóton incidente, porém ocorre mudança em sua direção. Pode se dizer que a emissão de cada fóton é feita por um elétron, ou seja, cada elétron funciona como um absorvedor dos fótons incidentes para depois emití-los, como defende a teoria ondulatória. Se a radiação atinge uma estrutura com átomos igualmente espaçados, onde esses espaços estão na mesma ordem do comprimento de onda da radiação, pode-se observar dois pontos importantes em relação à caracterização da microestrutura desse material; 1) as fases do espalhamento também se tornam periódicas e; 2) os efeitos da interação raios-X podem ser analisados de vários ângulos, possibilitando a captação de uma maior faixa de radiação espalhada (CULLITY, 1978; CULLITY, 1972).

Considerando dois ou mais planos paralelos e igualmente espaçados de uma estrutura cristalina, e sobre eles um feixe de radiação X em fases é incidido produzindo um feixe de onda difratado, a relação de fases entre essas ondas difratadas são mantidas, a interferência construtiva vai depender da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente (CULLITY, 1972; CULLITY, 1978). Diz se que essa diferença de caminho entre as radiações difratadas pelos dois planos deve ser igual ao número inteiro do comprimento de onda como é expressa pela lei de Bragg (Figura 13), o qual demonstrou que a difração de raios-X obedece à expressão: $n = 2d \sin \theta$, onde θ corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e o plano cristalino onde fica posicionada a amostra, d corresponde à distância entre um conjunto de planos da estrutura hkl (índice de Miller) e λ representa o comprimento da onda. Dentro desse mesmo contexto, ressalta-se a dependência da intensidade dos raios difratados com a densidade de elétrons do átomo contidos nos planos cristalográficos, sendo que cada plano apresenta concentrações de elétrons diferentes produzindo assim diferentes intensidades de radiação difratada (CULLITY, 1978).

Figura 13 - Esquema da difração de raio X em uma estrutura cristalina.



Fonte: Cullity (1972)

Neste trabalho as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0,00, x = 0,01, x = 0,03$ e $x = 0,05$) foram analisadas por difratometria de raios-X (DRX), realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Materiais Avançados – (LIMAV/UFPI) por um difratômetro Shimadzu DRX-6000 com variação angular de $5-100^\circ$ (2θ), radiação de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), voltagem de 40 KV/30 mA.

Figura 14 - Amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0,00, x = 0,01, x = 0,03$ e $x = 0,05$) analisadas por difratometria de raios-X (DRX), em um Difratômetro Shimadzu XRD-6000



Fonte: O autor (2019)

3.3.2 Método de Refinamento de Rietveld

A principal característica do método de Rietveld está em ajustar o difratograma produzido pelo difratômetro (DRX) a um conjunto de picos individuais conhecidos como padrão difratométrico. Esses ajustes têm como finalidade obter as informações que dizem respeito à estrutura cristalina e informações analíticas da referida amostra. Lembrando que cada tipo de átomo apresenta características diferentes no que se refere à forma dos picos; altura, posição, largura, área e ao agrupamento da rede cristalina (SANTOS, 2009; GOMES et al., 2005; BID; PRADHAN, 2004). O método de refinamento foi estruturado por Rietveld em 1995, a partir de então, foi incluído vários tipos de parâmetros, os quais permitem calcular, por intermédio de um algoritmo um padrão difratométrico adequado à fase que se pretende estudar, sendo que tal padrão é comparado com o difratograma observado. A diferença entre ambos é então minimizada, fazendo variar os parâmetros no modelo estabelecido, utilizando um processo de minimização baseado no princípio dos mínimos quadrados. Esta operação é denominada de refinamento estrutural. Segue abaixo uma relação de alguns desses parâmetros e suas respectivas atribuições (SANTOS, 2009; BID; PRADHAN, 2004):

1. **Os parâmetros da estrutura cristalina;** nesse parâmetro são incluídas as coordenadas (x, y, z) que dizem respeito a posição do átomo na célula unitária, os deslocamentos dos átomos, a densidade ocupacional das posições atômicas, as dimensões (a,b,c) da célula unitária e os ângulos (α, β, γ) entre os vetores, tensão e deformação, tamanho de cristalito, discordância e defeitos nos planos (GOMES et al., 2005; BID; PRADHAN, 2004).
2. **Os parâmetros do perfil das reflexões;** está relacionada a esse parâmetro a largura das reflexões e ao formado do pico.
3. **Os parâmetros Globais;** a esses parâmetros são atribuídos à função da radiação de fundo e parâmetros de correção, os quais também incluem o zero da escala 2θ , de deslocamento da amostra e absorção (GOMES et al., 2005; BID; PRADHAN, 2004).
4. **Os parâmetros de intensidade;** incluem o fator de escala que ajusta a altura de todas as reflexões do padrão difratométrico à difratograma. Durante o processo de cálculo do refinamento são verificados alguns indicadores estatísticos numéricos que são utilizados durante o processo de qualidade de ajuste. Esses indicadores são os valores de R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e o χ^2 (SANTOS, 2009; BID; PRADHAN, 2004).

3.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As microestruturas determinam muitas das propriedades de interesse para os materiais e sua formação depende fundamentalmente da composição química e do processamento (KESTENBACH; BOTTA F, 1989; WILLIANS; CARTER, 1996; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2017). Neste contexto, a microscopia eletrônica de varredura, cada vez mais frequentemente associada à microanálise eletrônica, tem um papel de enorme relevância pelas possibilidades de analisar microestruturas e identificar fases e segregações químicas, que frequentemente são associados a interfaces ou defeitos da estrutura. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é comumente usado para examinar a microestrutura de amostras grossas. É um instrumento eletro - ótico que usa uma fonte de elétrons para iluminar a amostra (KESTENBACH; BOTTA F, 1989). O MEV é uma ferramenta valiosa para produzir imagens de amostras com detalhes muito finos e permitindo uma grande profundidade de campo. Ele usa uma fonte de elétrons para iluminar a amostra, esses elétrons são acelerados dentro de uma coluna, em direção à amostra e passam através de uma combinação de lentes eletromagnéticas e aberturas para formar um feixe estreito na superfície da amostra na área da câmera. A coluna e a câmera são mantidas no estado de vácuo para evitar descargas de alta tensão e o espalhamento desses elétrons, ao longo do seu caminho pelos átomos residual. Após a amostra ser varrida pelo feixe de elétrons é produzida uma variedade de sinais que serão coletados com detectores. A partir desses, os sinais são modulados por um tubo de raios catódicos (CRT), a partir de então, a varredura dos feixes de elétrons sobre a amostra é sincronizada com a do CRT de maneira que as informações da amostra são construídas como imagens bidimensionais (KESTENBACH; BOTTA F, 1989). Além disso, pode ser combinada com detectores apropriados para servir como uma poderosa ferramenta analítica que pode prover informações de composição química e estrutural (KESTENBACH; BOTTA F, 1989; WILLIANS; CARTER, 1996; SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2017). A EDS é um suporte essencial nas análises de caracterização microscópica de materiais metálicos e cerâmicos. Esta análise é feita da seguinte forma: quando um feixe de elétrons incide sobre amostra, os elétrons mais externos dos átomos e os íons constituintes são excitados, mudando de níveis energéticos. Ao retornarem para sua posição inicial, liberam a energia adquirida, a qual é emitida em comprimento de onda no espectro de raios-X. Um detector instalado na câmara de vácuo do MEV mede a energia associada a esse elétron. Como os elétrons de um determinado átomo

possuem energias distintas, é possível determinar quais são os elementos químicos que estão presentes no ponto de incidência do feixe, e assim identificar em instantes quais elementos estão sendo observados. O diâmetro reduzido do feixe permite a determinação da composição em amostras de tamanhos muito reduzidos ($< 5 \mu\text{m}$), deixando uma análise quase que pontual. Portanto o uso em conjunto da EDS com o MEV é de grande importância na caracterização de materiais. Enquanto o MEV proporciona imagens nítidas de um material, a EDS permite sua imediata identificação. Além da identificação, o equipamento ainda realiza o mapeamento da distribuição de elementos químicos por minerais, gerando mapas composicionais de elementos selecionados (REIMER, 1985; GOLDSTEIN et al., 1992).

A análise estrutural das amostras nesta pesquisa foi realizada com microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). A utilização da EDS com o MEV foi de grande importância na caracterização das amostras. O MEV produziu imagens nítidas, enquanto a EDS permitiu sua imediata identificação. Para obtenção das micrografias, as amostras foram colocadas sobre uma fita de carbono dupla face montada em um suporte apropriado. Em seguida, foram metalizadas e observadas em microscópio eletrônico de varredura com fonte de elétrons por emissão de campo MEV da marca FEI, Quanta FEG 250. No caso dos experimentos de EDS, as amostras foram fixadas em fita adesiva de carbono dupla face e as medidas obtidas a 25 kV.

Figura 15 - Microscópio Eletrônico de Larredura com fonte de elétrons por emissão de campo MEV da marca FEI, Quanta FEG 250.



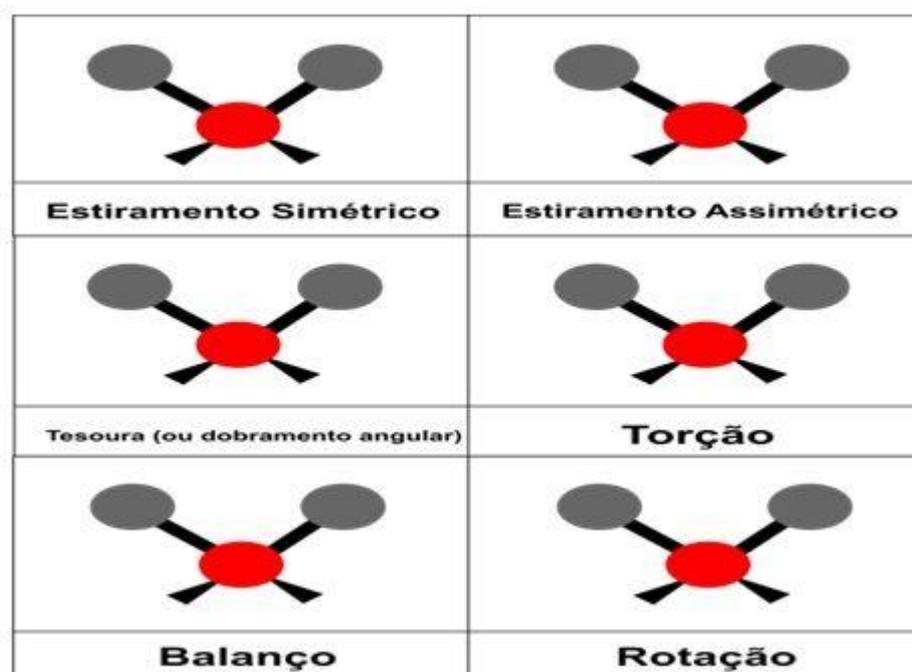
Fonte: O autor (2019)

3.3.4 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

A Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) é baseada no princípio de absorção da radiação, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2017). Esta técnica baseia-se na interação do campo elétrico da radiação incidente sobre a amostra com a variação do momento de dipolo da mesma, essa mudança de momento tem origem no movimento vibracional intrínseco da ligação químicas da amostra. Assim como outras técnicas espectroscópicas, ela pode ser usada para investigar um composto de uma amostra ou somente identificá-lo. Para isso, a frequência da radiação tem que coincidir com a frequência específica de vibração da ligação, em que ocorrerá absorção da radiação. Essa absorção tem como resultado uma mudança da amplitude de vibração em virtude da transferência de energia. Todo esse processo é medido, e acontece para cada frequência da radiação absorvida que é específica para cada tipo de ligação (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2017). Tais frequências dependem da energia potencial da molécula, que por sua vez depende da forma de sua superfície, ou seja, da sua geometria molecular, e também das massas dos átomos e eventualmente de como estas moléculas vão ser acopladas ao movimento vibracional.

As ligações podem vibrar de seis modos: estiramento simétrico, estiramento assimétrico, tesoura, torção (twist), balanço (wag) e rotação, que se encontram representados a seguir (Figura-16).

Figura 16 - Representação dos seis modos de vibração de uma molécula na região do infravermelho do espectro eletromagnético



Fonte: G. Bertotti (1998)

As medidas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foram realizadas no departamento de Química da Universidade Federal do Piauí (UFPI) com o objetivo de observar os modos vibracionais e compreender as modificações estruturais ocasionadas pela dopagem da estrutura YIG. Os espectros foram obtidos por Espectrômetro FTIR marca PerKinElmer, modelo Spectrum 100, com uma resolução 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas com pastilha de KBr num intervalo espectral de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. Com um número de 64 varreduras.

Figura 17 - Espectrômetro FTIR marca Perkinelmer, modelo Spectrum 100 com uma resolução 4 cm^{-1}



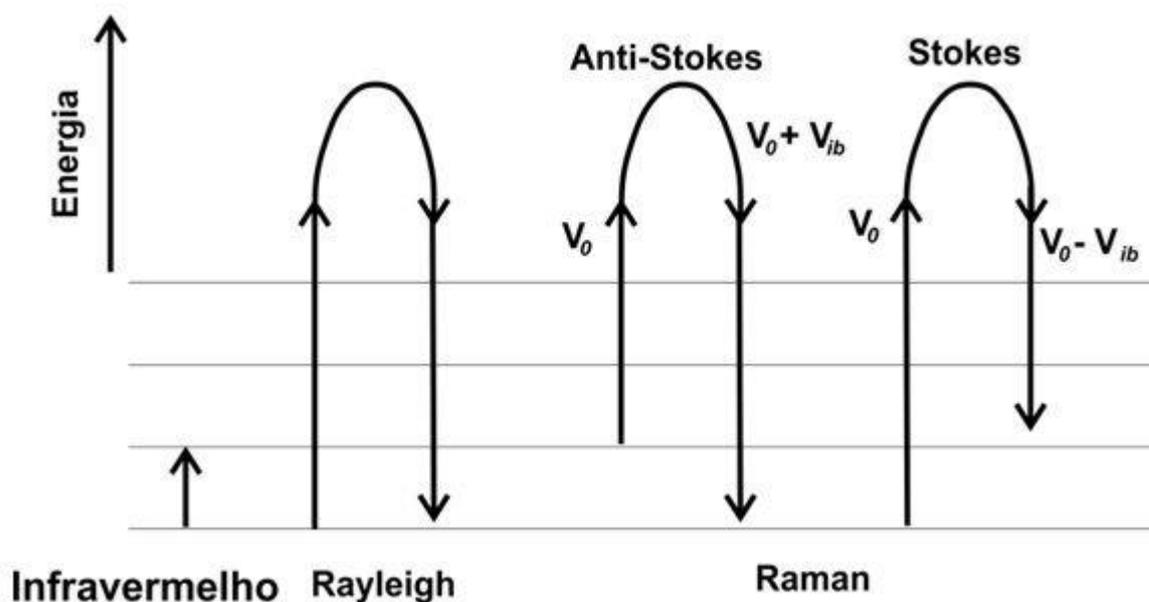
Fonte: O autor (2019)

3.3.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica fotônica de alta precisão capaz de fornecer em poucos segundos, dados para análise química e estrutural de uma grande variedade de material: sólido, líquido, gasoso, composto orgânico ou inorgânico sem modificá-la permitindo assim, a identificação de suas características moleculares e pode ser usada posteriormente sem o risco de ter sido modificada. Outra importante vantagem desta técnica em relação a outras é que ela pode ser aplicada diretamente sobre a amostra, não há necessidade de nenhuma preparação especial no material. Além do mais, não precisa fazer alterações adaptativas na superfície do material que se faz a análise. O procedimento pode ser baseado na luz, monocromática, colimada, coerente e de determinada frequência, que é dispersa ao interagir sobre a amostra, cuja maior parte dessa luz espalhada também apresenta a mesma frequência da luz incidente, mas uma pequena fração da luz difratada apresenta uma alteração na frequência em consequência da interação com a matéria (KHANNA, 1981; VOGEL, 2008; MISRA et al., 2012; CHOU et al., 1977). A luz espalhada pela amostra com pequenas mudanças na frequência em relação à radiação incidente (colisões inelásticas), é a que apresenta informações sobre as possíveis mudanças na composição química da amostra, denominada espalhamento ou dispersão Raman. Mas o feixe de luz difratado que apresenta a mesma frequência do feixe de radiação incidente, não revelar qualquer informação a respeito da amostra, é conhecida como espalhamento ou dispersão Rayleigh (KHANNA,

1981; VOGEL, 2008; MISRA et al., 2012; CHOU et al., 1977). Em um material suas redes cristalinas e suas moléculas estão em constantes movimentos de vibrações e rotação, a energia molecular desse material é representada por cada um desses movimentos vibracionais e rotacionais. A Figura 18, apresenta um diagrama da energia onde mostra os diferentes estados vibracionais e as transições entre esses estados de energia para as distintas interações entre a luz e a material.

Figura 18 - Diagrama de energia com os diferentes estados vibracionais, e as transições entre estados energéticos para as interações luz-matéria.

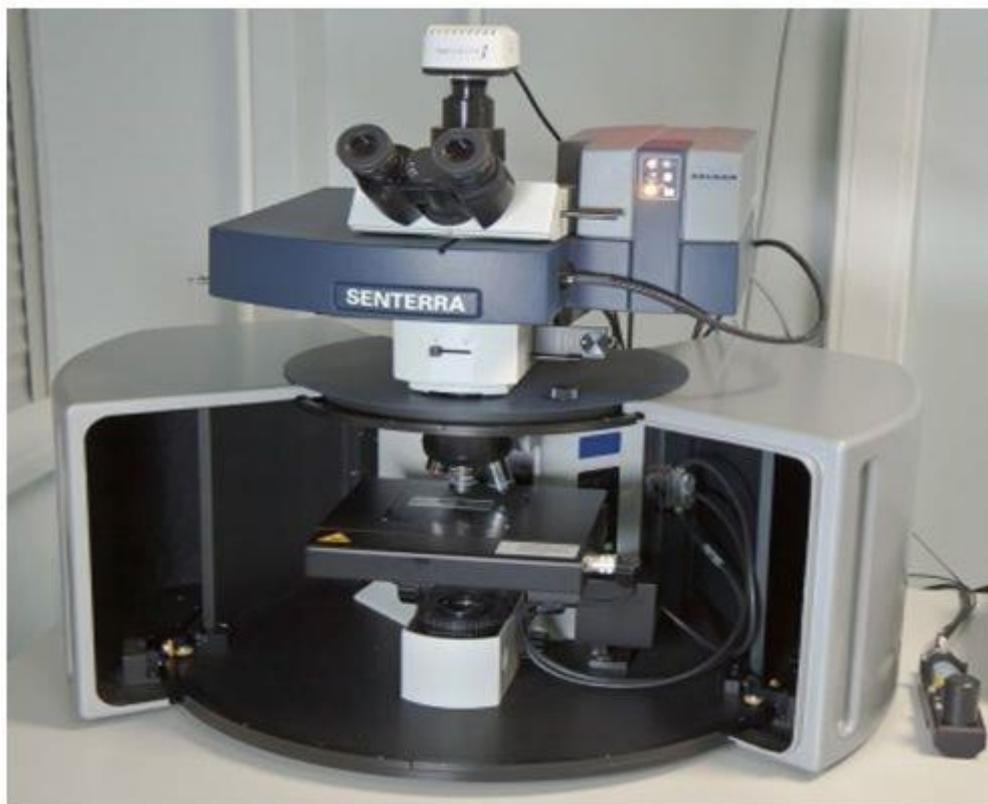


Fonte: B. Vogel (2008)

Quando o material proporciona o espalhamento inelástico (dispersão Raman) ele pode ser subdividido em dois tipos: Stokes e anti-Stokes. O primeiro acontece com as moléculas ainda no seu estado fundamental, o segundo as moléculas já está em seu estado excitado. O espalhamento Raman também é responsável pela produção de três modelos vibracionais nas moléculas: curva, estiramento simétrico ou assimétrico (VOGEL, 2008).

A espectroscopia Raman foi realizada em todas as amostras para identificar os modos vibracional e complementar às análises feitas por infravermelho. Os espectros Raman foram obtidos por um micro Raman da Bruker, modelo Senterra, acoplado com uma (CCD) no Laboratório de Física e Materiais (FISMAT/UFPI). As amostras foram excitadas por um laser de estado sólido de comprimento de onda 785 nm. A lente objetiva usada foi a de 50 com varredura de 30 de 10s.

Figura 19 - Espectrômetro Raman da Bruker, modelo Senterra



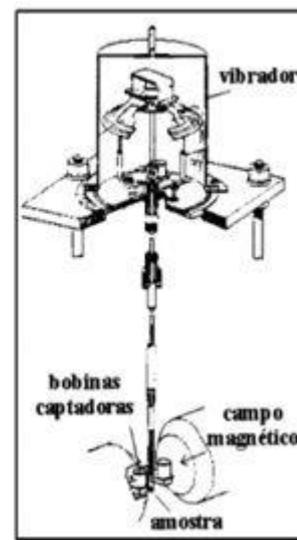
Fonte: O autor (2019)

3.3.6 Magnetometria da amostra vibrante (VSM)

Esta técnica se baseia na lei da indução de Faraday, ela possibilita obter informação sobre o momento magnético de um material. Neste trabalho esta técnica foi de extrema importância para a investigação magnética dos pós nanocristalinos obtido. Sua sensibilidade, que pode chegar à casa dos 10^{-5} emu, está ligada a qualidade do amplificador, a rigidez da haste para evitar deslocamento vertical da amostra e a centralização da amostra numa região de homogeneidade do campo (MISRA et al., 2012). À versatilidade desta técnica permite estudar o magnetismo de sistemas em uma ampla faixa de temperatura. O VSM (Figura 20-a) tem esse nome porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio em frequências de 40-80 Hz, variando o fluxo nas bobinas e gerar uma fem que é proporcional à magnetização da amostra (MISRA et al., 2012; CHOU et al., 1977). O VSM é constituído por uma haste que é presa a amostra um transdutor (cabeçote) responsável por gerar o movimento. A amostra fica na outra extremidade da haste localizada no centro das bobinas de detecção (Figura 20-b). As curvas de magnetização de todas as amostras contidas neste trabalho foram medidas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca VersaLab,

do departamento de Física da UFPE. A campo magnético máximo aplicado de 1,7 kOe, e temperatura ambiente. O sistema foi calibrado com uma amostra de níquel, para a obtenção correta da magnetização das amostras.

Figura 20 - a) Magnetômetro da amostra vibrante (VSM) e b) esquema para visualização interna do (VSM) que mostra as bobinas captadoras de fluxo magnético, haste onde fica a amostra, transdutor/cabeçote responsável pelo movimento da haste.



Fonte: Misra (1977)

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

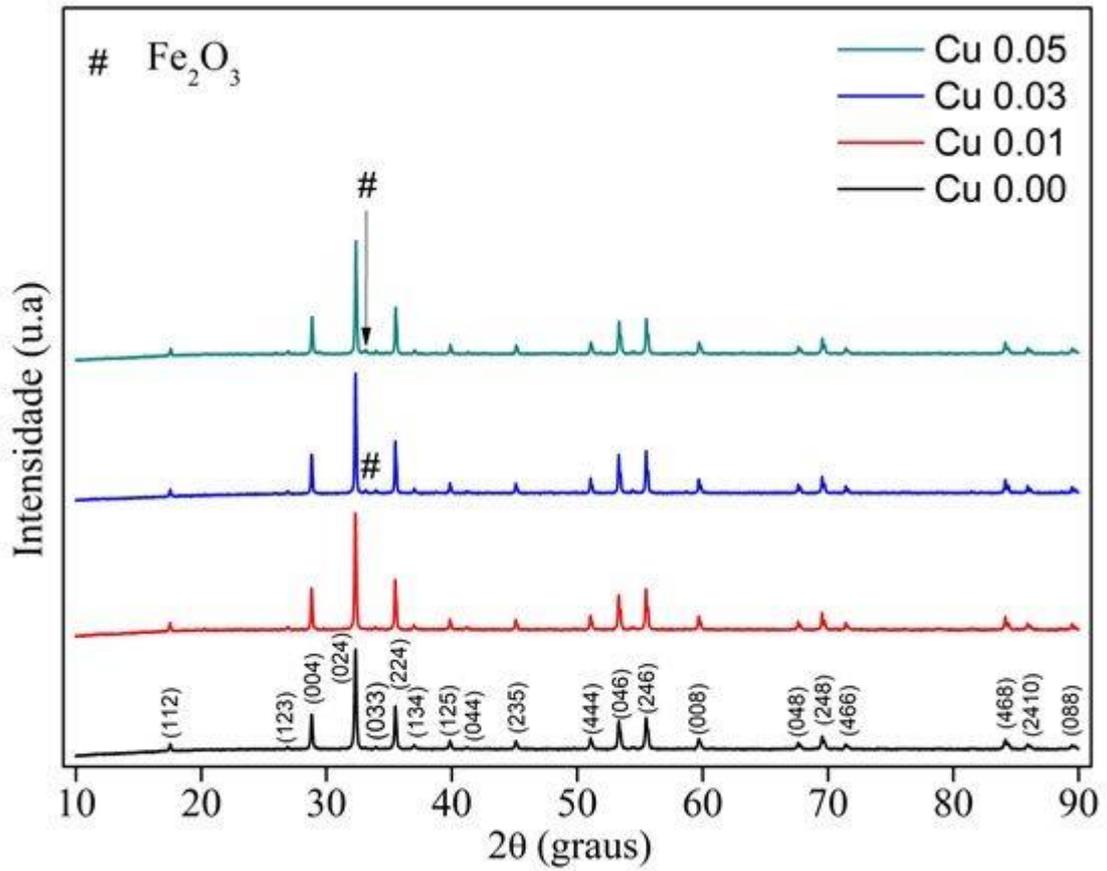
4.1 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O Capítulo 4, destina-se à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir da dopagem com íons de Cu^{+2} no composto $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$. Todas as amostras aqui estudadas foram preparadas usando o método sol gel, com tratamento térmico a $900\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. A análise estrutural foi feita usando difração de raios-X. Os difratogramas de raios-X foram analisados usando a equação de Scherrer e refinamento de Rietveld. A partir desta análise foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos, bem como o parâmetro de rede. Foram realizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para determinar a morfologia das partículas. Também foram feitas medições por espectroscopia de energia dispersiva (EDS). As medições por espectroscopia Raman mostraram os sítios octaédricos como os mais prováveis para serem ocupados pelos íons de Cu. O estudo magnético foi feito a partir de curvas de histerese em temperatura ambiente (300 K). Das curvas de histerese obtiveram parâmetros importantes como a magnetização de saturação (utilizamos a Lei de Approach) e o valor do campo coercitivo.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

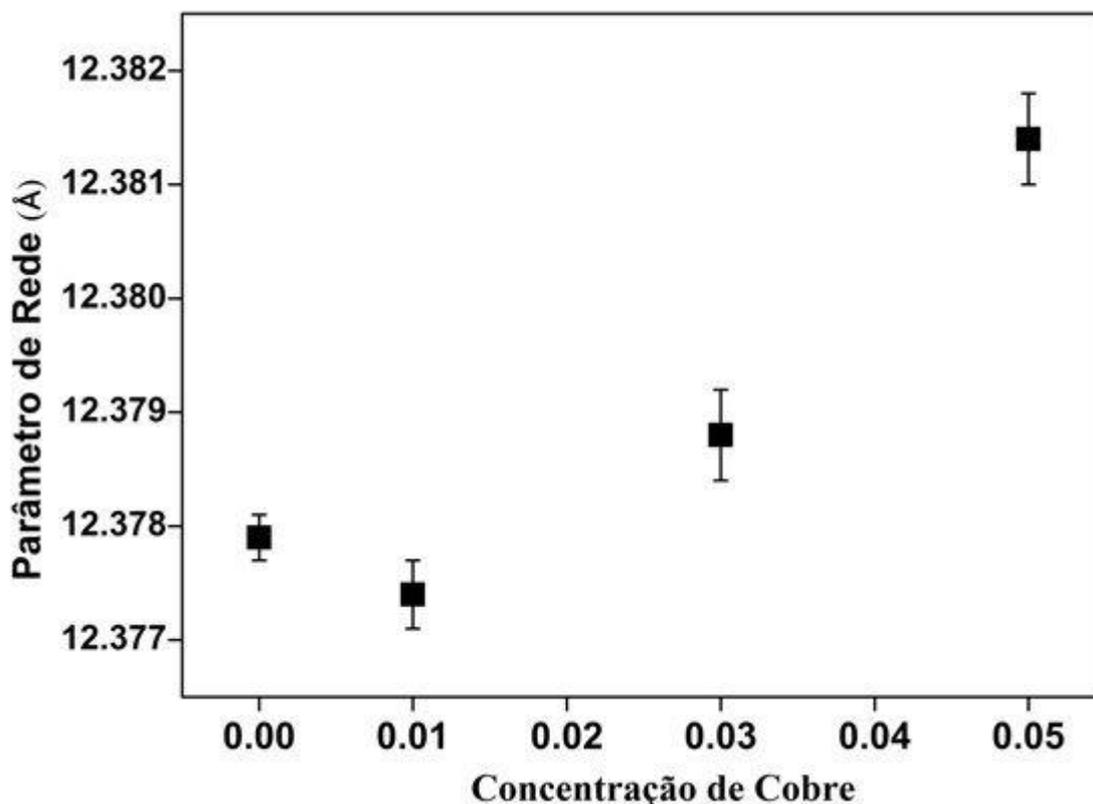
Para verificar a formação de fase, foi realizado a análise de difração de raios-X em todas as amostras do $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$, dopado com cobre nas concentrações de ($x = 0,00, x = 0,01, x = 0,03$ e $x = 0,05$). De acordo com a Figura 21, podemos verificar que as amostras de $x = 0,00$ e $x = 0,01$ apresentaram fase única típica da estrutura do YIG. As fases foram confirmadas com base no código de referência (COD 96-100-8629). Este resultado indica que a máxima concentração de ferro que pode ser substituída pelo cobre para obter fase única da amostra é de no máximo 1% nas condições utilizadas na síntese. A partir da concentração de 1%, observa-se a formação de uma fase mista de hematita - Fe_2O_3 confirmada pela carta cristalográfica (JCPDS#39-0238). O método de Refinamento de Rietveld foi realizado em todas as amostras, para determinar o parâmetro de rede a da nossa estrutura. As mudanças do parâmetro de rede a é visível com a inserção do cobre (Cu) na estrutura, de acordo a Figura 22 e Tabela 1.

Figura 21 - Padrões de difração de raios X para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, onde $0 \leq x \leq 0,01$. Às amostras apresentaram picos característicos da estrutura da granada. As amostras dopadas com 3% e 5% mostraram uma reflexão típica do composto de hematite.



Fonte: O autor (2019)

Figura 22 - Variação do parâmetro de rede com a concentração de Cu_{+2} das amostras de $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$, ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$), tratadas a 900°C por 2 horas. O aumento observado está relacionado com o maior raio iônico dos íons de Cu em relação aos íons de Fe.



Fonte: O autor (2019)

A Tabela 1 e a Figura 22 mostram uma redução de $12,3779$ (2) Å para $12,3774$ (3) Å para baixas dopagens $0,00 \leq x \leq 0,01$. Em seguida, um aumento de $12,3788$ Å para $12,3814$ Å para o intervalo de concentração maiores correspondente a $0,03 \leq x \leq 0,05$ respectivamente. O parâmetro de rede a , do composto $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$ mostrou uma tendência a aumentar com a concentração de Cu ($0,01 \leq x \leq 0,05$) na estrutura. Essas mudanças podem ser explicadas da seguinte forma: KRISHNAN, 1969 garante que os íons de cobre favorecem sua presença principalmente em locais octaédricos da YIG. Além disso, de acordo com Shannon (1976), o cobre pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação. Considerando a substituição de Fe^{+3} por Cu^{+3} nos sítios octaédricos da YIG, são esperadas uma diminuição no parâmetro de rede porque o raio iônico de Fe^{+3} é de $0,65$ Å e para Cu^{+3} é de $0,54$ Å. À medida que a concentração de dopante aumenta a presença de Cu^{+2} também é esperada na estrutura do YIG (KRISHNAN, 1969). O Cu^{+2} com raio iônico de $0,72$ Å, maior que o do Fe^{+3} ($0,65$ Å) o que causa um aumento no parâmetro de rede.

Por outro lado, a Tabela 1 também mostra o tamanho médio do cristalito (D), a deformação cristalina (ϵ). A partir do refinamento Rietveld, foram apresentados os fatores de qualidade (R perfil, R esperado, e o Goodness Fit). Verificamos um incremento em D com dopagem até 0,03 e em seguida uma queda no tamanho do diâmetro para a concentração 0,05. Isso pode está relacionado aos defeitos estruturais e tensões provocadas pela adição de dopante, como foi relatado por vários autores FONER, 1996; FONER, 1956, afirmando que a variação de D e ϵ são fortemente influenciadas pela substituição do Fe por metais de transição divalente na estrutura cúbica do YIG. Finalmente, apresentamos os parâmetros que indicam a qualidade do refinamento que apresentaram valores aceitáveis segundo a literatura. O aumento nos parâmetros de rede, assim como a presença de uma fase única para dopagens baixas são indícios de que a substituição na estrutura do YIG aconteceu.

Tabela 1 - Valores dos parâmetros de rede, D, ϵ , V, Rp (perfil R), Re (R esperado) e Gf (Goodness Fit) para YIG dopado com Cobre.

Amostra	Parâmetro de Rede a [Å]	D [nm]	ϵ [%]	V [Å ³]	Rp	Re	Gf
Cu0	12,3779(2)	60	0,209	1896,45	1,65	1,86	1,27
Cu1	12,3774(3)	70	0,178	1896,21	1,75	1,85	1,48
Cu3	12,3788(3)	81	0,152	1896,86	1,78	1,90	1,49
Cu5	12,3814(4)	77	0,161	1998,06	1,85	1,92	1,63

Fonte: O autor (2019)

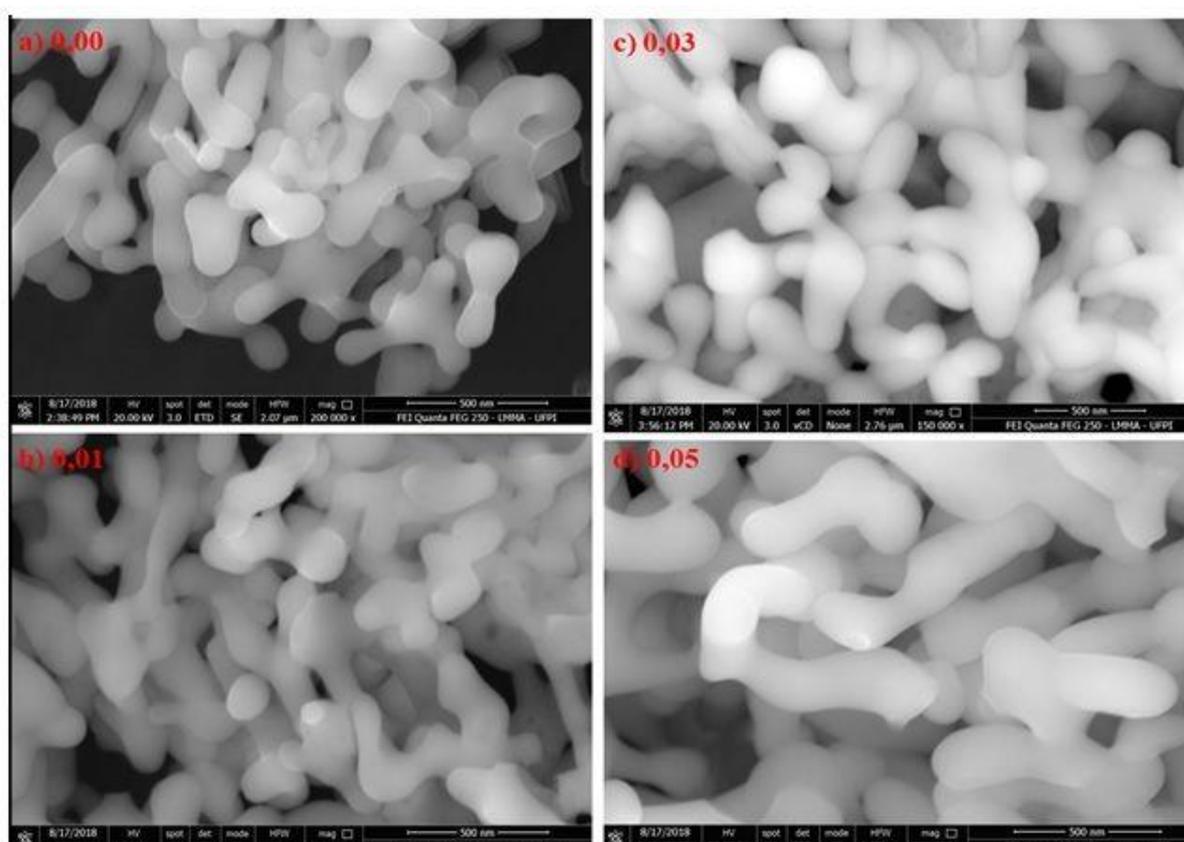
A fases de hematita- Fe_2O_3 formada para dopagens correspondente a 3% foi de 0,6%, enquanto para concentração de 5% a porcentagem correspondente de hematita formada foi de 0,7%. A formação da fase mista de hematita e YIG para dopagens altas podem ser em razão da estrutura não compensada. Essas mudanças influenciam nas propriedades magnéticas do YIG. Resultados semelhantes foram obtidos em YIG quando dopado com outros íons por diferentes autores (ALDBEA; IBRAHIM; YAHYA, 2014). Este aumento nos parâmetros de rede é um sinal que ocorreu a substituição do Fe pelo Cu.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

As imagens de MEV e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) estão ilustradas nas Figuras-23 (a) - (d). As micrografias mostram formatos semelhantes para os compostos, forma arredondada e irregular, geralmente alongado. Na Figura 23 (a) e (b) observa-se um aumento no tamanho da partícula à medida que a concentração do dopante aumenta. Esse aumento no tamanho da partícula pode está associado à inclusão de cobre na estrutura do

YIG. Para alguns autores, os aglomerados podem aparecer por umas interações de partícula dipolo-dipolo magnéticas de longo alcance. Quanto a morfologia, observa-se uma relação com a formação de partícula secundária, que têm sua origem a partir das agregações das partículas primárias (PEÑA-GARCIA et al., 2017; PEÑA-GARCIA et al., 2019; PEÑA-GARCIA, 2015; PEÑA-GARCIA et al., 2017). Para essas amostras com dopagens mais altas, é possível observar que suas partículas estão aparentemente fundidas, perdendo o formato homogêneo (Figuras 23- c, d). Esse comportamento fica mais evidente para a amostra de Cu 0,05 (Figura 23-d).

Figura 23 - As micrografias MEV de amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ apresenta a variação na morfologia: (a) na estrutura Cu 0,00 de YIG puro apresentou partículas com formato de haste, (b) a concentração de Cu 0,01 apresenta o mesmo formato que YIG puro, (c) Cu 0,03 mostram partículas aglomeradas, diferentes de YIG puro, (d) Cu 0,05 de $x = 0,05$ apresenta aglomeração de partículas cilíndricas perdendo o formato homogêneo.

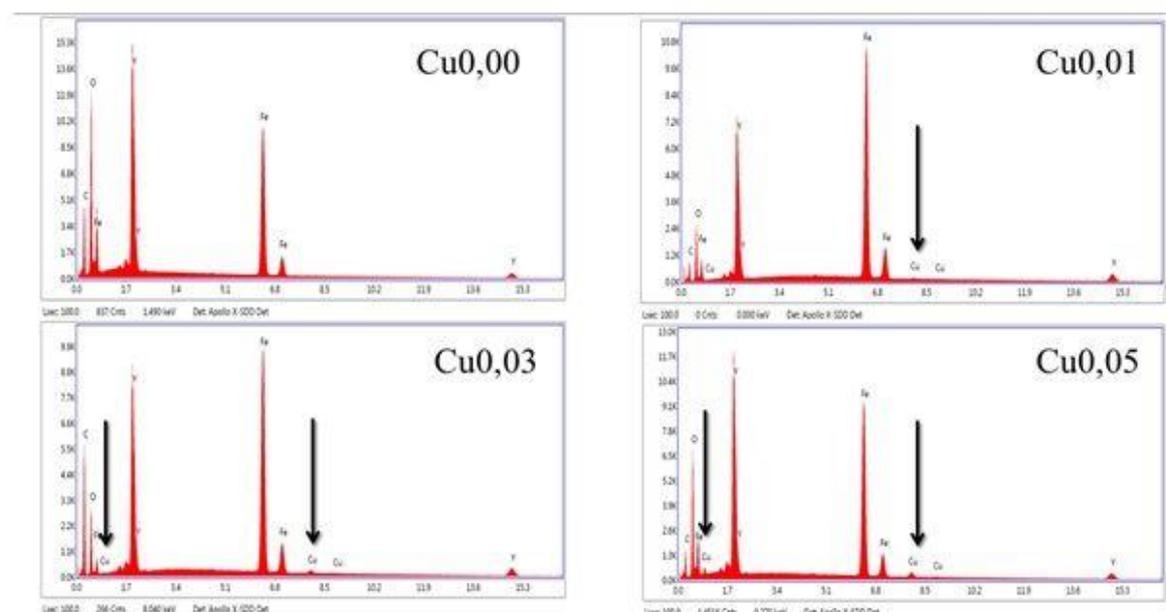


Fonte: O autor (2019)

Quanto à análise de EDS, observou-se a formação dos picos dos elementos Fe, O, Y característicos da estrutura da YIG. Os quais indicam a evidência da formação da fase (Figura 24) e o incremento desses picos de cobre (Cu) à medida que o mesmo é inserido,

confirmando a substituição de Fe pelo Cu na estrutura da granada. Lembrando que a análise de EDS é uma técnica qualitativa que não reflete valores exatos do dopante na estrutura, apenas sua identificação. Quanto ao pico de carbono que aparece em todas as amostras é devido à preparação da amostra que é colocada sobre uma fita de carbono para a análise MEV.

Figura 24 - Espectro de EDS de amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ ($x = 0,00, 0,01, 0,03$ e $0,05$) mostrando o aumento da intensidade do pico característico do Cu, bem como um aumento no valor de x. O pico característico de C é devido à preparação da amostra para a análise MEV. (a) de YIG puro, (b) de $x = 0,01$.



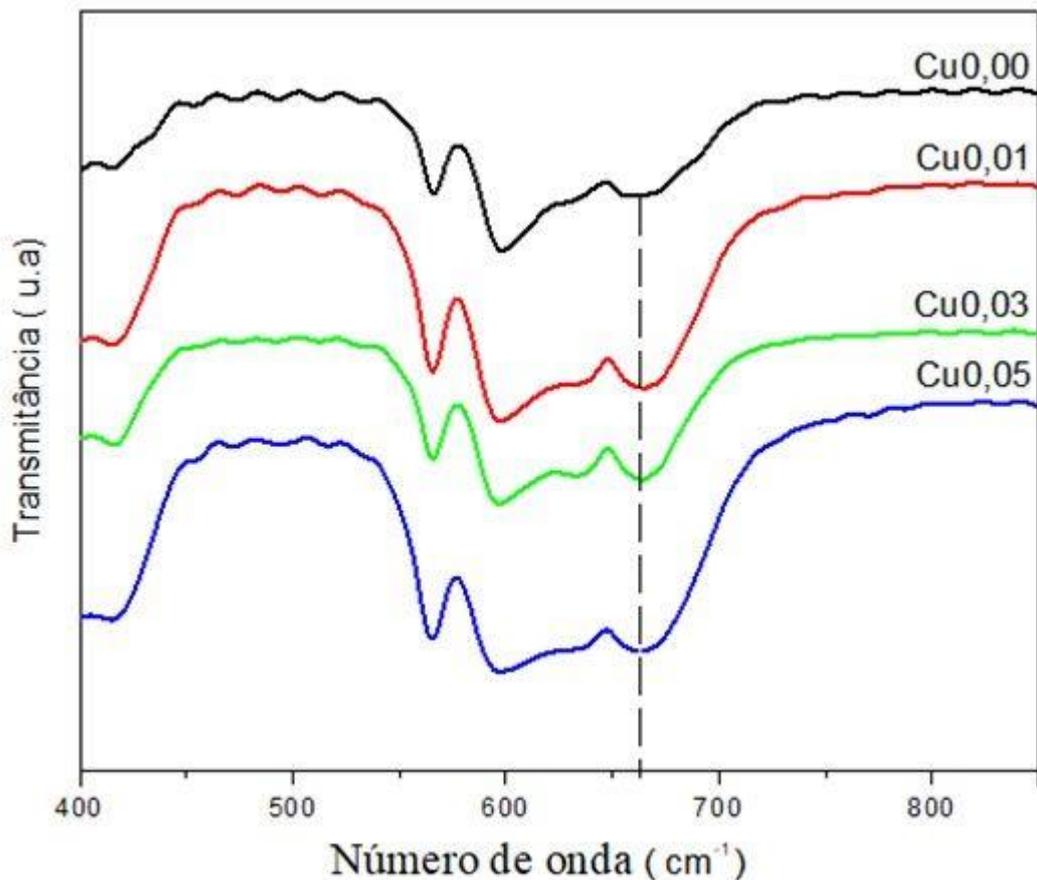
Fonte: O autor (2019)

4.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

Para a observação dos modos vibracionais, foi realizada a espectroscopia por Transformada de Fourier na Região do Infravermelho (FTIR). A Figura 25 apresenta o espectro de transmitância na região entre 400 cm^{-1} e 850 cm^{-1} . Nossa análise foi realizada na região do espectro com modos vibracionais mais representativos do YIG. As bandas IR abaixo 400 cm^{-1} não foram registrados. De acordo com a análise do grupo, 17 modos vibracionais são esperados na estrutura do granada (HOFMEISTER; CAMPBELL, 1992). Estes 17 modos IR são consistindo em três modos de alongamento assimétrico dos sítios tetraédrico, três modos de flexão assimétricos, e uma dobra simétrica, duas rotações/liberações do tetraédrico, duas traduções do tetraédrico, três traduções de cátions do

dodecaédrico, e três traduções de cátions octaédricos. A análise mostra os espectros de FTIR do YIG puro e dopado com Cu. As bandas de absorção localizadas na faixa de 400 - 800 cm^{-1} correspondem a vibrações das ligações de metal-óxido e são representativas a estrutura de granada. As intensidades observadas nas bandas sugerem a alta cristalinidade dos compostos, devido ao tratamento térmico, como mostrou os resultados de XRD. As Três bandas de absorção aparecem a 556 cm^{-1} , 596 cm^{-1} , 656 cm^{-1} , atribuídas ao alongamento assimétrico da ligação do Fe-O no sítio tetraedro da estrutura da granada (NIYAIFAR et al., 2016). Não foram observadas alterações no número de onda correspondente as bandas 556 cm^{-1} e 656 cm^{-1} . Para banda localizada a 596 cm^{-1} percebe-se um ligeiro alongamento no sentido do número de onda menor. Esse efeito pode está atribuído à inclusão do Cu^{+2} nos sítios octaédrico e tetraédrico da granada de ítrio, confirmando os resultados obtidos pelo refinamento dos padrões de DRX (NIYAIFAR; MOHAMMADPOUR; KHALAFI, 2016).

Figura 25 - Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) para as amostras $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$ ($x = 0, 0,01, 0,03$ e $0,05$) sintetizadas a 900 °C por 2 h.

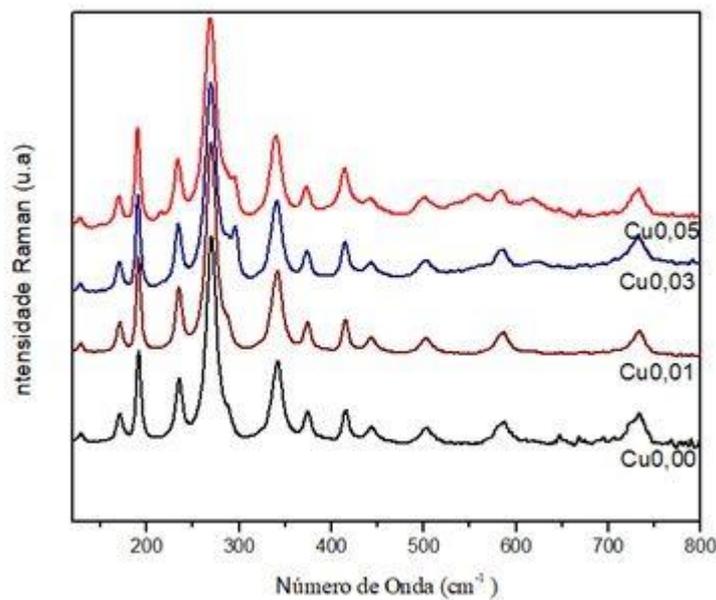


Fonte: O autor (2019)

4.5 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Também foi realizado o estudo das propriedades vibracionais por espectroscopia Raman, com o objetivo de verificar efeitos da dopagem de cobre na estrutura de YIG por se tratar de uma técnica que apresenta alta sensibilidade a modificações na estrutura. Os modos Raman do YIG de primeira ordem segundo a teoria de grupo apresentam os modos vibracionais; $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$ (MONTESEGURO et al., 2016). Nesse trabalho os espectros Raman de todas as amostras foram obtidos à temperatura ambiente. Observamos que os modos vibracionais do Raman nestas medidas apresentaram um número menor que os previstos teoricamente, dos 25 modos vibracionais apenas 13 foram visualizados, provavelmente esse fato ocorreu, devido alguns modos apresentarem sinais muito fracos para serem identificados. Resultados semelhantes foram obtidos por outros autores para o YIG com outros íons. Na Figura 26, observamos um perfil semelhante para todos os espectros das amostras quando comparados com o espectro característicos apresentado pela amostra pura. Para as dopagens de 3% e 5%, foi observado na posição 291cm^{-1} um pico correspondente a formação de uma fase secundária na estrutura, correspondente a hematita Fe_2O_3 (XU; YANG, 2001; DUMONT et al., 2005) corroborando com as análises de DRX.

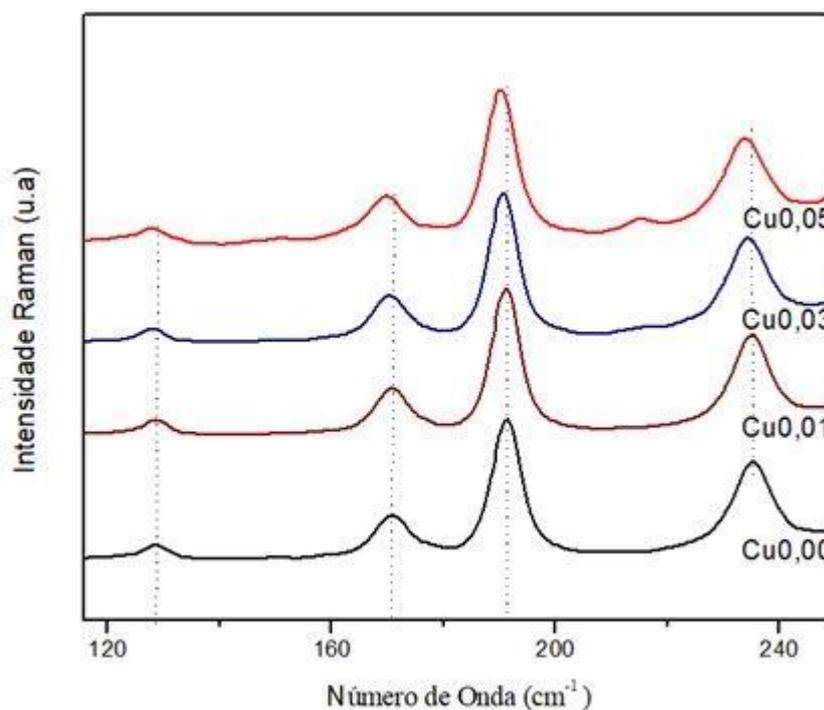
Figura 26 - Espectros Raman para as amostras de $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$ dopada com cobre na concentração de ($x = 0, 0,01, 0,03$ e $0,05$), de 100 cm^{-1} a 800 cm^{-1} .



Fonte: O autor (2019)

A Figura 27 mostra picos alocados na região entre 100 e 300 cm^{-1} esses picos são característicos de vibrações do movimento de translação dos cátions Y^{+3} , Fe^{+2} e Fe^{+3} atribuídos aos modos de vibração característicos da rede cristalina (DUMONT et al, 2004; FECHINE et al, 2009). O modo E_g referente a posição 126 cm^{-1} corresponde ao movimento de translação dos sítios dodecaédrico. Os três modos T_{2g} seguintes 169 cm^{-1} , 190 cm^{-1} , 234 cm^{-1} estão relacionados com o movimento de translação dos sítios tetraédricos. Estes modos vibracionais apresentam uma vibração translacional característica dos cátions nos sítios tetraédricos e dodecaédricos na rede cristalina da granada. Foi observado que a frequência vibracional desses modos é alterada pela substituição de Fe por Cu nas posições octaédricas (CONDON, 1926). Nesse caso, espera-se que haja um deslocamento desse pico à medida que ocorre a inserção do cobre na estrutura do YIG, como pode ser observado pela Figura 27. Isso ocorre devido o raio iônico do Cu^{+2} ser ligeiramente maior que o raio iônico do Fe^{+3} (SHANNON, 1976).

Figura 27 - Espectros Raman para as amostras de $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)_5\text{O}_{12}$ dopada com cobre na concentração de ($x = 0, 0,01, 0,03, 0,05$), de 100 cm^{-1} 300 cm^{-1} .



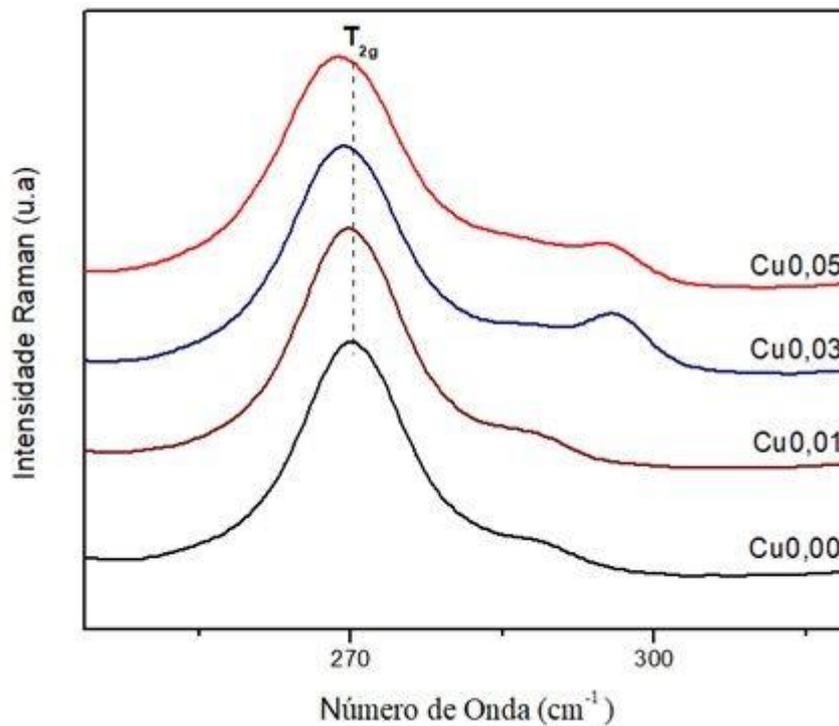
Fonte: O autor (2019)

O deslocamento no número de onda para amostras dopadas com Cu, pode ser explicado pelas tensões de compressão geradas na rede cristalina devido à substituição

preferencial nos locais octaédricos, mesmo sabendo que também pode ser encontrado em sítios tetraédrico (GELLER et al., 1964). Este resultado corrobora com o resultado observado pelas imagens do MEV (Figura 23 c, d), em que se percebe claramente, partículas com uma aglomeração maior para as dopagens correspondentes a Cu 0,03 e Cu 0,05. Para o modo T_{2g} na posição 271 cm^{-1} no que diz respeito a granada de ferro e ítrio, segue princípio de Franck condon, que afirma, que em uma transição eletrônica, a mudança de um sistema vibracional em um nível de energia para outro é mais provável acontecer se as duas funções de onda vibracional se sobreporem de forma mais significativa (CONDON, 1926). Este modo está relacionado ao movimento de translação dos cátions nos sítios tetraédricos e dodecaédricos na rede cristalina da granada.

A Figura 28 mostra para esse modo vibracional uma pequena indicação de deslocamento no sentido do número de onda menor à medida que os íons de Cu^{+2} são inseridos na estrutura, provavelmente nas posições octaédrica e tetraédricas. Essa indicação de deslocamento Raman refere-se à dinâmica de dopagem com Cu na estrutura do YIG. As posições octaédricas são preenchidas primeiras no processo de dopagem e isso consideravelmente afeta a vibração translacional dos cátions presentes nos locais tetraédrico e dodecaédrico (CONDON, 1926).

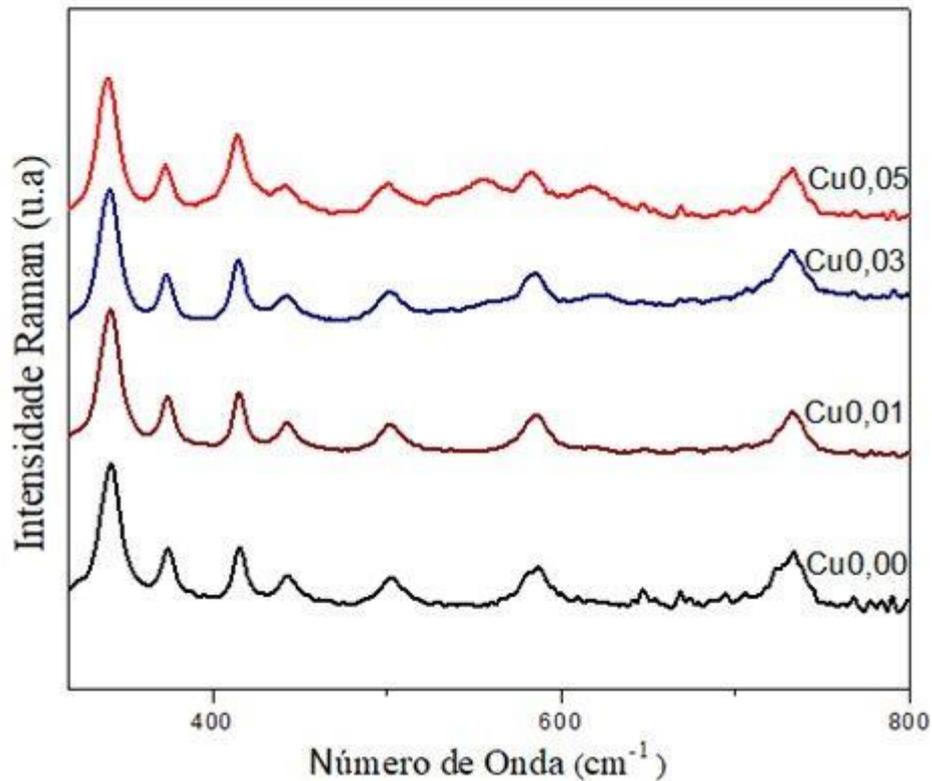
Figura 28 - Representa a visão ampliada do modo de vibração óptica translacional ativa T_{2g} Raman para as amostras YIG puras e dopadas.



Fonte: O autor (2019)

Os modos E_g e T_{2g} nas posições 339 cm^{-1} e 372 cm^{-1} respectivamente, podem estar relacionada a vibração dos íons Y e Fe nos sítios dodecaédricos e tetraédricos. Na posição 414 cm^{-1} correspondente ao modo E_g é atribuído ao movimento de translação dos íons de Y. Quanto aos picos 444 cm^{-1} 501 cm^{-1} 584 cm^{-1} 733 cm^{-1} correspondem aos modos vibracionais T_{2g} , A_1 , T_{2g} , E_g respectivamente, estes modos correspondem ao movimento simétrico nos sítios tetraédricos e octaédricos (WU et al., 2015).

Figura 29 - Espectros Raman para as amostras de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ dopada com cobre nas concentrações de ($x = 0, 0,01, 0,03, 0,05$) de 300 cm^{-1} a 800 cm^{-1} .



Fonte: O autor (2019)

O deslocamento ocorrido pelos picos característicos da rede cristalina observados nas Figuras 27 e a Figura 28 correspondentes aos modos T_{2g} e E_g , eles indicam que a substituição dos íons de Fe pelos íons de Cu preferencialmente nos sítios octaédricos na estrutura do YIG aconteceu. Corroborando com os resultados das análises de DRX.

4.6 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA DAS AMOSTRAS PURA E DOPADAS COM COBRE.

A Figura 30 mostra a curva de magnetização versus o campo aplicado ($M \times H$) a temperatura ambiente. As curvas de todas as amostras apresentam estreitos ciclos de histerese, característico de material magnético mole e magnetização de saturação alcançada em baixos campos. A partir das medidas, observamos uma redução dos valores do campo coercivos de 27,18 Oe, para 19,09 Oe. Comparando as amostras Cu 0,00 e Cu 0,01, podemos ver uma ligeira diminuição desta magnitude. A amostra Cu0,03 tem o maior valor de coercividade de 24,71 Oe e a amostra Cu 0,05 mostra uma redução para 19,90 Oe, valores descritos pela

Tabela 2. Os valores de coercividade apresentados são influenciados pelo tamanho e formato das partículas, bem como aos mecanismos de ancoragem dos momentos magnéticos no interior do material. Como mostrado nas imagens de microscopia, as partículas de Cu 0,00 e Cu 0,01 apresentam menor aglomerações que as das amostras Cu 0,03 e Cu 0,05. Esta pode ser a razão pela qual há uma diminuição na coercividade para as concentrações Cu 0,03 e Cu 0,05. Esta redução pode ser atribuída à presença de íons Cu^{+2} na estrutura. As medições magnéticas também nos permitiram obter a magnetização de saturação das amostras, para tal análise, usamos a “lei de aproximação” (KRISHNAN, 1966; KRISHNAN, 1966; KRISHNAN, 1969), descrita pela equação:

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

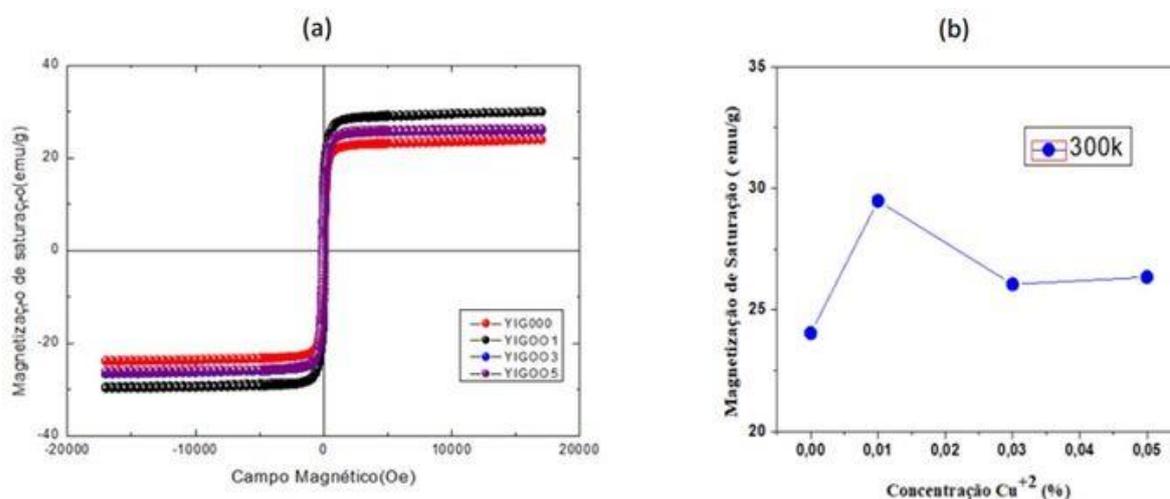
O termo χ representa a susceptibilidade magnética associada ao aumento induzido por campo na magnetização espontânea (KRISHNAN, 1966). Os valores da saturação magnética na Tabela 2 mostram que há um aumento de 24,04 emu/g para $x = \text{Cu } 0,00$ e 29,49 emu/g para $x = \text{Cu } 0,01$. O momento magnético total na YIG é devido as duas sub-redes, octaédrica e tetraédrica. Conhece-se que o momento magnético total na granada de ferro e ítrio depende da contribuição individual do momento magnético das sub-redes. Tanto a sub-redes octaédrica e tetraédrica são preenchidas com íons magnéticos Fe^{+3} , os quais se encontram alinhados de forma antiparalela. A ocupação da sub-redes dodecaédrica principalmente por íons não magnéticos Y^{+3} os quais, não contribuem para o momento magnético global. O que pode ser atribuído à substituição do íon Fe^{+2} pelos íons Cu^{+2} . Para $x = 0,03$ a Magnetização de saturação apresenta um valor de 26,05 emu/g e para $x = 0,05$, seu valor é de 26,35 emu/g, esses resultados mostram uma estreita concordância com outros trabalhos para YIG dopado com Zn e Ni (FONER, 1996; PEÑA-GARCIA et al., 2017; PEÑA-GARCIA et al., 2017).

Tabela 2 - Magnetização de Saturação e coercividade obtidas pelo VSM para as amostras de $\text{Y}_3(\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x)$

Amostra	Magnetização de Saturação (emu/g)	Coercividade (Oe)
Cu 0,00	24,04	27,18
Cu 0,01	29,49	19,09
Cu 0,03	26,05	24,71
Cu 0,05	26,35	19,90

Fonte: O autor (2019)

Figura 30 - (a) Magnetização versus curvas de campo magnéticas aplicadas exibindo uma variação nas propriedades magnéticas de $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ ($x = 0, 0,01, 0,03$ e $0,05$). (b) Magnetização de Saturação versus concentração de íons Cu, mostrando o valor máximo para $x = 0,01$ a 300 K.



Fonte: O autor (2019)

Para os autores (CUIJING et al., 2011; NIYAIFAR et al., 2010; LEE; CHAE; LEE, 2001) a substituição do Fe pelo Cu deve reduzir o acoplamento antiferromagnético dos íons Fe nas redes octaédricas, provocando um aumento no momento magnético total, resultando um aumento do momento magnético local. Isso pode está relacionado também, a existência de vacâncias de oxigênio provocado pela presença de íons Cu^{+2} na estrutura. Essas pequenas alterações da magnetização de saturação observadas para as amostras dopadas de $x = 0,03$ e $x = 0,05$ de cobre, pode ser devido à presença da fase de hematita, mostrada nos resultados de DRX e Raman e ao aumento das distorções estruturais no átomo em função da substituição dos íons de Cu^{+2} que é um material diamagnético. Isso pode ter provocado pelas distorções estruturais durante a substituição de Fe pelo Cu no sítio octaédrico, levando a uma redução da magnetização de saturação (PEÑA-GARCIA et al., 2019; PEÑA-GARCIA et al.; PEÑA-GARCIA et al., 2017).

Por fim, o gráfico da Figura 30-b relaciona a magnética de saturação versus concentração de Cu a temperatura ambiente. Para esta análise observou-se que amostra de concentração de Cu 0,01 o apresentou um maior valor da magnetização e uma diminuição na magnetização de saturação para concentrações de dopantes mais altas. Isso pode ocorrer por que o Cu^{+2} é um material diamagnético, e nas análises de Raman assumimos a possibilidade que íons divalentes de Cu ocuparam algumas das posições nos sítios octaédricos, por conseguinte, a substituição por íons diamagnéticos de Cu^{+2} em lugar de íons de Fe^{+2} no sítio

octaédrico deve reduzir o acoplamento antiferromagnético dos íons de Fe na sub-rede octaédrica, aumentando assim o momento magnético total (CUIJING et al., 2011; NIYALFAR et al., 2010; LEE; CHAE; LEE, 2001).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi apresentado o método sol gel para sintetizar nanopartículas de YIG dopadas com íons de Cu. A análise estrutural das amostras sintetizadas a 900 °C mostrou a formação de uma fase cristalográfica cúbica, pertencente a granada de ferro e ítrio, para dopagens baixas e a formação de fase mista de hematita Fe₂O₃ e YIG para as dopagens mais altas. O Refinamento Rietveld mostrou aumento não linear no parâmetro de rede com o incremento de íons Cu. A morfologia das partículas apresentou um formato alongado e irregular. Com o incremento do cobre percebeu-se um aumento no tamanho da partícula e a análise qualitativa de EDS mostrou a presença do Cu dentro da estrutura, observando-se os picos característico da YIG e um aumento dos picos de cobre à medida que a dopagem aumenta. A espectroscopia Raman confirmou a formação da fase única para dopagens baixas, já que não foram encontradas novas bandas nos espectros. Além disso, a observação sugeriu que os íons Cu⁺² encontravam-se substituídos nos sítios octaédricos, o que está associado com o incremento do cobre ao provocar alterações de frequência nos picos característicos com a dopagem. O estudo das propriedades magnéticas mostrou um maior aumento na magnetização de saturação para a amostra dopada em 1%, e diminuição na magnetização de saturação para maiores concentrações de Cu⁺². A explicação para esse resultado pode ser devido a substituição do Fe por íons de Cu que é um diamagnético no sítio octaédrico. Isso deve ter produzido uma redução no acoplamento antiferromagnético dos íons de Fe na sub-rede octaédrica, aumentando assim o momento magnético total. Este resultado também pode ser complementado pelo aumento no parâmetro de rede obtido por difração de raios-X. E por fim, as variações na coercividade foram associadas ao formato das partículas e aos mecanismos de ancoramento dos momentos magnéticos em parede de domínio.

6 PERSPECTIVAS

Os objetivos centrais deste trabalho envolveram a formação da fase $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$ substituindo íons Fe por Cu utilizando o método sol gel. Os resultados foram satisfatórios, mas ainda precisamos entender alguns aspectos para possíveis aplicações; realizar estudos que confirmem a presença do cobre (Cu) na estrutura cristalina do YIG utilizando Espectroscopia Mossbauer, Ressonância Paramagnética Eletrônica e Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS); estudar a condutividade elétrica do $Y_3(Fe_{1-x}Cu_x)_5O_{12}$, ($x = 0; 0,01; 0,03; 0,05$) para entender a distribuição dos íons de metais de transição divalente na estrutura e analisar o efeito da temperatura na formação da fase do composto.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, A. **Introducion to the theory of ferromagnetismo**, New York, 1996.
- ALDBEA, F. W; IBRAHIM, N.B; YAHYA, M. Effect of adding aluminum ion on the structural, optical, electrical and magnetic properties of terbium doped yttrium iron garnet nanoparticles films prepared by sol–gel method. **Applied Surface Science**, v. 321, p. 150, 2014.
- ALI, W. F. F. W et al. Studies on the formation of yttrium iron garnet (YIG) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 33, n. 137, 2013.
- ARCOS, D et al. frequency behaviour of Zn-Mn ferrites nanoparticles obtained by high-energy ball milling. **Journal of Magnetism and Materials**, v. 203, p. 319-321, 1999.
- AZADMANJIRI, J. Structural and electromagnetic properties of Ni–Zn ferrites prepared by sol–gel combustion method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, p. 109, 2008.
- BERTAUT, E.F; FORRAT, F. Method of preparing magnetic garnet crystals. **ComptesRendus**, v. 242, n. 382, 1956.
- BERTOTTI, G. **Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists, and Engineers**. san Diego: Academic Press, v. 3.
- BID, S; PRADHAN, S. K. Characterization of crystalline structure of ball-milled nano-Ni–Zn-ferrite by Rietveld method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, p. 2-3, 2004.
- CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Salt Lake City, LTC, 2007. 578 p.
- CALLISTER, W.D; RETHWISCH, D.G. **Ciência Engenharia de Materiais-uma introdução**. 8. ed. São Paulo: LCT, 2012.
- CHOU, ET AL. As funções biológicas de fônons de baixa frequência. **ScientiaSinica**, v. 20, p. 447-457, 1977.
- CONDON, E. A Theory of Intensity Distribution in Band Systems. **Physical Review**, v. 28, p. 1182, 1926.
- CUIJING, G et al. Effects of In³⁺-substitution on the structure and magnetic properties of multi-doped YIG ferrites with low saturation magnetizations. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 323, p. 611, 2011.

CULLITY, B. D. **Avaliação da influência da adição de Cu^{2+} como agente mineralizador na síntese de $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ e de MgAl_2O_4** . 2. ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. 555 p.

CULLITY, B. D. **Introduction to Magnetic Materials**. [SI]. Reimpressão. ed. Ma Ling, 1978, 1972. 666 p.

DAVIDENKO, I. Photoinduced magnetization reversal in yttrium-iron garnets doped with silicon and cobalt. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 369, p. 166, 2004.

DUMONT, Y et al. Modified magnetic properties of oxygen off-stoichiometric yttrium iron garnet thin films. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 272–276, p. 869-871, 2004.

DUMONT, Y et al. Superexchange and iron valence control by off-stoichiometry in yttrium iron garnet thin films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 97, n. 10G108, 2005.

FECHINE, ET AL. Synthesis, structure and vibrational properties of GdIGX: YIG1-X ferrimagnetic ceramic composite. **Synthesis, structure and vibrational properties of**, v. 70, p. 202-209, 2009.

FIRME, R. N; AMARAL, E. M. R. Chemistry teachers' conceptions about Science, Technology, Society and relationships among them: a preliminar study to develop a CTS approach in classroom. **Ciência & Educação**, v. 14, n. 2, p. 251-269, 2008.

FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 79, p. 4740, 1996.

FONER, S. Vibrating Sample Magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 27, p. 548, 1956.

GELLER, S et al. Substituição de cobre divalente em Granada de ferro ítrio. **CrossRefView Record in scopus**, v. 136, p. 1650, 1964.

GELLER, S; GILLES, M. A. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 3, p. 30, 1957.

GETZLAFF, M. Fundamentals of Magnetism. **Springer-Verlag**, v. 80, p. 107, 2008.

GILLES, M. A; GELLER, S. Substitution for Iron in Ferrimagnetic Yttrium-Iron Garnet. **Journal of Applied Physics**, v. 29, p. 380, 1958.

_____. Substitutions of divalent manganese, iron and nickel in yttrium iron garnet. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 10, p. 187, 1959.

GOLDSTEIN, J. I et al. Caracterização Microestrutural Qualitativa de Catalisadores Automotivos. **Mineralis**, v. 2, 1992.

GOMES, J.A et al. Rietveld structure refinement of the cation distribution in ferrite fine particles studied by X-ray powder diffraction. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 289, p. 184-187, 2005.

HARRIS, A.B. Spin-Wave Spectra of Yttrium and Gadolinium Iron Garnet A. Brooks Harris. **Physical Review**, v. 132, n. 2398, 1963.

HOFMEISTER, A. M; CAMPBELL, K. R. J., Infrared spectroscopy of yttrium aluminum, yttrium gallium, and yttrium iron garnets. **Applied Physics**, v. 72, p. 638, 1992.

HUDSON, A.S. Molecular engineering in the design of microwave ferrimagnetic garnets, **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 3, p. 251-268, 1970.

HUNTER, R. J. FOUNDATIONS of colloid science. **Oxford: Clarendon Press**, v. 1, 1989.

KANG, Y M et al. The prevalence of metabolic syndrome in patients with gout: a multicenter study. **Applied Surface science**, v. 97, n. 10A319, 2005.

KESTENBACH, H. J; BOTTA F, W. J. Microscopia Eletrônica: Transmissão e Varredura. **Associação Brasileira de Metais**, p. 104, 1989.

KHANNA, R. K. Raman-espectroscopia de espécies SiO isoladas em metanosólido. **Journal of Chemical Physics**, v. 74, p. 4, 1981.

KHANRA, S et al. Structural and magnetic studies of $Y_3Fe_{5-5x}Mo_{5x}O_{12}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 369, p. 14, 2014.

KITTEL, C. **introdução à Física do Estado sólido**. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara, v. 5, 1993.

KLABUNDE, K. J; SORENSEN, C.M. Magnetism. **Nanoscale materials in chemistry**, p. 189-221, 2001.

KRISHNAN, R. Influência de íons tetraédrico de Ni⁺² nas propriedades magnéticas do YIG. **Physics Status solidi**, v. 18, p. 53, 1966.

_____. Ressonância ferrimagnética em YIG dopado com Cu⁺². **CrossRefView Record no scopus**, v. 40, p. 1557, 1969.

KRISHNAN, R. Ferrimagnetic Resonance in Cu²⁺-Doped YIG. **Journal of Applied Physics**, v. 40, p. 1557, 2002.

_____. Propriedades de Ressonância de cristais individuais YIG dopado com Ni. **CrossRefView Record no scopus**, v. 2, p. 467, 1966.

KRONMULLER, H; PARKIN, S. **Search for pressure-induced quantum criticality in YbFe₂Zn₂₀**. 5. ed. New York: John Wiley & Sons, Ltd., v. 2, 2007. 95–148. p.

KUMAR, A. M et al. Development of Ni–Zn nanoferrite core material with improved saturation magnetization and DC resistivity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 1995, 2008.

LEE, Y. B; CHAE, K. P; LEE, S. H. Effect of pressure on nanostructured Gd₃Fe₅O₁₂. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 62, p. 1335, 2001.

MALISKA, A. M. UFSC. 2010. Disponível em: <http://www.materiais.ufsc.br/lcm/webMEV/MEV_index.htm>. Acesso em: 9 mar. 2010.

MATIJEVIC, E. Langmuir. Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges. **American Chemical society**, v. 10, p. 8, 1994.

MISRA, ET AL. Single-Pulse Standoff Detecção Raman de Produtos Químicos de 120 m Distância durante o dia. **Espectroscopia Aplicada**, v. 66, p. 11, 2012.

MONTESEGURO, V et al. RDX Compression, $\alpha \rightarrow \gamma$ Phase Transition, and Shock Hugoniot Calculations from Density-Functional-Theory-Based Molecular Dynamics Simulations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 120,35, p. 19547–19557, 2016.

NAIK, S. R; SALKER, A. V. Variation in the magnetic moment of Indium doped Ce_{0.1}Y_{2.9}Fe₅O₁₂ garnet relative to the site inversion. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 600, n. 137, 2014.

NAZLAN, R et al. Variation in the magnetic moment of Indium doped Ce_{0.1}Y_{2.9}Fe₅O₁₂ garnet relative to the site inversion. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 85, p. 137-145, 2015.

NIYAIFAR, M et al. Size dependence of non-magnetic thickness in YIG nanoparticles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 409, p. 104, 2016.

NIYAIFAR, M; MOHAMMADPOUR, H.; KHALAFI, N. Efeitos da distorção estrutural nas propriedades magnéticas de Cex Y_{3-x} Fe₅ O₁₂. **ArtigoDownloadPDFVer Record in scopus**, v. 688, p. 357, 2016.

NIYAIFAR, N et al. Effect of indium addition on the structure and magnetic properties of YIG. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 777, 2010.

NIYAIFAR, N et al. Effect of substituted concentration on structure and magnetic properties of $Y_3Fe_5-xIn_xO_{12}$. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 777, 2010.

PARDAVI-HORVATH, M. Microwave applications of soft ferrita. **Journal of magnetism and Magnect materials**, v. 215-216, p. 171-183, 2000.

PASHKEVICH, M et al. Magneto-optical spectroscopy of surface/interfaces in Co/garnet heterostructures. **Applied surface Science**, v. 305, p. 117, 2014.

PEÑA-GARCIA, R et al. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. **Physica Status Solidi A**, v. 213, p. 2485–2491.

PEÑA-GARCIA, R et al. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. **Materials Letters**, v. 236, p. 547-549, 2018.

PEÑA-GARCIA, R et al. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. **Materials Letters**, v. 236, p. 547-549, 2019.

PEÑA-GARCIA, R et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. **Materials Research Express**, v. 4, p. 1, 2017.

PEÑA-GARCIA, Ramòn et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. **Materials Research Express**, v. 4, n. 016103, 2017.

PEÑA-GARCIA, Ramòn, et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. **Materials Research Express**, v. 4, n. 1, p. 0-8, 2017.

_____. Yig Films with Low Magnetic Damping Obtained by Solgel On Silicon (100). **Materials Letters**, v. 3, n. 161, p. 384-386, 2015.

RASTOGI, A.C; MOORTHY, V.N. Magnetic properties of multilayers of nano thin Co, Ce-doped and undoped yttrium iron garnet films for magneto-optic applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 95, p. 131, 2002.

REIMER, L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis. **Optical Sciences**, v. 45, 1985.

RODZIAH, N et al. Dependence of developing magnetic hysteresis characteristics on stages of evolving microstructure in polycrystalline yttrium iron garnet. **Applied Surface Science**, v. 258, n. 2679, 2012.

SANTOS, C. O. P. Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. **Instituto de Química**, 27 Julho 2009.

SERTKOL, M et al. Synthesis and magnetic characterization of $Zn_{0.7}Ni_{0.3}Fe_2O_4$ nanoparticles via microwave-assisted combustion route. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, p. 866, 2010.

SHANNON, R.D. Raios iônicos efetivos revisados e estudados sistematicamente de distância interatômica em haletos e chalcogenides Acta Crystallogr. **CrossRefView record no scopus**, n. 32, p. 751, 1976.

SKOOG, D; HOLLER, F.J; NIEMAN, T.A. Princípios de análise instrumental. **Porto Alegre: Bookman**, v. 5, p. 1028, 2017.

SOMAIHA, N et al. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $CoFe_{2-x}Zn_xO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2,$ and 0.3). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2286, 2012.

SOMAIHA, N et al. Magnetic and magnetoelastic properties of Zn-doped cobalt-ferrites— $CoFe_{2-x}Zn_xO_4$ ($x=0, 0.1, 0.2,$ and 0.3). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 324, p. 2286, 2012.

VAQUEIRO, P; CROSNIER-LÓPEZ, M. P; LÓPEZ-QUINTELA, M. A. Synthesis and Characterization of Yttrium Iron Garnet Nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 126, p. 161, 1996.

VAQUEIRO, P; QUINTELA, M. A. L. Influence of Complexing Agents and pH on Yttrium–Iron Garnet Synthesized by the Sol–Gel Method. **Chemistry of Materials**, v. 9, p. 2836, 1997.

VOGEL, B. espectroscopia Raman pressagia bem para detecção de explosivos impasse. **Jane. Retirado 2015/05/27**, v. 4, p. 4-8, 2008.

WANG, L et al. Phase and magnetic properties evolutions of $Y_{3-x}(CaZr)_xFe_5O_{12}$ by the sol-gel method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 395, p. 73, 2015.

WIDATALLAH, H. M et al. A structural and Mössbauer study of $Y_3Fe_5O_{12}$ nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering. **Hyperfine Interactions**, v. 183, p. 87, 2008.

WILLIAMS, D.B. CARTER, B. Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. **Plenum Press, New York**, p. 3-17, 1996.

WU, H et al. Magnetic and magnetodielectric properties of $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$ ceramics. **Journal of Applied Physics**, v. 117, p. 144101, 2015.

XU, H et al. Photoconductivity in $BiFeO_3$ thin films. **Applied Physics**, v. 8, n. 1, 2008.

XU, H; YANG, H. Propriedades magnéticas de pó de ferrite de granada de ferro ítrio substituído com Ce. Fabricado usando um método sol-gel. **Physics Status Solidi A CrossRefView Record in scopus**, v. 204, p. 1203, 2001.

YANG, Q. H et al. Effect of CeO_2 buffer layer on the microstructure and magnetic properties of yttrium iron garnet film on Si substrate. **Journal of Applied Physics**, v. 105, n. 07A507, 2009.

ZHONG, W et al. Nanostructured carbon for energy storage and conversion. **journal power sources**, v. 213, p. 140, 2012.

ZHOU X T, CHENG W, LIN F. Effect of post-annealing temperature on the microstructure and magnetic properties of Ce: YIG thin films deposited on Si substrates. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 2108, 2006.

ZHU, I. Multifunctional $La_{1-x}Mn_xGa$ films with ultrahigh coercivity. Giant perpendicular magnetocrystalline Anisotropy and large magnetic energy product. **advanced materials**, v. 24, p. 454751, 28 Aug 2012.