



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

WEMERSON JOSÉ DE SOUSA

**Efeitos da desordem atômica na dependência da  
Magnetização de Saturação com a Temperatura em  
nanopartículas de YIG dopadas com Zinco.**

Recife

2020

WEMERSON JOSÉ DE SOUSA

**Efeitos da desordem atômica na dependência da  
Magnetização de Saturação com a Temperatura em  
nanopartículas de YIG dopadas com Zinco.**

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

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

Orientador: Prof. Eduardo Padrón Hernández

Recife

2020

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Mariana de Souza Alves CRB4-2105

S752e Sousa, Wemerson José de.

Efeitos da desordem atômica na dependência da Magnetização de Saturação com a Temperatura em nanopartículas de YIG dopadas com Zinco. / Wemerson José de Sousa. – 2020.

60f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2020.

Inclui referências.

1. Física da Matéria Condensada e de Materiais. 2. Lei de Bloch. 3. YIG. 4. Magnetização de Saturação. I. Padrón Hernández, Eduardo. (orientador) II. Título.

530.41

CDD (22. ed.)

UFPE-CCEN 2020-173

**WEMERSON JOSÉ DE SOUSA**

**EFEITOS DA DESORDEM ATÔMICA NA DEPENDÊNCIA DA  
MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO COM A TEMPERATURA EM  
NANOPARTÍCULAS DE YIG DOPADAS COM ZINCO**

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

Aprovada em: 30/09/2020.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof. Eduardo Padrón Hernández  
Orientador  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Antonio Azevedo da Costa  
Examinador Interno  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof. Joaquim Bonfim Santos Mendes  
Examinador Externo  
Universidade Federal de Viçosa

# AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente a todos que me apoiaram nessa jornada da vida, especialmente à Dona Ana, vulgo mainha, que sempre deu tudo de si para me cuidar e educar, mesmo aos trancos e barrancos. Por sua paciência e falta dela, e por nunca sequer pensar em desistir do seu filho. Ao senhor Josivaldo Marques, que posso considerar como mais que um padrasto, mas um verdadeiro pai, agradeço por sua atenção, preocupação e cuidado.

À minha companheira Fiama Pereira, por todo apoio, carinho e paciência.

A todos familiares que sempre estiveram comigo, torcendo de perto ou de longe.

A todos aqueles que passaram por minha vida e deixaram um pedaço de si.

A todos que torceram por mim, e àqueles que dão seu tempo a apoiar os que precisam. Externo aqui meus sinceros agradecimentos a todos que de alguma forma se envolvem voluntariamente no apoio e auxílio aos que precisam. Agradeço pelo suporte inestimável que recebi do Pré-Acadêmico Portal, onde pude conhecer pessoas incríveis, que anseiam e lutam por uma sociedade mais justa e igualitária por meio da educação. Ali pela primeira vez, me vi dono do meu próprio destino, e percebi que era possível sonhar e lutar por um futuro melhor independente da classe social, descoberta de valor imensurável.

A meus amigos de curso e vida: Emerson Freitas (Shunrei), Enrique, Garuda, Ialy Martins, Kacio Reinaldo, Matheus Levy, Matheus Fairbancks, Wellington Moreira e tantos outros. Um agradecimento especial a todos amigos de laboratório, pela boa companhia e trabalho: Daniel, Dyego Maia, Lilian Assis, Jean Oliveira, Raquel Milani e todos outros colegas, que ainda estão ou que passaram pelo laboratório.

Faço aqui uma menção especial a Emerson Freitas, que se mostrou desde minha entrada na graduação, como um amigo e um irmão, que esteve comigo em muitos momentos dessa jornada, uma pessoa que sempre se mostrou prestativa e à disposição para tudo que fosse preciso. A este meu mais profundo agradecimento, e meu mais forte abraço. Um agradecimento em especial a Wellington Moreira e Matheus Fairbancks, que acompanharam bem de perto grande parte do meu processo no mestrado, dividindo muitos momentos e tornando o caminho mais agradável.

A todo o Departamento de Física: funcionários, técnicos e professores, por todo apoio e esforço para manter o bom funcionamento e qualidade acadêmica do DF-UFPE. Em especial um agradecimento à Alexandra Melo e ao Ailton Francisco, por todo seu empenho e paciência sempre que preciso, na secretaria do departamento.

Minha profunda gratidão ao meu orientador Eduardo Padrón, por todo seu trabalho e esforço, e por toda sua generosidade, humildade, humanidade e companheirismo, além de uma infinita paciência. Agradeço por todo conhecimento compartilhado, e principalmente e talvez o mais importante, por mostrar como ser um profissional empenhado, dedicado ao que faz e acima de tudo humano.

Agradeço à Capes pela concessão da bolsa, à CNPq, FACEPE e Finep pelo suporte financeiro para manutenção do trabalho.

## RESUMO

Neste trabalho foi investigado o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura, de nanopartículas de YIG dopadas com Zinco. As nanopartículas estudadas possuem tamanho entre 40 nm e 78 nm e foram sintetizadas pelo método sol-gel. Foram caracterizadas utilizando difração de raios-X (DRX) e magnetometria de amostra vibrante (VSM). Com os dados obtidos através do VSM, foi realizado o ajuste com a lei de "Approach" para obtenção da magnetização de saturação das curvas de histerese em temperaturas entre 50K e 300K, com intervalo de 20K entre cada medida. Com os dados obtidos através da lei de "Approach" foi possível obter as curvas de magnetização de saturação em função da temperatura. Curvas foram obtidas ajustando os pontos experimentais com a proposta mais recente de Cojocarú *et.al.*, onde uma expressão para esta dependência é derivada utilizando uma generalização tridimensional do Hamiltoniano de Heisenberg, que levou em conta geometria, tamanho e condições de contorno de nanopartículas magnéticas. Foi obtida uma boa correspondência entre os dados experimentais com o ajuste feito através da proposta. Analisando os parâmetros obtidos através do ajuste, foi possível visualizar um enfraquecimento no acoplamento ferrimagnético das amostras com aumento da dopagem com Zn. Foi também possível ver um bom ajuste da proposta com a mudança no formato das nanopartículas. A proposta se mostrou de grande utilidade para o estudo das nanopartículas em questão.

**Palavras-chave:** Lei de Bloch. YIG. Magnetização de Saturação. Nanopartículas magnéticas.

## ABSTRACT

In this work, the behavior of saturation magnetization as a function of temperature, of Zinc doped YIG nanoparticles was investigated. The nanoparticles studied have a size between 40 nm and 78 nm and were synthesized by the sol-gel method. They were characterized using X-ray diffraction (XRD) and vibrant sample magnetometry (VSM). With the data obtained through the VSM, an adjustment with the Approach law was performed to obtain the saturation magnetization of the hysteresis curves at temperatures between 50K and 300K, with an interval of 20K from each measurement. With the data obtained through the Approach Law it was possible to get the saturation magnetization as a function of temperature, experimental plots. Curves were obtained by adjusting the points with the most recent proposal by Cojocaru *et.al.*, where an expression for this dependency is derived using a three-dimensional generalization of Heisenberg's Hamiltonian, that take into account geometry, size and boundary conditions of magnetic nanoparticles. A good correspondence was obtained between the experimental data and the adjustment made through the proposal. Analyzing the parameters obtained through the adjustment, it was possible to visualize a weakening in the ferrimagnetic coupling of the samples with increased doping of Zn. It was also possible to see a good adjustment of the proposal with the change in the shape of the nanoparticles. The proposal proved to be very useful for the study of the nanoparticles in question.

**Keywords:** Bloch's Law. YIG. Magnetization Saturation. Magnetic Nanoparticles.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Forma geral de uma curva de histerese para materiais magnéticos. Fonte: Figura criada pelo autor. . . . .	17
Figura 2 – Formas gerais do ciclo de histerese de materiais magnéticos a)duros b) moles c) intemediários. Fonte: Figura obtida da referência [2] . . .	18
Figura 3 – Estados de uma cadeia unidimensional de spin. a) vemos uma cadeia unidimensional de spins no estado fundamental, na figura b) a ilustração da propagação da excitação de um spin na cadeia, formando uma onda de spin. Fonte: Figura produzida pelo autor. . . . .	19
Figura 4 – Representação geométrica da estrutura cristalina de uma célula unitária do YIG. Fonte: Representação obtida da referência [65] . . . . .	29
Figura 5 – Estrutura magnética em um octante de célula unitária do YIG. Fonte: Imagem obtida da referência [69] . . . . .	30
Figura 6 – Curvas de histerese para nanopartículas de YIG preparadas pelos métodos CN e MCP. Fonte: Figura obtida da referência [71]. . . . .	31
Figura 7 – Curvas de histerese para amostras de YIG dopadas com cobre. O quadrante esquerdo superior mostra os ajustes com a lei de Approach. Fonte: Figura obtida da referência [34] . . . . .	32
Figura 8 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de nanopartículas de YIG a) puro e dopado com zinco a b)1% c) 3% e d) 5%. Fonte: Figura obtida da referência [78]. . . . .	35
Figura 9 – Curvas de histerese a 300K para as amostras de YIG dopadas com Zinco. No quadrante inferior direito vemos o comportamento das curvas em campos próximos ao de saturação. Fonte: Figura adaptada da referência [78]. . . . .	37
Figura 10 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopado com zinco para 0, 1, 3 e 5% de Zn. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos por meio da lei de approach. Fonte: O autor. . . .	40
Figura 11 – Valores dos coeficientes obtidos através dos ajustes feitos com a proposta Cojocarú 2.28 para nossas amostras de YIG dopado com Zinco em função do tamanho de cristalito. Cada ponto nesses gráficos representam uma amostra e os índices indicam a porcentagem de zinco na amostra em questão. Fonte: O autor. . . . .	44
Figura 12 – Imagens de MEV para as amostras de a) YIG puro e b) YIG dopado com 5% de zinco. . . . .	45

Figura 13 – Exemplo de como pode ocorrer a variação do parâmetro $F$ com a mudança no formato das partículas. Fonte: Figura criada pelo autor.	47
Figura 14 – Valores dos coeficientes obtidos através dos ajustes feitos com a proposta Cojocarú 2.28 para nossas amostras de YIG dopado com Zinco em função do Parâmetro de rede. Fonte: O autor. . . . .	48
Figura 15 – Dependência da constante de troca efetiva $J$ em função da concentração de Zinco para todas as amostras. Fonte: O autor. . . . .	50
Figura 16 – Valores das constantes $C''$ e $C'$ em função do inverso de $J$ e do volume dos cristais, considerando-os cúbicos com tamanhos de cristalito definidos por DRX ( $\frac{1}{JD^3}$ ). a) $C'' \times \frac{1}{JD^3}$ b) $C' \times \frac{1}{JD^3}$ . Fonte: O autor. . . . .	51
Figura 17 – Valores da constante $F'$ em função de $\frac{3}{JD}$ . Na qual $J$ é a constante de troca efetiva, e $D$ o tamanho de cristalito. Fonte: O autor. . . . .	52
Figura 18 – Dependência de $F'$ com $\frac{1}{JD} \left( \frac{\epsilon+2}{\epsilon} \right)$ , no qual $\epsilon' = \left( \frac{\epsilon+2}{\epsilon} \right)$ . Fonte: O autor. . . . .	52

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Valores possíveis para $\epsilon$ de acordo com número quântico de spin, dimensionalidade e tipo de interações. Fonte: Tabela adaptada da referência [47] . . . . .	24
Tabela 2 – Tabela com dados referentes ao tamanho dos cristais e seus respectivos valores para a magnetização de saturação. Fonte: Dados obtidos da referência [34] . . . . .	32
Tabela 3 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Zinco, obtidas e caracterizadas por Peña-Garcia <i>et.al</i> [78]. . . . .	34
Tabela 4 – Valores para a magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras de nanopartículas de YIG dopadas com Zinco a 300K. Fonte: Tabela produzida pelo autor. . . . .	37
Tabela 5 – Valores dos coeficientes ajustados aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Zn. Fonte: O autor. . . . .	42

# SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO . . . . .	12
2	REFERENCIAL TEÓRICO . . . . .	15
2.1	Fundamentos do magnetismo . . . . .	15
2.2	Magnetização de saturação versus temperatura em materiais ferro- magnéticos . . . . .	19
2.2.1	<i>Ondas de Spin</i> . . . . .	19
2.2.2	<i>Outras alternativas à Lei de Bloch.</i> . . . . .	23
2.2.3	<i>Proposta de Cojocarú.</i> . . . . .	25
2.3	A granada de ítrio e ferro, YIG . . . . .	28
3	METODOLOGIA E RESULTADOS PRELIMINARES . . . . .	34
3.1	Caracterização de amostras de YIG dopadas com Zinco. . . . .	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	39
4.1	Magnetização de saturação e temperatura em YIG dopado com Zn . .	39
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS . . . . .	54
	REFERÊNCIAS . . . . .	55

# 1 INTRODUÇÃO

A história do magnetismo teve início com a descoberta da magnetita ( $Fe_3O_4$ ), que despertou curiosidade por sua capacidade de atrair o ferro. Era conhecido que, ao esfregar uma pedra de magnetita em um pedaço de ferro, este ficaria magnetizado. A magnetita teve um papel fundamental para os viajantes, uma vez que através dela foram criadas as primeiras bússolas, pelos chineses. Acredita-se que estes fabricavam ímãs desde o século VI a.C. Por séculos, os princípios e causas do magnetismo foram cobertos por superstições, até que em 1600 Willian Gilbert escreveu o primeiro tratado do magnetismo, sendo este o primeiro estudo científico sobre o assunto, e consagrando Gilbert como o pai do magnetismo. Em 1820, Hans Christian Oersted descobriu que um campo magnético pode ser gerado a partir de uma corrente elétrica. Esta descoberta é considerada como ponto de partida para o estudo formal de materiais magnéticos [1–3].

Os materiais magnéticos desempenham papel muito importante nas aplicações tecnológicas, podendo ser utilizados em motores, geradores, radares, aparelhos de televisão, gravação magnética e *etc* [4]. Tendo em vista a grande variedade de aplicações que os materiais magnéticos apresentam, este campo se torna de vital importância para o crescimento tecnológico da sociedade. Desta maneira é constante a busca por novos materiais magnéticos com potenciais aplicações em novas tecnologias, englobando então pesquisadores de diversas áreas, Química, Física, Engenharia de Materiais, entre outras [2, 5].

Todos os materiais possuem características magnéticas, porém tradicionalmente são chamados magnéticos apenas aqueles que apresentam magnetização espontânea. Três dos principais elementos ferromagnéticos são Ferro, Cobalto e Níquel. Destes o Ferro e o Cobalto são os elementos básicos para a preparação de ligas com elevadas temperatura de Curie e magnetização de saturação [6]. Os principais critérios para classificar materiais magnéticos são o campo coercitivo ( $H_C$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ), e a magnetização de saturação ( $M_S$ ). Estas grandezas, contudo, podem ser influenciadas por diversos fatores, como estrutura atômica, desordem atômica, temperatura, entre outros. Estas influências, se conhecidas, podem ser utilizadas em favor da obtenção e aprimoramento de materiais, afim de obter maior potencial de aplicação, e vem sendo amplamente estudadas em diversas áreas da física. [7–12].

Em 1930, Félix Bloch publicou a teoria de ondas de spin [13], na qual a excitação de um spin é transmitida a seus vizinhos e a propagação dessa excitação se comporta como uma onda. Neste trabalho, Bloch demonstra como ondas de spin podem influenciar a dependência da magnetização de saturação de materiais ferromagnéticos com a temperatura, apresentando a Lei de Bloch. De acordo com esta lei, a magnetização de

saturação de um material ferromagnético decai com a temperatura em função de  $T^{\frac{3}{2}}$ , e esta lei ainda vem sendo amplamente utilizada e se mostra compatível principalmente com materiais ferromagnéticos "bulk"[14]. Posteriormente, Freeman Dyson publicou a teoria de ondas de spin interagentes [15], na qual descreveu a dependência da magnetização de saturação em termos de uma série de potências. Outras propostas seguiram sendo investigadas buscando adicionar fatores até então desconsiderados, com a motivação de encontrar uma proposta geral e compatível com uma maior gama de materiais e seus mais diversos tamanhos, geometria e características micro-estruturais.

Cojocarú, publicou em 2011 uma proposta onde levava em consideração a influência da diminuição no tamanho das partículas sobre a magnetização de saturação [16]. Esta proposta vem sendo utilizada principalmente no estudo de nanomateriais ferromagnéticos [17–19]. Em 2014, Cojocarú *et.al* publicaram uma proposta para a dependência da magnetização de saturação com a temperatura em nano-estruturas ferromagnéticas, onde levaram em consideração, tamanho, geometria e condições de contorno. Estes fatores foram considerados em uma generalização tridimensional do Hamiltoniano de Heisenberg para uma cadeia de spins. Nesta proposta a magnetização varia de acordo com termos de  $T^{\frac{3}{2}}$ ,  $T \ln(T)$  e  $T$ , que são acompanhados por constantes que trazem as dependências de geometria, tamanho e contorno. As duas propostas de Cojocarú são amplamente utilizadas no estudo de nanopartículas e filmes finos [20–24], e podem ser utilizadas no auxílio do estudo de mudanças na magnetização de saturação devido à desordem atômica, motivada por substituição iônica em nanomateriais, substituição causada pela dopagem de materiais e também por sua rota de fabricação [25–27].

A granada de ítrio e ferro, YIG, é uma granada ferrimagnética sintética que pode ser monocristalina, policristalina, cerâmica e *etc.* É caracterizado por seu elevado ponto de fusão, alta resistividade e baixa expansão térmica. O YIG foi sintetizado pela primeira vez em 1956 por Bertaut *et.al.*, que confirmaram as posições dos íons  $O^{2-}$  e as orientações dos momentos dos íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédrico e octaédrico [28]. A diferença entre o número de íons  $Fe^{3+}$  nestes sítios e a interação de troca, mediada pelos oxigênios, geram a magnetização espontânea do material diferente de zero. Trabalhos recentes também apontam a presença de íons  $Fe^{2+}$  [29, 30]. O YIG foi muito utilizado no estudo de ondas de spin, trazendo um considerável avanço a esta área entre as décadas de 60 e 80. Isso devido, a seu baixo amortecimento magnético, que permite que ondas de spin sejam propagadas em distâncias da ordem de centímetros [31, 32]. Algumas características tornam o YIG muito atrativo para aplicações: largura de linha de ressonância estreita na região de microondas e bom valor de magnetização de saturação, são duas características que vem incentivando seu uso na criação de dispositivos para uso em spintrônica e experimentos com microondas; como linhas de retardo, filtros de ajuste, osciladores e isoladores [5].

O processo de dopagem se mostra uma boa alternativa para mudanças nas propriedades magnéticas e estruturais do YIG, e vem sendo amplamente utilizado [23, 33, 34]. A. Ikesue *et.al.* relataram melhoras em propriedades magneto-ópticas, verificadas por baixo coeficiente de absorção e alto efeito de rotação de Faraday, pela dopagem de YIG com Cério, sendo um material promissor para comunicação óptica e redes 5G [35].

Materiais na escala nanométrica, em geral apresentam um comportamento magnético não usual, provocado por flutuações dirigidas devido a spins descompensados e desordem atômica, entre outros fatores [36]. Tendo em vista esse comportamento não usual e a importância da granada de ítrio e ferro (YIG), para um bom estudo da magnetização de saturação faz-se necessário o uso de uma proposta que leve em consideração efeitos de superfície, como é o caso da proposta de Cojocarú [37]. O objetivo deste trabalho é avaliar a proposta de Cojocarú utilizando medidas magnéticas e estruturais de nanopartículas de YIG dopadas com Zinco em baixas concentrações.

Esta dissertação está dividida em 5 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão teórica a respeito do magnetismo, seguido da apresentação da teoria básica para compreensão da variação da magnetização de saturação com a temperatura. São apresentadas algumas propostas alternativas à lei de Bloch  $T^{\frac{3}{2}}$ , e é feita uma apresentação mais ampla do YIG e sua estrutura. No capítulo 3 apresentamos os resultados preliminares, das análises estruturais e magnéticas das nanopartículas de YIG dopadas com Zinco. No capítulo 4 são expostos e discutidos os resultados deste trabalho. No capítulo 5, são apresentadas as conclusões e as perspectivas para trabalhos futuros.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

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

### 2.1 Fundamentos do magnetismo

A grandeza que representa o estado magnético de um material é o vetor magnetização,  $\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i$ , definido como o momento magnético de dipolo ( $\vec{\mu}_i$ ) por unidade de volume ( $V$ ). O comportamento de materiais submetidos a um campo magnético é determinado pela origem de seus momentos de dipolo magnético e pela interação entre esses dipolos e pode ser descrito com auxílio do vetor magnetização do material e sua suscetibilidade magnética,  $\chi = \frac{M}{H}$  para um campo magnético  $\vec{H}$  paralelo ao vetor magnetização [1]. O valor de  $\chi$  pode ser da ordem de  $10^{-5}$  para materiais fracamente magnéticos até  $10^6$  para materiais fortemente magnéticos, podendo também assumir valores negativos. Existem casos em que a suscetibilidade depende do valor do campo magnético aplicado, e os materiais podem então ser classificados em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, ferrimagnéticos e antiferromagnéticos [2].

O diamagnetismo é o tipo de resposta mais fraca de materiais devido à aplicação de um campo magnético. É caracterizado por uma suscetibilidade negativa da ordem de  $10^{-5}$ . Materiais diamagnéticos não possuem dipolos magnéticos permanentes, pois possuem suas camadas eletrônicas completas. Quando submetidos a um campo magnético, o movimento do orbital dos elétrons atômicos é modificado, gerando um momento de dipolo no sentido contrário ao do campo externo [2]. O diamagnetismo está presente em todos os materiais.

Os materiais paramagnéticos possuem momento de dipolo atômico não nulo, porém a interação entre os dipolos é fraca e eles são orientados aleatoriamente na ausência de um campo magnético externo. Quando submetidos a um campo magnético muito alto, esses momentos se alinham, resultando em uma magnetização proporcional ao campo aplicado. A suscetibilidade para estes materiais tem valor positivo e varia entre  $10^{-5}$  e  $10^{-3}$ . Em um campo magnético externo fixo, os materiais paramagnéticos apresentam um decréscimo no valor de sua suscetibilidade com o aumento da temperatura, pois o valor suscetibilidade  $\chi$  é inversamente proporcional ao valor da temperatura de acordo com a susceptibilidade de Curie [1, 2, 38, 39], representada na Equação 2.1. Nessa

equação,  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $\mu_B$  o magneton de Bohr,  $k_B$  a constante de Boltzmann, e  $V$  o volume. Para campo externo com valor arbitrário, o comportamento da magnetização em função da temperatura é descrito pela função de Brillouin  $M(T) = MB_J(y)$  §.

$$\chi = \frac{N\mu_0\mu_B^2}{3k_B T V} \quad (2.1)$$

Materiais ferromagnéticos apresentam altos valores de magnetização quando submetidos a um campo magnético, tendo sua suscetibilidade positiva entre  $10^2$  e  $10^6$ . A principal característica desses materiais é a presença de magnetização mesmo na ausência de um campo externo, sendo chamada magnetização espontânea, resultante da interação de troca dos elétrons que originam o momento do material. O maior valor de magnetização espontânea em materiais ferromagnéticos ocorre em temperatura  $0K$ , em que todos os momentos magnéticos estão alinhados em uma mesma direção. Esta magnetização diminui gradualmente à medida que a temperatura é aumentada, até atingir  $T_C$ , na qual se anula o ordenamento espontâneo. Essa temperatura de transição é conhecida como temperatura de Curie, a partir dela esses materiais passam a apresentar um comportamento paramagnético, seguindo a lei de Curie Weiss, que descreve a susceptibilidade magnética para um material ferromagnético na fase paramagnética, equação 2.2. Nessa equação,  $C$  é a constante de Curie e varia de acordo com o material, e  $T_C$  temperatura de Curie, e  $T$  a temperatura absoluta [1]. Esta diminuição na magnetização é proveniente do aumento da energia térmica no material que passa a dominar a energia de ordenamento dos momentos magnéticos. Materiais como Ferro e Cobalto possuem um elevado valor de  $T_C$ ,  $1043K$  e  $1394K$ , respectivamente [1, 2, 38–40].

$$\chi = \frac{C}{T - T_C} \quad (2.2)$$

Materiais antiferromagnéticos apresentam baixa suscetibilidade magnética, e têm como principal característica o ordenamento anti paralelo de seus momentos magnéticos, tendo todos o mesmo módulo, resultando assim em uma magnetização espontânea nula [2]. Em geral materiais antiferromagnéticos são divididos em duas sub-redes, cada sub-rede tem o mesmo valor de momento magnético, estas sub-redes são antiparalelas, resultando na magnetização espontânea nula. A suscetibilidade de um antiferromagneto submetido a um campo magnético fixo aumenta proporcionalmente com o aumento da temperatura, chegando a um limite em uma temperatura  $T_N$ , temperatura de Néel. Acima dessa temperatura o material passa a exibir um comportamento paramagnético. A temperatura de Néel normalmente tem valores muito abaixo da temperatura ambiente, sendo então necessárias medições em temperaturas baixas para seu estudo. A

§  $B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth\left(\frac{2J+1}{2J}y\right) - \frac{1}{2J} \coth\left(\frac{y}{2J}\right)$  e  $y = \frac{g\mu_B B}{k_B T}$ .

exemplo o óxido de manganês ( $MnO$ ) possui  $T_N = 120K$ . São materiais, normalmente antiferromagnéticos: óxidos, sulfetos, cloretos e similares.[1, 2, 38, 39]

Materiais ferrimagnéticos, assim como os antiferromagnéticos, possuem momentos agrupados em duas sub-redes antiparalelas, porém cada sub-rede possui um momento magnético diferente, sendo então esta diferença a causa da magnetização espontânea não nula destes materiais. A magnetização espontânea decresce com o aumento da temperatura se anulando na temperatura de Curie, assim como em materiais ferromagnéticos. As ferritas e as granadas têm destaque entre os materiais ferrimagnéticos, são obtidas a partir da mistura de óxido de ferro com outros metais ou terra raras, a exemplo a ferrita de Níquel ( $NiFe_2O_4$ ) e o YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) [1, 2, 38, 39].

Uma importante ferramenta para auxiliar na caracterização de materiais magnéticos são as curvas de magnetização em função do campo magnético externo,  $M \times H$ . Em um intervalo apropriado de intensidade do campo magnético externo, essas curvas nos fornecem o ciclo de histerese de um material, como ilustrado na Figura 1, que são observadas em materiais ferro- e ferrimagnéticos. A forma de uma curva de histerese é determinada pelo comportamento dos domínios magnéticos dos materiais, que são pequenas regiões onde os momentos magnéticos possuem mesma direção. Uma amostra inicialmente desmagnetizada, quando submetida a um campo externo, apresenta uma curva semelhante à curva interna ao ciclo da Figura 1, esta curva é chamada curva virgem. No processo de magnetização, há deslocamento irreversível de paredes de domínio. Isso faz que o caminho que a curva percorre durante a diminuição na intensidade do campo seja diferente do caminho da curva de magnetização [2].

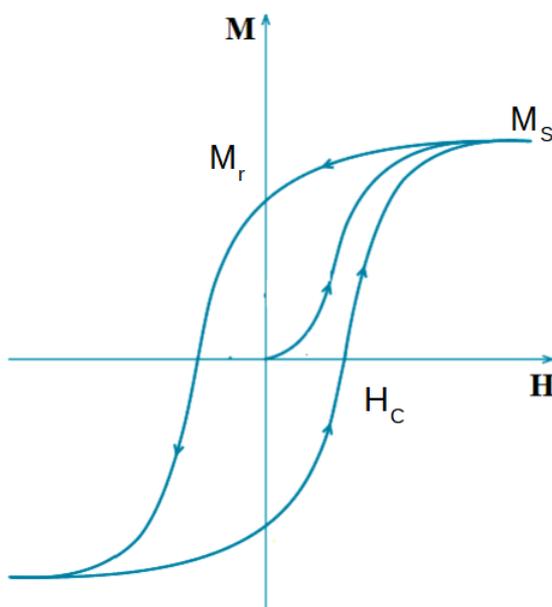


Figura 1 – Forma geral de uma curva de histerese para materiais magnéticos. Fonte: Figura criada pelo autor.

Três grandezas de extrema importância na caracterização de um material ferromagnético podem ser extraídas do ciclo de histerese; magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_C$ ), elas estão apresentadas na Figura 1. A magnetização de saturação, representa o maior valor que a magnetização de uma amostra pode alcançar devido ao campo magnético externo. Neste ponto, todos os domínios magnéticos estão alinhados, e a magnetização passa a ser constante com o aumento da intensidade do campo externo. A magnetização remanente é resultante da irreversibilidade no movimento dos domínios magnéticos da amostra. O campo coercitivo representa o campo magnético externo necessário para que a magnetização da amostra volte a se anular [1, 2, 41].

Com relação a estas grandezas, e conseqüentemente o formato das curvas de histerese, os materiais magnéticos podem ser classificados em materiais duros, moles e intermediários [2]. Materiais duros possuem altos valores de magnetização remanente e campo coercitivo, fazendo sua curva de histerese ter um formato quase retangular como mostrado na Figura 2a, são também conhecidos como ímãs permanentes. São exemplos de materiais duros Ferrita de Bário ( $BaFe_{12}O_{19}$ ) e Samário-Cobalto ( $Co_5Sm$ ). Materiais moles possuem baixos valores de magnetização remanente e campo coercitivo, sendo materiais de fácil magnetização e desmagnetização, tendo portanto uma curva muito estreita, Figura 2b. São exemplos de materiais moles o Ferro, o Permalloy e o YIG. Materiais intermediários, como o nome sugere, têm magnetização remanente e campo coercitivo nem tão altos como materiais duros, nem tão baixos quanto materiais moles, Figura 2c. São exemplos o óxido de Ferro  $Fe_2O_3$ , ferrimagnético em sua fase gama, e o óxido de Cromo  $CrO_2$ , que é um semi metal com  $T_C = 396K$  [1, 2].

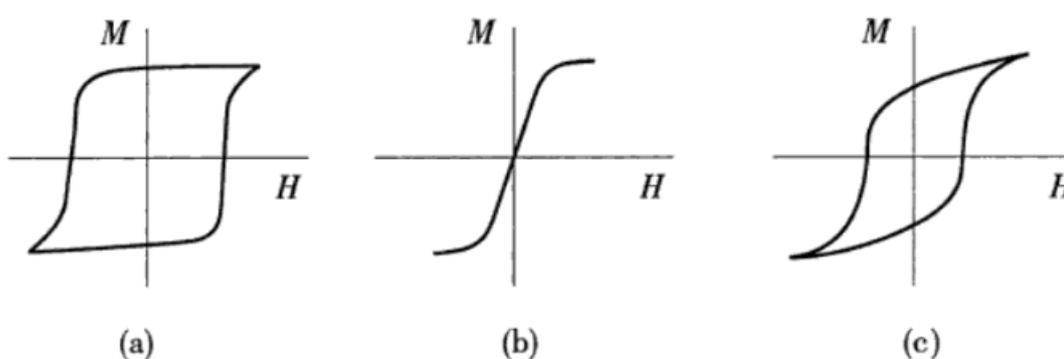


Figura 2 – Formas gerais do ciclo de histerese de materiais magnéticos a)duros b) moles c) intemediários. Fonte: Figura obtida da referência [2]

Em zero absoluto a magnetização de uma amostra está diretamente relacionada aos íons magnéticos dos materiais que a compõem, pois a soma dos momentos magnéticos destes íons resulta no momento magnético total da amostra. Conseqüentemente, se substituirmos íons em um material, por íons com valores diferentes de momento

atômico magnético iremos observar uma mudança no momento magnético total daquela amostra [1, 41]. Esta substituição é feita utilizando-se um processo de dopagem de materiais, onde pequenas concentrações de um material são adicionadas a amostras de outro que se quer investigar, causando assim uma desordem na estrutura atômica do material e causando mudanças nas propriedades magnéticas.

## 2.2 Magnetização de saturação versus temperatura em materiais ferromagnéticos

### 2.2.1 Ondas de Spin

Considerando uma visão semiclássica do magnetismo, em um ferromagneto no estado fundamental todos os spins encontram-se alinhados em uma única direção e todos apontam no mesmo sentido, Figura 3a. Ao ocorrer uma excitação, que pode ser causada pela energia térmica, o ferromagneto poderá passar a um estado estado excitado, que ocorrerá devido ao desvio de spins da direção inicial [14].

O desalinhamento de um spin pode ser transmitido a outros através da amostra, devido à interação de troca, essa configuração através da amostra segue uma forma ondulatória, sendo por esse motivo conhecida como onda de spin, Figura 3c. Ondas de spin tem sua energia quantizada, e um quantum de onda de spin é chamado mágnon. A teoria de ondas de spin foi inicialmente apresentada por Félix Bloch em 1930[13].

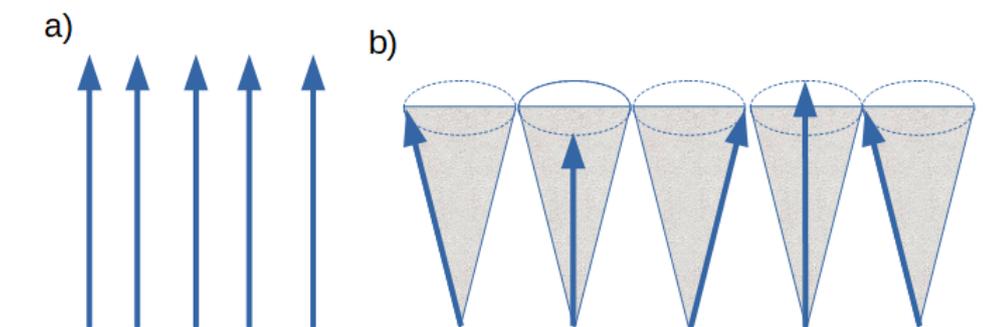


Figura 3 – Estados de uma cadeia unidimensional de spin. a) vemos uma cadeia unidimensional de spins no estado fundamental, na figura b) a ilustração da propagação da excitação de um spin na cadeia, formando uma onda de spin. Fonte: Figura produzida pelo autor.

Quando há mais de um modo de onda de spin ocorrendo simultaneamente, essas ondas tendem a ter características diferentes (número de onda, velocidade e *etc.*). Essas ondas podem interagir, tornando muito complexo o seu tratamento. Para contornar esse problema é comum utilizar-se a aproximação de ondas de spin livres [38], que trata as ondas de spin como sendo independentes, desta maneira o sistema

pode ser tratado como um gás ideal de bósons. A quantidade de mágnons em um ferromagneto determina o comportamento de várias grandezas termodinâmicas, entre elas a magnetização de saturação em função da temperatura, que é a propriedade fundamental para este trabalho. A seguir encontraremos uma relação de dispersão de mágnons para um ferromagneto de Heisenberg composto por  $N$  spins, afim de obtermos o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura  $M_S(T)$ .

Consideremos o hamiltoniano de Heisenberg:

$$H = H_{exc} + H_z = - \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \mu_B H_0 \sum_i S_i^z, \quad (2.3)$$

onde  $H_z$  é o hamiltoniano devido à interação de um campo externo  $H_0$  paralelo aos spins no estado fundamental, e  $H_{exc}$  é o termo do hamiltoniano que representa a interação de troca (exchange). Neste termo,  $J_{ij}$  representa a constante de troca (positiva para ferromagnetos). Um método eficaz para estudar esse hamiltoniano é utilizar o formalismo de segunda quantização [38, 39], que consiste em escrevê-lo em forma diagonal como função de operadores independentes. Para isso é conveniente utilizar os operadores  $S^z$  e  $S_i^\pm = \frac{1}{2}(S_i^x \pm iS_i^y)$ . Os operadores de criação e aniquilação de desvio de spin  $\hat{a}_i^\dagger$  e  $\hat{a}_i$  podem ser definidos pela transformação de Holstein-Primakoff [42]:

$$S_i^+ = (2S)^{\frac{1}{2}} \left[ 1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{2S} \right]^{\frac{1}{2}} \hat{a}_i, \quad (2.4)$$

$$S_i^- = (2S)^{\frac{1}{2}} \hat{a}_i^\dagger \left[ 1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{2S} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (2.5)$$

Estes operadores obedecem às relações de comutação,  $[\hat{a}_i, \hat{a}_j^\dagger] = \delta_{ij}$ ,  $[S_i^+, S_j] = 2\delta_{ij}^z$  e  $[S_i^z, S_j^\pm] = \pm \delta_{ij} S_j^\pm$ .

Uma vez que  $(S_i^z)^2 = S^2 - (S_i^x)^2 - (S_i^y)^2$ , podemos utilizar 2.4 e 2.5 para encontrar uma relação para  $S_i^z$ , utilizando as relações  $S_i^x = \frac{1}{2}(S_i^+ + S_i^-)$  e  $S_i^y = \frac{1}{2i}(S_i^+ - S_i^-)$ . Encontramos então,

$$(S_i^z) = S(S+1) - \frac{1}{2}(S_i^+ S_i^- + S_i^- S_i^+), \quad (2.6)$$

substituindo os operadores  $S_i^\pm$  de 2.4 e 2.5 obtemos,

$$S_i^z = S - \hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i. \quad (2.7)$$

Agora vamos escrever os operadores de  $\hat{a}_i^\dagger$  e  $\hat{a}_i$  em termos dos operadores de

magnons  $\hat{b}_i^\dagger$  e  $\hat{b}_i$ , que são representados pela transformada de Fourier,

$$\hat{b}_i^\dagger = \frac{1}{N^2} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{a}_k^\dagger, \quad (2.8)$$

$$\hat{b}_i = \frac{1}{N^2} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{a}_k, \quad (2.9)$$

onde  $\vec{r}_i$  é o vetor de posição do  $i$ -ésimo íon,  $\hat{b}_i^\dagger$  e  $\hat{b}_i$  constroem e destroem, respectivamente, um magnon de vetor de onda  $\vec{k}$  no estado fundamental. Tomando a transformada de Fourier inversa, encontramos os operadores bosônicos em termos dos operadores de magnons,

$$\hat{a}_i^\dagger = \frac{1}{N^2} \sum_k e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{b}_k^\dagger, \quad (2.10)$$

$$\hat{a}_i = \frac{1}{N^2} \sum_k e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}_i} \hat{b}_k, \quad (2.11)$$

Estamos interessados em estados de baixa energia do sistema, devemos ter então  $\langle \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{S} \rangle \ll 1$ , o que nos da,

$$\left(1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{2S}\right)^{\frac{1}{2}} \approx \left(1 - \frac{\hat{a}_i^\dagger \hat{a}_i}{4S}\right).$$

Então podemos escrever  $S_i^+$  e  $S_i^-$  em termos dos operadores de magnons. Substituindo 2.10 e 2.11 em 2.7 obtemos,

$$S_i^z = S - \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}, \vec{k}'} e^{i(\vec{k}-\vec{k}')\cdot\vec{r}_i} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}'}, \quad (2.12)$$

e a componente total do momento angular de spin na direção z

$$S_z = NS - \sum_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}}. \quad (2.13)$$

Considerando que a interação de troca é pequena o suficiente para que apenas vizinhos mais próximos sejam considerados, e utilizando estas expressões no hamiltoniano de Heisenberg 2.3 obtém-se:

$$H = -JNhS^2 - 2\mu_B H_0 NS + H_1, \quad (2.14)$$

com  $h$  representando o número de vizinhos próximos, e

$$H_1 = JhS \sum_{\vec{k}} \left[ \gamma_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger + \gamma_{-\vec{k}} \hat{b}_{-\vec{k}}^\dagger - 2\hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} \right] + \mu_0 H_0 \sum_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}} \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger, \quad (2.15)$$

onde

$$\gamma_{\vec{k}} = \frac{1}{h} \sum_{\vec{r}} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} . \quad (2.16)$$

Considerando que há um centro de simetria de modo que  $\gamma_{\vec{k}} = \gamma_{-\vec{k}}$ ,  $H_1$  pode ser escrito como

$$H_1 = \sum_{\vec{k}} [-2JhS(1 - \gamma_{\vec{k}}) + \mu_0 H_0] \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}} = \sum_k \hat{n}_k \omega_{\vec{k}} , \quad (2.17)$$

onde  $\hat{n}_k = \hat{b}_{\vec{k}}^\dagger \hat{b}_{\vec{k}}$ . Finalmente podemos identificar em 2.17 a relação de dispersão de mágnons como sendo

$$\omega_k = -2JhS(1 - \gamma_k) + \mu_B H_0 . \quad (2.18)$$

Considerando agora uma rede unidimensional com parâmetro  $a$  e um comprimento de onda de spin muito longo, de forma que  $ka \ll 1$ , podemos reescrever a equação 2.16 como  $\gamma_k = \frac{1}{2}(e^{ika} + e^{-ika}) = \cos(ka)$ . Na ausência de um campo externo a relação de dispersão de magnons será dada por:

$$\omega_k = 2JSa^2 k^2 = Dk^2 . \quad (2.19)$$

Em um ferromagneto onde há ondas de spin, o número mágnons será o grande responsável pela variação da magnetização de saturação  $M_S(T)$ , de modo que esta será dada por

$$M_S(T) = M(0) \left[ 1 - \sum_k \langle n_k \rangle \right] , \quad (2.20)$$

onde  $\langle n_k \rangle$  é o número de ocupação, que representa a média de magnons com vetor  $\vec{k}$  em uma amostra. A soma em todos os possíveis valores de número de onda permitidos nos dará o número total de mágnons. Os mágnons comportam-se como quasipartículas, obedecendo a estatística de Bose-Einstein, portanto o número de ocupação,

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{e^{\beta E(k)} - 1} , \quad (2.21)$$

onde  $\beta = \frac{1}{k_B T}$  e  $E(k) = \hbar \omega_k$ . Considerando um ferromagneto infinito, fazemos uma transição do espaço  $k$  discreto para o espaço contínuo,  $\sum_k \rightarrow \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3k$ . A integral é realizada em todo o espaço de fase, que consideraremos ser esféricamente simétrico de modo que  $d^3k = 4\pi k^2 dk$ . Precisamos resolver então a integral abaixo que representa o valor de  $n_k$ ,

$$\frac{2}{(2\pi)^2} \int_0^\infty \frac{k^2}{e^{\beta D k^2} - 1} dk . \quad (2.22)$$

Podemos reorganizá-la usando a mudança de variável  $\beta D k^2 \rightarrow x$ , obtendo

$$\frac{2}{(2\pi)^2 \beta^{\frac{3}{2}} D^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx \implies \frac{k_B T^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 D^{\frac{1}{2}}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx .$$

onde

$$\int_0^{\infty} \frac{x^{\frac{1}{2}}}{e^x - 1} dx = \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right),$$

$\Gamma\left(\frac{3}{2}\right)$  representa o valor da função gama avaliada em  $\frac{3}{2}$  e  $\zeta\left(\frac{3}{2}\right)$  a função Zeta de Riemann neste mesmo valor. Obtemos então,

$$n_k = \frac{k_B T^{\frac{3}{2}}}{4\pi^2 D^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right). \quad (2.23)$$

Dessa forma o número de mágnons no ferromagneto será, como esperado, uma função da temperatura e, por fim, que a magnetização de saturação será uma função de  $T^{\frac{3}{2}}$ .

$$M_S(T) = M(0) \left[ 1 - BT^{\frac{3}{2}} \right]. \quad (2.24)$$

Na equação 2.24,  $B = \frac{k_B}{4\pi^2 D^{\frac{1}{2}}} \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) \zeta\left(\frac{3}{2}\right)$  este resultado foi obtido por Bloch no mesmo paper em que apresentou sua teoria de ondas de spin em 1930 [13].

X.M. Zhang *et.al* [43] obtiveram uma boa correspondência com a lei de Bloch para nanotubos de YIG sintetizados através do método sol-gel em óxido de alumínio anodizado. Os nanotubos obtidos no referido trabalho tinham diâmetro entre 80 nm e 200 nm. A lei de Bloch é amplamente utilizada em trabalhos que investigam as propriedades magnéticas de materiais, e tem um bom ajuste principalmente em materiais "bulk" [44, 45], mesmo tendo como limitação temperaturas distantes do 0K.

## 2.2.2 Outras alternativas à Lei de Bloch.

Em 1956 Freeman Dyson publicou um paper em que mostrou sua teoria geral de ondas de spin interagentes ("General Theory of Spin-Wave Interaction")[15], no qual considerou a interação entre as ondas de spin, e apresentou um formalismo matemático que foi utilizado para calcular algumas propriedades termodinâmicas de materiais ferromagnéticos, entre elas a magnetização de saturação. A proposta de Dyson para  $M_S$  é uma série de potências da temperatura, como segue:

$$M_S(T) = M_S(0) \left[ S - a_0 \theta^{\frac{3}{2}} - a_1 \theta^{\frac{5}{2}} - a_2 \theta^{\frac{7}{2}} - a_3 S^{-1} \theta^4 \right]. \quad (2.25)$$

Nesta expressão,  $\theta = \frac{2k_B T}{2\pi J S \gamma_0 v}$ ,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $\gamma_0$  é o número de vizinhos próximos por átomo,  $S$  é o número de spin total e  $a_0$  a mesma constante da lei de Bloch[2.24]. Na equação 2.25,  $a_1$  e  $a_2$  são correções da massa efetiva dos átomos do ferromagneto, e são proporcionais a  $\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$  e  $\zeta\left(\frac{7}{2}\right)$  respectivamente, e o termo  $a_3$  surge das interações entre as ondas de spin que é proporcional a  $\zeta\left(\frac{3}{2}\right)\zeta\left(\frac{5}{2}\right)$ . Nesses termos,  $\zeta(x)$  é a função Zeta de Riemann avaliada no ponto  $x$ . Em 1961 Gossard *et.al.*[46] verificaram a proposta de Dyson para o então recém descoberto brometo de cromo  $CrBr_3$  e observaram que o comportamento da magnetização de saturação era melhor descrito para este composto em termos de  $T^{\frac{3}{2}}$  e  $T^{\frac{5}{2}}$ .

No artigo "A complete description of the order parameter of Heisenberg-type magnets for  $0 < T < T_c$ ", Kobler *et.al.* [47] comentaram a dificuldade na utilização da proposta de Dyson, devido ao grande número de parâmetros e à pequena janela de temperatura onde é aplicável. Então, Kobler apresentou uma lei empírica válida em temperaturas abaixo de  $0,85T_c$ , esta proposta é dada por:

$$M_S(T) = M_S(0) [1 - cT^\epsilon] , \quad (2.26)$$

onde o parâmetro  $\epsilon$ , varia com o tipo de interação de troca e número quântico de spin. O termo  $c$  depende da anisotropia magnetocristalina e de aspectos microestruturais. A Tabela 1 mostra como os valores de  $\epsilon$  podem variar para diversas situações [47].

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

Tabela 1 – Valores possíveis para  $\epsilon$  de acordo com número quântico de spin, dimensionalidade e tipo de interações. Fonte: Tabela adaptada da referência [47]

Dependências com  $\epsilon = \frac{5}{2}$  foram encontradas em  $MnF_2$ ,  $YFeO_3$ ,  $CoO$ , e  $\epsilon = 3$  em  $FeF_2$ ,  $CrF_2$ ,  $FeO$ , todos com comportamento magnético uni-dimensional [48]. Utilizando esta proposta, Kobler mostrou a mudança no comportamento magnético de sistema 3D em campo nulo, para 1D em campo de saturação, para rede de átomos de Fe, Ni e Co [49].

Diversos trabalhos mostram diferentes propostas na forma com que a magnetização de saturação varia com a temperatura. O uso de uma ou outra se baseia em diversos aspectos estruturais do material, principalmente o tamanho e formato das amostras, e em temperaturas muito próximas ao zero absoluto [25, 50, 51]. Cojocarú, desenvolveu uma generalização para um sistema de tamanho finito. Utilizando o modelo de spin de Heisenberg derivou uma expressão explícita em termos de um gás de mágnon que generaliza a lei de Bloch. Considerando um modelo microscópico de um ferromagneto, derivou uma expressão para regiões de maior temperatura, esse limite de temperatura é dado pela expressão  $k_B T = \frac{2\pi JS}{N^2}$ , na qual  $N$ , é o lado de um cristal cúbico, que é medido pelo número de átomos [16],

$$M(T) = M(0) \left[ 1 - BT^{\frac{3}{2}} + CT \right] . \quad (2.27)$$

Nesta proposta, equação 2.27,  $B$  é a mesma constante da lei de Bloch, equação 2.24, e  $C$  é proporcional a  $\frac{1}{V}^\dagger$ , de modo que quando  $V \rightarrow \infty$  retornamos à lei de Bloch

<sup>†</sup> Cojocarú utilizou o espaçamento entre átomos como unidade de comprimento, dessa maneira o volume do cristal indica o número de átomos que o constituem.

2.24. Esta proposta não é válida em temperaturas muito baixas, da ordem de dezenas de Kelvins. Esta proposta vem sendo utilizada, principalmente, como auxílio para estudo de nanocompósitos ferromagnéticos [17–19].

Nesse mesmo trabalho, Cojocarú utiliza dados experimentais de magnetização de saturação e temperatura obtidos por R. Aquino *et.al.* para nanopartículas de manganês com diâmetro médio de 9 nm e 7,4 nm [52], e obtém uma boa correspondência entre sua proposta e esses dados, mostrando a influência do tamanho das partículas na magnetização de saturação, através do bom ajuste da proposta com os pontos experimentais em temperaturas acima de 30K.

### 2.2.3 Proposta de Cojocarú.

Em 2014, Cojocarú *et.al.* [37] apresentaram uma nova proposta para nanoestruturas magnéticas, combinando características geométricas e acoplamento com o ambiente entorno. Consideraram uma generalização tridimensional da cadeia de spin de Heisenberg e variaram as condições de contorno de maneira a simular o acoplamento com o ambiente entorno da partícula e efeitos de superfície, encontrando a forma genérica que segue:

$$M_S(T) = M_S(0) \left[ 1 - BT^{\frac{3}{2}} - FT \ln T - CT \right]. \quad (2.28)$$

Nesta expressão,  $B$  é a constante da lei de Bloch 2.24,  $F$  e  $T$  são parâmetros ligados ao tamanho, à geometria e às condições de contorno do material. Para avaliar a anisotropia de forma levou-se em consideração um cristal retangular de forma geral  $N_x \times N_y \times N_z = V$ <sup>♦</sup>, e as condições de contorno foram variadas modelando um campo externo através de um coeficiente  $\nu$  que representa a energia gerada por uma força atuando na superfície do cristal, tudo isso afim de resolver a equação de Schrödinger para valores finitos deste campo.

No referido trabalho, foram utilizados três tipos de condição de contorno, o contorno livre (FB) que pode ser modelado com  $\nu = 0$ , o contorno fechado (CB) fazendo  $\nu \rightarrow \infty$ , o contorno de uma nanopartícula embebida em um meio (EB) com  $\nu = JS$ , e o contorno misto onde o acoplamento com o entorno da partícula é não uniforme, e pode diferir entre os lados do cristal. No contorno livre, os momentos magnéticos dos átomos da superfície ficam livres, podem assim sofrer flutuações, o contorno fechado impede que essas flutuações ocorram. Estas situações são muito comuns em sistemas de nanopartículas, e as condições de preparação definem a forma como as fronteiras podem ser analisadas.

<sup>♦</sup> Aqui o espaçamento de rede é utilizado como unidade de comprimento, desta forma,  $V$  representa o número total de átomos.

Para calcular a expansão de  $M(T)$  em baixas temperaturas, foi negligenciado o campo de anisotropia na dispersão de mágnons, restando  $\epsilon_q = 2JS \sum_{\xi=x,y,z} (1 - \cos q_\xi)$  e os termos exponencialmente pequenos, da ordem de  $e^{-\beta J}$ , assim:

$$\Delta M \equiv 1 - \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{1}{VS} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{q \neq 0} \exp(-\beta n \epsilon_q) \quad (2.29)$$

O termo do lado direito, representa a soma sobre a média do número de ocupação, de modo que permite obter o número médio de mágnons no sistema. Note que estas somas seguem a mesma ideia da soma realizada sobre a média dos números de ocupação para obtenção da lei de Bloch 2.24, porém, aqui a soma é realizada sobre mais parâmetros, e o número de ocupação bosônico é modificado pelas aproximações de baixa anisotropia e exclusão de termos exponencialmente pequenos. Previamente, Cojocarú apresentou um trabalho onde encontra uma expressão para uma função genérica unidimensional semelhante à equação 2.29. Esse procedimento não será mostrado nesta dissertação, mas pode ser encontrado na referência [53]. Em outro trabalho [51], o mesmo autor resolveu a equação de Schrödinger para o hamiltoniano de Heisenberg unidimensional utilizando as condições de contorno fechada e livre. Os autovalores encontrados,  $q_\xi$ , foram generalizados para três dimensões e utilizados nesta proposta 2.28.

No caso do contorno livre, o número de onda dos mágnons é quantizado como  $q_\xi^{FB} = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi}$ ;  $m_\xi = 0, \dots, N_\xi - 1$ , e utilizando esses autovalores em 2.29 obteve-se:

$$\Delta M^{FB}(T) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{VS} \left( \prod_{\xi} \sum_{m_\xi=0}^{N_\xi-1} \exp \left[ -4n\beta JS \sin^2 \left( \frac{\pi m_\xi}{2N_\xi} \right) \right] - 1 \right). \quad (2.30)$$

Para o contorno EB a quantização é dada por  $q_\xi^{EB} = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi+1}$ , sendo  $\xi = x, y, z$ ; e  $m_\xi = 1, \dots, N_\xi$ . Já para MB foi considerado um caso especial em que todos os lados da amostra fosse livres, exceto em  $z = 0$ , sendo  $q_\xi^{MB} = \frac{\pi(2m_z+1)}{2N_z+1}$ , com  $m_z = 0, \dots, N_z - 1$ . Fazendo a soma em 2.30 e fazendo o mesmo procedimento para o contorno EB, Cojocarú obteve:

$$\Delta M^{FB} \simeq BT^{\frac{3}{2}} + C^{FB} \times \left( \frac{T}{NJ} \right) + \frac{1}{8S} \left( \frac{T}{\pi JS} \right)^{\frac{3}{2}} \left( \frac{1}{\sqrt{P_x}} + \frac{1}{\sqrt{P_y}} + \frac{1}{\sqrt{P_z}} \right) \ln(P_x), \quad (2.31)$$

$$\Delta M^{EB} \simeq BT^{\frac{3}{2}} + C^{EB} \times \left( \frac{T}{NJ} \right) + \frac{1}{8S} \left( \frac{T}{\pi JS} \right) \left( \frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z} \right) \ln \left( \frac{TN_x^2}{\pi JS} \right), \quad (2.32)$$

onde  $P_\xi^{FB} = \frac{TN_\xi^2}{\pi JS}$  representa a razão entre a energia térmica e o gap dos mágnons de menor energia para um contorno. Este parâmetro é utilizado para que seja possível fazer uso do formalismo apresentado previamente por Cojocarú *et.al.*[54], que foi utilizado para realizar a soma através das funções de Bessel [55], pois o termo  $n\beta JS$  faria surgir um comportamento assintótico em regiões.

O valor  $P \approx 1$  define um cruzamento de temperatura  $T^* \sim \frac{JS}{N^2}$  separando um regime exponencial ( $P < 1$ ) de um regime em lei de potências de  $T$  ( $P > 1$ ). Os últimos termos das equações 2.31 e 2.32 diferem apenas pelo sinal, o que nos mostra um decréscimo na magnetização para as amostras com contorno livre, resultado previsto em alguns trabalhos [50, 56],

Nesse mesmo trabalho [37], Cojocarú apresenta uma simulação para uma amostra cúbica de lado com  $N$ , para um material com número quântico de spin  $S = \frac{1}{2}$ . Pôde então ser visto que para partículas menores há uma diminuição mais lenta de  $M_S$  com aumento da temperatura, e prever o comportamento  $T^{\frac{3}{2}}$  quando  $N \rightarrow \infty$ .

Afim de comparar as duas condições de contorno, livre e fechado, e mostrar o contraste devido à anisotropia de forma foram feitos dois exemplos para uma forma achatada, semelhante a um filme;

$$\frac{M(T)}{M(0)} \simeq 1 - BT^{\frac{3}{2}} + T \left( 3.9 - \frac{L}{N} \right) \frac{1}{4\pi JS^2}, \quad V = N \times N \times L, \quad L \geq N \gg 1,$$

e para uma forma alongada, semelhante a um bastão;

$$\frac{M(T)}{M(0)} \simeq 1 - BT^{\frac{3}{2}} + T(2.9 - 2 \ln(N/L)) 4\pi LJS^2.$$

Foi possível notar que magnetização mais alta é alcançada quando o acoplamento com o meio inibe flutuações de spin na superfície, gerando uma maior competição com a energia térmica adicionada ao sistema. Enquanto a mais baixa, corresponde a spins livres, quando os spins de superfície ficam totalmente susceptíveis a energia térmica. No entanto, mostrou-se que a aplicação do contorno misto quebra a uniformidade do acoplamento na superfície e ativa simultaneamente as duas tendências anteriores, resultando em um comportamento diferente.

Para um contorno misto, foram considerados dois casos a)  $\nu \neq 0$  no menor lado do cristal  $N_z > N_y > N_x$  e b)  $\nu \neq 0$  no lado maior do mesmo cristal,  $N_x > N_y > N_z$ :

$$\Delta M_a^{MB} \simeq BT^{\frac{3}{2}} + C_a^{MB} \times (T/NJ) + \frac{1}{4S} \left( \frac{T}{\pi JS} \right) \left( \frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} \right) \ln \left( \frac{TN_z^2}{\pi JS} \right) \quad (2.33)$$

$$\Delta M_b^{MB} \simeq BT^{\frac{3}{2}} + C_b^{MB} \times (T/NJ) + \left( \frac{1}{4S} \right) \left( \frac{T}{\pi JS} \right) \times \left( \frac{1}{N_x} \ln(TN_y^2/\pi JS) + \frac{1}{N_y} \ln(TN_x^2/\pi JS) \right). \quad (2.34)$$

Foi ilustrada a relação  $\Delta M_a^{MB} > \Delta M^{FB} > \Delta M_b^{MB}$ , onde notou um comportamento não trivial com a mudança no formato dos cristais. Através das análises das condições de contorno e das simulações apresentadas, Cojocarú resumiu então sua proposta na fórmula genérica 2.28:

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

onde  $C$  e  $F$  dependem do tamanho, forma e condições de contorno dos cristais. E a temperatura deve ser mensurada em unidades de  $J$ .

Recentemente, Zareef *et.al.* [20] utilizaram a proposta 2.28 para ajustar os dados de magnetização em função da temperatura de nanopartículas de ferrita de cobalto, com e sem revestimento por titânio obtendo uma boa correspondência entre os dados experimentais para as nanopartículas com revestimento por titânio. E Peña-Garcia *et.al.* [57] utilizaram a proposta com este mesmo propósito para nanopartículas de YIG produzidas pelo método sol-gel em diferentes condições. Esta proposta de Cojocarú se mostra promissora como ferramenta para tentar entender, principalmente, os efeitos de superfície e acoplamento em nanopartículas devido a sua ampla variedade de características microestruturais a que se propõe abranger por meios de suas condições de contorno e formato de cristais. Vale ressaltar que o autor condiciona uso dessa proposta, 2.28, a temperaturas  $T \lesssim 0,5T_C$  e resalta que as curvas acima desta temperatura e próximas a  $T_C$  devem ser vistas como extrapolação. Como veremos mais adiante, nesse trabalho utilizamos temperaturas até  $300K$ , aproximadamente 54% do valor para  $T_C$  encontrado na literatura para o YIG puro, que é de  $559K$ .

## 2.3 A granada de ítrio e ferro, YIG

As granadas representam um grupo mineralógico que apresenta uma grande diversidade em sua composição química, e é encontrado em vários tipos de rocha. A este grupo estão incluídos diversos minerais isomorfos de fórmula química geral  $R_3^{2+}R_2^{3+}(SiO_4)_3$ . Os elementos químicos bivalentes mais comuns neste grupo são; Ca, Mg,  $Fe^{2+}$  e Mn, e os trivalentes são; Al, Ti, Cr e  $Fe^{3+}$ .

Em 1956 foi sintetizado pela primeira vez um óxido complexo, isomorfo a uma granada natural. Com estrutura isomórfica ao  $Mg_3Fe_5O_{12}$ , o  $Y_3Fe_5O_{12}$  recebeu o nome de granada de ítrio e ferro, YIG<sup>¶</sup> [28], um composto caracterizado por apresentar anisotropia magnetocristalina cúbica com eixo fácil ao longo da direção (111) e com constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordem  $K_1 = -6100 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = -260 \text{ erg/cm}^3$ , respectivamente. Desde então, outros materiais do tipo terra rara foram sendo utilizados na síntese de granadas, dando origem ao grupo conhecido como granadas de ferro e terras raras\*, como  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ , entre outros [58].

A granada de ítrio e ferro é um composto ferrimagnético versátil pertencente a uma família de óxidos complexos, com elevado ponto de fusão, altas resistividade e condutividade térmica, além de baixa expansão térmica e excelente estabilidade química [59]. O YIG vem tendo seu interesse de estudo renovado, principalmente por sua ampla

¶ Yttrium Iron Garnet

\* A partir deste ponto do texto o termo granada, irá se referir especificamente a este grupo.

área de aplicação [60].

Devido seu baixo amortecimento magnético, o YIG foi o principal material para a pesquisa de ondas de spin entre 1960 e 1980, tendo porém seu interesse de estudo renovado atualmente, devido principalmente, a seu uso em spintrônica [31]. Uma vez que seu baixo amortecimento magnético faz com que ondas de spin se propaguem por distâncias da ordem de centímetros [31, 32]. Como consequência disso e também de ter a linha de ressonância ferromagnética mais estreita conhecida, atualmente o YIG é amplamente utilizado em dispositivos de microondas [61, 62], além de alta eficiência magneto-óptica [63, 64], e outras características já citadas anteriormente.

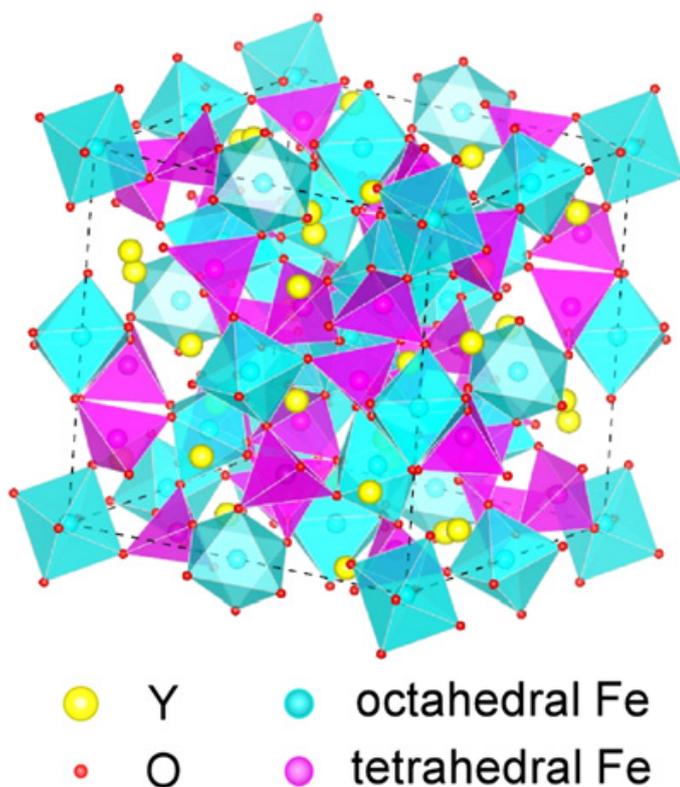


Figura 4 – Representação geométrica da estrutura cristalina de uma célula unitária do YIG. Fonte: Representação obtida da referência [65]

A granada de ítrio e ferro possui estrutura cristalina cúbica de corpo centrado e cada célula unitária possui oito fórmulas moleculares e três subredes, Figura 4. Em uma célula unitária, os íons  $Fe^{3+}$  se distribuem entre sítios octaédricos (com 16 posições), e tetraédricos (24 posições). Os íons  $Y^{3+}$  se distribuem em sítios dodecaédricos (24 posições) e os íons  $O^{2-}$  conectam os sítios dodecaédrico, octaédrico, e tetraédrico [28, 66, 67].

Cada íon  $Fe^{3+}$  carrega um momento magnético de  $5\mu_B$  <sup>||</sup>. Cada  $Fe^{3+}$  em sítio octaédrico, é conectado a seis  $Fe^{3+}$  em sítios tetraédricos, que por sua vez são ligados a quatro  $Fe^{3+}$  em sítios octaédricos. Essa conexão ocorre por meio de interação de troca

<sup>||</sup>  $\mu_B$  é o magneton de Bohr

mediada pelos oxigênios [65]. Note que sobram dois íons  $Fe^{3+}$ , que são os responsáveis pela magnetização espontânea do cristal. Os momentos magnéticos do  $Fe^{3+}$  tetraédrico estão sempre alinhados paralelamente e em direção oposta a os momentos magnéticos do  $Fe^{3+}$  octaédrico evidenciando seu efeito ferrimagnético, (Figura 5). Isso que causa sua baixa anisotropia magnética e amortecimento, fenômenos característicos do material [68].

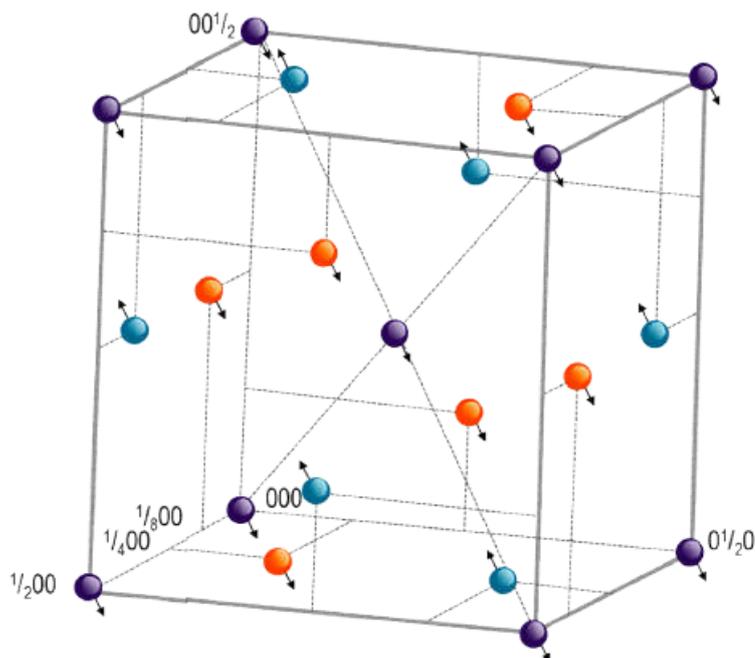


Figura 5 – Estrutura magnética em um octante de célula unitária do YIG. Fonte: Imagem obtida da referência [69]

O momento magnético total do YIG é resultado do excesso de íons  $Fe^{3+}$  no sítio tetraédrico (2) em detrimento do sítio octaédrico (3), uma vez que nesses sítios os momentos magnéticos do  $Fe^{3+}$  são antiparalelos, resultando assim em um momento magnético por célula unitária de  $40 \mu_B$ . A distância entre estes sítios é de  $3,46 \text{ \AA}$ , os vizinhos mais próximos são íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos com distância de  $3,79 \text{ \AA}$ , e a distância entre os sítios octaédricos é de  $5,37 \text{ \AA}$  [70]. A interação de super troca diminui rapidamente com o aumento da distância entre os íons magnéticos, porque a configuração eletrônica nos íons de  $Fe^{3+}$  e  $O^{2-}$  são bem localizadas. Assim, o controle da composição e da homogeneidade do material é um aspecto essencial na produção tanto do YIG como de outras granadas, pois a estequiometria e a microestrutura determinam fortemente suas propriedades magnéticas [33]. Uma destas propriedades é a magnetização de saturação, que pode ser modificada através do processo de dopagem e vem sendo constantemente estudada para melhor utilização do material [33, 71].

Na figura 6 vemos um exemplo de como a diferença nos processos de obtenção de nanopartículas pode influenciar as características estruturais, e conseqüentemente,

magnéticas de nanopartículas de YIG. No referido trabalho [71], nanopartículas de

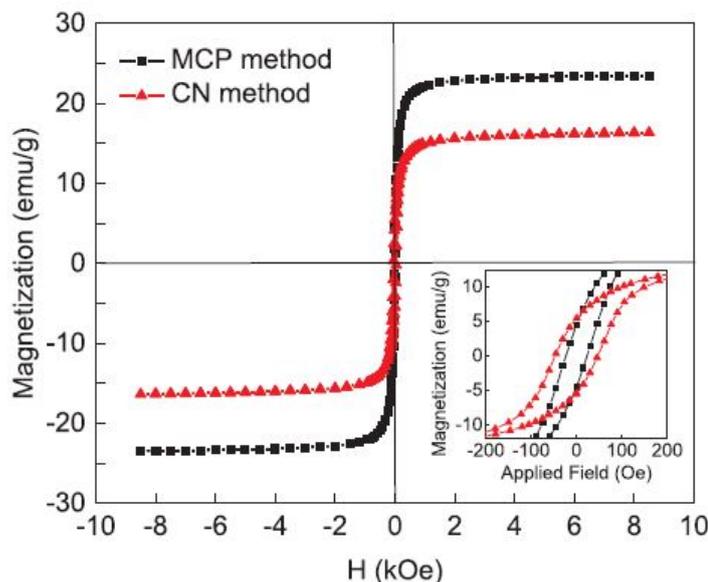


Figura 6 – Curvas de histerese para nanopartículas de YIG preparadas pelos métodos CN e MCP. Fonte: Figura obtida da referência [71].

YIG foram obtidas pelos métodos de co-precipitação (MCP) e citrato-nitrato (CN) e resultaram em um tamanho médio dos cristais de 23 nm e 17 nm, e uma magnetização de saturação de 16,43 e 23,23 emu/g, respectivamente. No método CN, nitrato de Ferro e de Ítrio são postos para dissolver em água de-ionizada, logo ácido cítrico é adicionado para controlar o pH. Dessa forma é obtido um gel que é tratado termicamente. No MCP os nitratos são dissolvidos em dimetilformamida, seguidamente é adicionado um agente complexante e a solução é agitada. Há a precipitação de um hidróxido que misturado com ácido cítrico e água, leva a outra precipitação que é tratada termicamente, sendo assim obtidas as nanopartículas de YIG [71]. Análises por HRTEM mostraram que as partículas obtidas pelo método CN são aglomeradas, e aquelas obtidas pelo método MCP estão em agrupamentos separados, o que pode ter grande influência em suas magnetizações.

Uma alternativa utilizada para ajustar o YIG em suas aplicações é a dopagem. Dependendo do dopante utilizado, íons  $Fe^{3+}$  ou  $Y^{3+}$  são substituídos causando mudanças estruturais, e conseqüentemente mudanças nas propriedades magnéticas [34, 72–76]. Quando a dopagem é feita utilizando-se metais de transição divalentes, íons desses materiais costumam substituir uma parcela de íons de ferro no YIG, e também há o surgimento de vacâncias de oxigênio, que podem contribuir com o magnetismo do composto.

Leal *et. al.* [34] estudaram as propriedades estruturais e magnéticas do composto

$Y_3(Fe_{1-y}Cu_y)_5O_{12}$  \*\*, YIG dopado com cobre. Foram utilizadas amostras com  $y = 0$ ,  $0,01$ ,  $0,03$  e  $0,05$  e encontrados os valores para tamanho do cristalito e magnetização de saturação  $M_S$ , reportados na Tabela 2. O tamanho médio das partículas mostrou tendência de aumento de 60 a 81 nm com a dopagem, tendo uma leve queda a 77 nm para 5% de cobre. Já a magnetização apresenta leves variações, oscilando entre 24,04 emu/g e 29,49 emu/g.

Amostras	$y = 0$	$y = 0,01$	$y = 0,03$	$y = 0,05$
Tamanho de cristalito ( nm )	60	70	81	77
Magnetização de Saturação (emu/g)	24,04	29,49	26,05	26,36

Tabela 2 – Tabela com dados referentes ao tamanho dos cristais e seus respectivos valores para a magnetização de saturação. Fonte: Dados obtidos da referência [34]

Na Figura 7 vemos as curvas de histerese do trabalho de Leal *et. al.* [34], para as amostras estudadas, estas curvas foram ajustadas através do uso da lei de "approach" para obter a magnetização de saturação de cada composto.

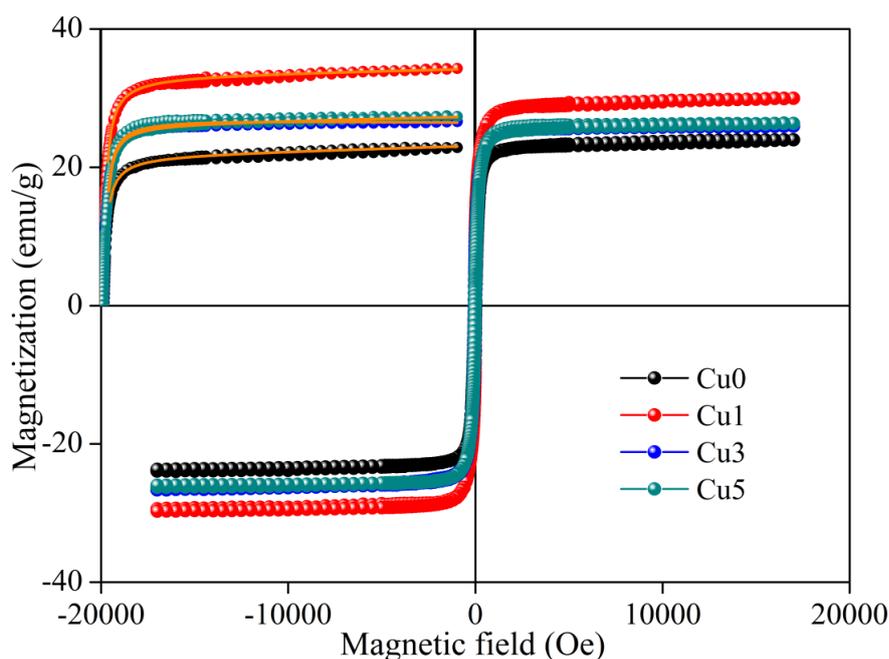


Figura 7 – Curvas de histerese para amostras de YIG dopadas com cobre. O quadrante esquerdo superior mostra os ajustes com a lei de Approach. Fonte: Figura obtida da referência [34]

Ao aumentar a dopagem, íons  $Cu^{2+}$  substituíram íons  $Fe^{3+}$  nos sítios octaédricos, ocasionando um aumento no tamanho das partículas com o aumento na concentração de dopante. Nesse trabalho é reportada a presença de uma fase paramagnética, possivelmente devido a momentos na superfície da partículas, constituída por momentos que

\*\* O  $y$  na fórmula indica a porcentagem de cobre adicionada

não interagem por exchange de forma eficiente, ocasionado pela desordem estrutural local.

Estes dois trabalhos exemplificam como mudanças na estrutura de nanopartículas podem influenciar suas propriedades magnéticas. Assim como as curvas de histerese, as curvas de magnetização de saturação versus temperatura também podem sofrer mudanças com a dopagem do YIG [20, 77].

Essas variáveis estruturais são adequadas para avaliar a proposta de Cojocarú 2.28, onde diferentes condições de contorno são levadas em consideração e os efeitos de tamanho e forma têm um papel relevante. Algumas causas dessas mudanças e os efeitos que podem ocorrer ainda serão discutidos no decorrer do texto.

### 3 METODOLOGIA E RESULTADOS PRELIMINARES

Como mencionado na introdução, nosso trabalho consiste no estudo dos efeitos da dopagem nas propriedades magnéticas de nanopartículas, avaliando a proposta de Cojocarú 2.28. Para isso, utilizamos amostras de nanopartículas de YIG dopado com Zinco. As amostras foram obtidas e previamente estudadas por Peña-Garcia *et.al* [78]. A seguir, iremos apresentar as principais características estruturais e magnéticas previamente estudadas.

#### 3.1 Caracterização de amostras de YIG dopadas com Zinco.

As nanopartículas de  $Y_5(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$  foram sintetizadas por Peña-Garcia [78], através do método sol-gel e obteve-se fase única a 1173K. Neste trabalho utilizamos as siglas YIG, Zn1, Zn3 e Zn5 para citar as amostras com  $x = 0,00$ ,  $x = 0,010$ ,  $x = 0,030$  e  $x = 0,050$ , respectivamente. Todas as amostras foram caracterizadas utilizando difração de raios-X com radiação  $Cu - K_\alpha$  com  $\lambda = 1,540\text{\AA}$ , onde foram percebidas características de reflexão do YIG cúbico, confirmadas pelo código de referência COD-96-100-8629 [78].

As amostras de YIG dopadas com Zinco apresentaram uma estrutura de fase única, e um tamanho médio de cristalito entre 40 e 78nm, apresentando um aumento deste valor para a amostra Zn1 com relação à Zn0, e uma posterior diminuição com o aumento da concentração, conforme Tabela 3. Estes valores são de extrema importância para nossa avaliação da proposta de Cojocarú, uma vez que, como foi visto anteriormente, esta proposta leva em consideração efeitos de tamanho e formato das nanopartículas.

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

Tabela 3 – Parâmetro de rede e tamanho de cristalito, para as amostras de nanopartículas de YIG dopado com Zinco, obtidas e caracterizadas por Peña-Garcia *et.al* [78].

Também vemos na Tabela 3 a variação do parâmetro de rede  $\S$  ( $a$ ) com aumento da concentração do dopante. Esta tendência foi interpretada como sinal da substituição de íons  $Fe^{3+}$  por íons  $Zn^{2+}$ , cujos raios iônicos são  $0,61\text{\AA}$  e  $0,74\text{\AA}$  respectivamente.

$\S$  Os parâmetros de rede de todas amostras foram calculados utilizando o método de refinamento de Rietveld.

Estes valores devem causar uma ligeira expansão do cristal com dopagem, segundo a lei de Vegard [79], que estabelece que a variação no parâmetro de rede obedece uma relação linear com o raio iônico. Esta mudança no parâmetro de rede indica uma variação nos valores da constante de troca efetiva  $J$  entre momentos magnéticos para cada amostra, pois a interação de troca entre íons magnéticos é diretamente influenciada pela distância interatômica e pelas deformações da rede cristalina.

A presença de íons  $Zn^{2+}$  foi confirmada por espectroscopia de energia dispersiva realizada em todas as amostras. A diminuição do tamanho das partículas com o aumento da dopagem também foi atribuída à tensão interna induzida na estrutura cristalina, impedindo o crescimento dos cristalitos, causando assim desordem atômica no composto. Este ponto também é de grande relevância para uma análise baseada na proposta de Cojocarú 2.28. A morfologia das amostras foi estudada através de imagens de MEV<sup>†</sup>, apresentadas na Figura 8.

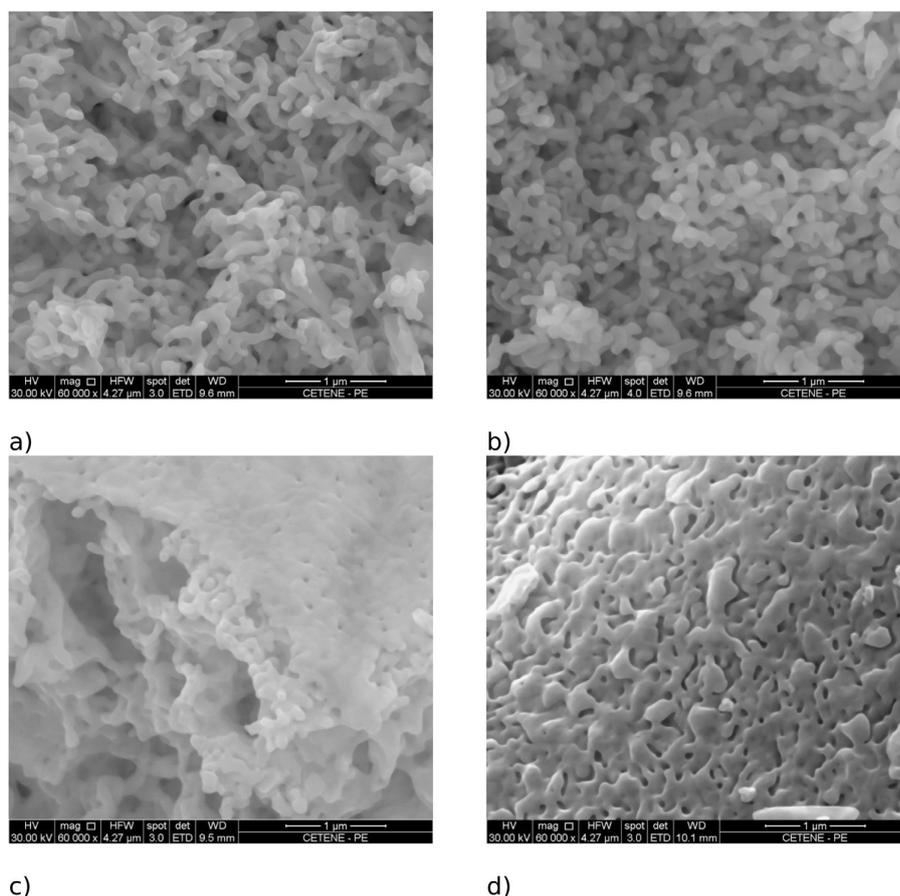


Figura 8 – Imagens de microscopia de varredura das amostras de nanopartículas de YIG a) puro e dopado com zinco a b) 1% c) 3% e d) 5%. Fonte: Figura obtida da referência [78].

É possível verificar nas micrografias, nanopartículas em formato de bastão com

<sup>†</sup> Microscopia Eletrônica de Varredura.

as extremidades arredondadas para a amostra de YIG puro. Para a amostra dopada com 1% de Zinco, vemos as nanopartículas com o mesmo formato porém menores na direção de maior comprimento. Vemos um aglomerado de nanopartículas para as amostras dopadas com 3% e 5% de Zinco, mas ainda é possível constatar o formato de bastão com comprimento bem menor que as em 1%. Na amostra dopada com 5% vemos nanopartículas achatadas. Esta mudança no formato das nanopartículas é de grande valia para nossa avaliação da proposta de Cojocarú 2.28, uma vez que além de mudanças no tamanho poderemos verificar também como a proposta se comporta com esta mudança no formato das nanopartículas

As curvas de magnetização em função do campo magnético externo para todas as amostras foram obtidas através de magnetometria de amostra vibrante, com um valor máximo de campo de  $5kOe$ . As medidas foram realizadas em uma faixa de temperatura de  $50K$  a  $300K$ , com intervalos de  $20K$  entre cada medida. Devido a uma fase paramagnética, há uma maior dificuldade atingir a saturação nessas amostras, sendo assim difícil encontrar o valor da magnetização de saturação diretamente. Foi necessário então o uso da lei de Approach [1, 40, 80], para obtenção dos valores de magnetização de saturação ( $M_S$ ) em cada valor de temperatura e em cada amostra.

A lei de Approach é utilizada para estimar valores de magnetização acima do campo coercitivo quando não é possível atingir um campo de saturação por meio da aplicação de um campo externo, por limitações técnicas. Esta aproximação é descrita na equação 3.1, onde  $A$  e  $B$  estão relacionados ao micro estresse e à anisotropia cristalina, respectivamente. O termo  $\chi H$  está relacionado ao aumento da magnetização induzido pelo campo externo  $H$ , sendo  $\chi$  a susceptibilidade adicional devido a momentos não acoplados ferromagneticamente e efeitos de desordem.

$$M = M_S \left( 1 - \frac{A}{H} - \frac{B}{H^2} \right) + \chi H \quad (3.1)$$

Os valores da magnetização de saturação, foram obtidos a partir dos ajustes das curvas de histerese para as amostras dentro da faixa de temperatura em que as medidas foram realizadas, sendo então possível o estudo da variação da magnetização de saturação com a temperatura, como será visto mais adiante. As curvas de histerese de todas as amostras apresentaram um comportamento característico de um material ferrimagnético mole, por seu laço estreito. Na Figura 9, podemos comparar o ciclo de histerese em  $300K$  para todas as amostras e ver as mudanças na magnetização de saturação para as diferentes concentrações de dopante.

Os valores de magnetização de saturação e campo coercitivo em temperatura ambiente ( $300K$ ), estão apresentados na Tabela 4, para cada uma das amostras. É observado um aumento da magnetização de saturação com a dopagem, e uma posterior

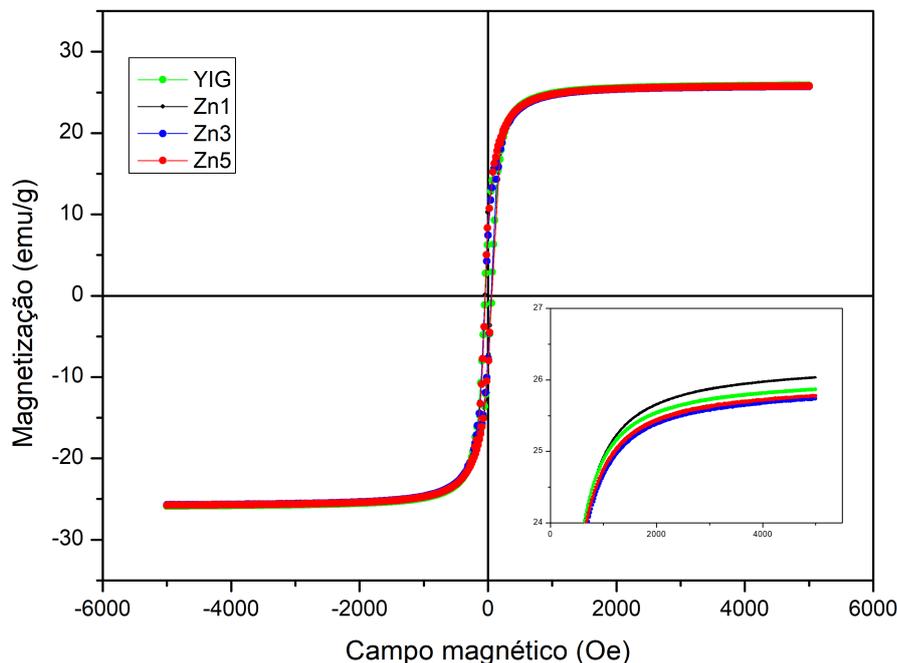


Figura 9 – Curvas de histerese a 300K para as amostras de YIG dopadas com Zinco. No quadrante inferior direito vemos o comportamento das curvas em campos próximos ao de saturação. Fonte: Figura adaptada da referência [78].

diminuição para concentração mais elevada de Zn.

Amostra	Magnetização de Saturação (emu/g)	Campo Coercitivo (Oe)
YIG	26,51	88,5
Zn1	26,97	86,0
Zn3	25,87	39,5
Zn5	25,81	65,0

Tabela 4 – Valores para a magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras de nanopartículas de YIG dopadas com Zinco a 300K. Fonte: Tabela produzida pelo autor.

O aumento na magnetização de saturação para as amostras com Zinco foi associado ao aumento de íons do dopante nos sítios octaédrico e tetraédrico, causando um enfraquecimento na interação de troca média. A posterior diminuição na magnetização de saturação com aumento da dopagem foi associada ao aumento de íons não magnéticos no cristal. O enfraquecimento na interação de troca média decorre devido a uma desordem estrutural, uma vez que o raio iônico do Zinco  $Zn^{2+}$ , é maior que o do  $Fe^{3+}$ . A diminuição da magnetização de saturação com aumento na concentração de Zinco

foi associada ao enfraquecimento do acoplamento entre sub-redes, devido aumento da distância entre elas, que é visto através do aumento no parâmetro de rede [81].

Os valores de magnetização de saturação em outras temperaturas, menores que 300K, serão vistos com maior atenção no próximo capítulo, no qual os resultados aqui apresentados serão utilizados para a avaliação do uso da proposta de Cojocarú 2.28.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos através da nossa análise sobre a proposta de Cojocarú 2.28, para ajustar os dados da magnetização de saturação em granada de ítrio e ferro dopada com zinco, obtidos através da lei de "approach". O objetivo deste trabalho é fazer uma correlação entre as constantes do ajuste da proposta de Cojocarú 2.28 e as características estruturais obtidas por difração de raios-X e microscopia.

### 4.1 Magnetização de saturação e temperatura em YIG dopado com Zn

Como mencionado anteriormente, utilizando a lei de Approach da equação 3.1, foram obtidos os valores de magnetização de saturação para todas amostras de YIG dopadas com Zn. Esses ajustes foram realizados em diferentes valores de temperatura entre 50K e 300K. Assim, para cada amostra obtivemos valores de magnetização de saturação para diferentes temperaturas, apresentados nos gráficos da Figura 10.

Como podemos verificar dessa figura, para a temperatura próxima da ambiente (300K) os valores de  $M_S$  são muito próximos a 26 emu/g. Valores parecidos foram encontrados em nanopartículas de YIG dopado com Cobalto em 300K [82], no qual  $M_S$  variou em torno de 25 emu/g. No referido trabalho o método sol-gel foi utilizado para obtenção de nanopartículas, e o material utilizado tem semelhanças estruturais com o estudado nesta dissertação. É possível notar ainda nas curvas da Figura 10, um perfil idêntico em todas as concentrações de Zn, tendo um máximo em 70K e uma posterior diminuição da magnetização de saturação para temperaturas cada vez menores. Tal iminuição não era esperada se interpretada com as teorias de Bloch [13] e Dyson [15], por isso voltamos nossa análise para efeitos estruturais das nanopartículas que compõem o material. No comportamento das curvas de  $M_S$  nota-se que, com o aumento da temperatura, as curvas passam a ficar mais próximas e se cruzam na faixa de temperatura entre 225K e 275K. Este comportamento pode ser indicativo de que a desordem estrutural nas partículas causa mudanças na influência dos efeitos térmicos em  $M_S$ .

A magnetização de saturação em 50K para estas amostras mostrou um comportamento diferente para a magnetização de saturação em 300K, sofrendo um aumento desde a amostra de YIG puro até a amostra dopada com 3%, e um queda dessa grandeza na amostra com 5%. Apesar do bom ajuste dos pontos experimentais à proposta 2.28, é

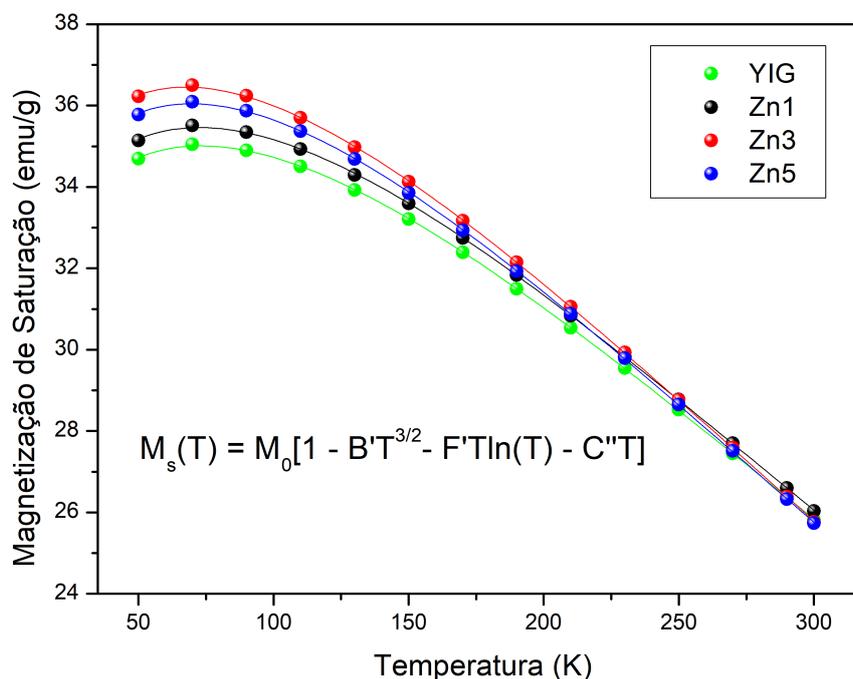


Figura 10 – Curvas de magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras de YIG dopado com zinco para 0, 1, 3 e 5% de Zn. As linhas sólidas correspondem aos ajustes e os pontos correspondem aos valores obtidos por meio da lei de approach. Fonte: O autor.

importante observar os dados que podem ser obtidos por outros trabalhos, neste caso os valores de  $M_0$ . R.D Sanchez *et.al.* [83] encontraram valores entre 33 emu/g e 38 emu/g para partículas de YIG entre 45 nm e 440 nm. S.Hosseinzadeh *et.al.* encontraram o valor de 26,26 emu/g para nanopartículas de YIG de 17 nm [71]. Estes resultados mostram então que obtivemos uma boa estimativa dos valores de  $M_0$  através da proposta de Cojocarú 4.1, uma vez que nossas nanopartículas têm tamanhos entre 40 nm e 78 nm, e valores de magnetização de saturação em zero absoluto entre 28,60 emu/g e 29,99 emu/g.

M.A. Musa *et.al.* [84] sintetizaram, através do método sol-gel, nanopartículas de YIG dopadas com alumínio em concentrações de 4% a 44%, ocorrendo uma grande variação na magnetização de saturação em 300K; de 20,71 emu/g para o YIG puro a 1,32 emu/g para a amostra dopada com 36% de alumínio. Acima dessa concentração, o material passa a apresentar um comportamento paramagnético. O tamanho das partículas variou entre 28,58 nm e 28,62 nm. Tanto o tamanho quanto os valores de magnetização de saturação, foram bem menores que os obtidos em nossas amostras. Por se tratar de um íon não magnético, era esperada a diminuição da magnetização de saturação com a substituição de  $Fe^{3+}$  por  $Al^{3+}$ . Este resultado nos permite supor

que em maiores concentrações às utilizadas em nosso trabalho, haverá uma diminuição progressiva na magnetização de saturação com o aumento na concentração de zinco, e que seguramente esta relacionada à distribuição de cátions e mudanças substanciais da constante efetiva de troca  $J$ .

Para estudar  $M_S \times T$ , os dados obtidos das curvas experimentais foram ajustados através da proposta de Cojocarú 2.28 (representada pela linha contínua na Figura 10):

$$M_S(T) = M_0 \left[ 1 - B'T^{\frac{3}{2}} - F'T \ln T - C''T \right]. \quad (4.1)$$

Note que na Figura 10 não há maiores diferenças entre as curvas experimentais e as curvas de ajuste, devido ao bom ajuste encontrado com a proposta de Cojocarú. A partir dos dados experimentais entre 50K e 300K e usando os ajustes, pudemos obter alguns parâmetros importantes, entre eles a magnetização de saturação em zero absoluto,  $M_0$ . Além disso, foram obtidas as constantes  $B'$ ,  $F'$  e  $C''$ , que iremos utilizar para uma análise em função da microestrutura apresentada no capítulo 3.

Antes de prosseguir, é importante fazer uma quantificação da qualidade dos ajustes, que foi medida através do coeficiente de determinação  $R^2$ , que representa o quão distante está cada ponto experimental da curva de ajuste [85]. Este coeficiente é calculado através da equação:

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

Em 4.2,  $O_i$  representa o valor do  $i$ -ésimo ponto experimental,  $E_i$  é o valor esperado pelo ajuste para o ponto experimental  $i$ ,  $\bar{O}$  é a média dos valores experimentais e  $n$  é o número de pontos experimentais. Desta maneira  $R^2$  deve variar entre  $0 \leq R^2 \leq 1$ , e um bom ajuste nos retorna um valor próximo a 1, considerado perfeito, pois neste caso todos os pontos estariam dispostos perfeitamente sobre a curva. Os ajustes que apresentamos na Figura 10 devolvem valores de  $R^2 = 0,99996$  para YIG,  $0,99994$  para Zn1,  $0,99995$  para Zn3 e  $0,99995$  para Zn5, sendo assim considerados bons ajustes. O fato de termos encontrado uma grande concordância nesses ajustes é animador, pois outros trabalhos sobre materiais semelhantes foram analisados com outras propostas e não foi encontrado um ajuste de boa qualidade [18]. No referido trabalho, ajustes de dados experimentais com a proposta de Kobler 2.26, devolveram grandes discrepâncias dando a entender que a mencionada proposta não tem em conta aspectos relevantes do magnetismo deste tipo de composto. Como mencionamos anteriormente, o composto de YIG dopado com Zn preparado nas condições mencionadas no capítulo 3 devolvem nanopartículas de formato alongado e com indicativo de desordem atômica, por ser substituído o  $Fe^{3+}$  pelo  $Zn^{2+}$ .

Na Tabela 5, são apresentados os valores dos coeficientes  $M_0$ ,  $B'$ ,  $F'$  e  $C''$ , obtidos dos ajustes da proposta de Cojocarú 2.28. O módulo das constantes de ajuste  $B'$  e  $F'$  sofreram um aumento progressivo com a dopagem. Já a constante  $C''$  sofreu um aumento com a dopagem até 3% e uma queda em 5%. Os valores dessas constantes serão analisados graficamente mais adiante.

Amostra	$M_0(\text{emu/g})$	$B'(10^{-4})$	$F'$	$C''$
YIG	28,6046	-3,4302	0,00453	-0,01956
Zn1	28,8689	-3,5951	0,00468	-0,02011
Zn3	29,9944	-3,6753	0,00469	-0,01995
Zn5	29,3450	-3,8346	0,00488	-0,02079

Tabela 5 – Valores dos coeficientes ajustados aos dados experimentais de nanopartículas de YIG dopado com Zn. Fonte: O autor.

Em alguns trabalhos descritos na literatura, vemos os ajustes de propostas para  $M(T)$  se ajustando em regiões específicas de temperatura. No trabalho de Irvin H. [86], encontra-se boa correspondência da magnetização de saturação com a temperatura quando ajustada à proposta de Dyson 2.25. Os testes foram feitos para para esferas de YIG monocristalinas para temperaturas entre 4 e 50K, obtendo-se termos  $T^{\frac{3}{2}}$  e  $T^{\frac{5}{2}}$ . Peña-Garcia *et.al* [18] encontram um bom ajuste para a primeira proposta de Cojocarú 2.27 apenas em temperaturas acima de 100K. Nesse trabalho foram estudadas nanopartículas de YIG dopadas com Zinco, Níquel e Cobalto, e foram obtidos valores de  $R^2$  entre 0,9899 e 0,9947 para temperaturas entre 100K e 300K. Já em temperaturas baixas, ocorre uma grande discrepância com a proposta. Nesses trabalhos e em outros encontrados na literatura, que fazem uso de propostas para o ajuste de dados de magnetização de saturação e temperatura, é comum ver que não há uma análise profunda dos termos encontrados por esses ajustes, nem é feita a correlação entre os valores encontrados e a microestrutura do material. A exemplo disso, os trabalhos de Peña-Garcia *et.al* [57] e Zareef *et.al.* encontram bons ajustes para nanopartículas de YIG e Ferrita de Cobalto, respectivamente, porém não há a discussão a respeito das implicações da microestrutura das amostras estudadas com os valores de ajuste obtidos, e de acordo com o modelo por trás da proposta utilizada pelos autores.

Os trabalhos prévios de Peña-Garcia *et.al.* [18] mostram uma queda da magnetização de saturação abaixo de 70K e que impossibilita uma boa qualidade dos ajustes. Isso chamou muita atenção em nosso laboratório e foi o motivo pela procura de uma proposta que levasse em conta aspectos mais realísticos das amostras estudadas. Neste trabalho conseguimos, com a proposta de Cojocarú 4.1 para  $M(T)$ , obter um bom ajuste em toda a faixa de temperatura estudada. Com esta boa correspondência podemos então concluir que os efeitos da desordem estrutural causados pela dopagem, formato e o

volume das partículas, foram bem capturados pelas constantes da expressão proposta por Cojocarú 4.1. Cabe lembrar que as constantes  $B'$ ,  $F'$  e  $C''$  refletem diferentes condições de contorno, dessa maneira englobam melhor que as demais propostas discutidas, os efeitos de superfície em nanopartículas. De acordo com Peña-Garcia *et.al.* [78], de acordo com análises estruturais, as amostras aqui estudadas apresentam desordem estrutural. Nos cabe verificar as propriedades físicas que os valores obtidos pelos ajustes da proposta de Cojocarú carregam, e se correspondem às mudanças microestruturais destas nanopartículas.

A variação das constantes de ajuste da proposta de Cojocarú 4.1 obtidas para nossas amostras, pode ser melhor visualizada na Figura 11. Nessa figura, vemos os valores de cada constante do ajuste em função do tamanho médio de cristalito para cada uma das amostras. Note que cada ponto nos gráficos corresponde a uma amostra, assim temos o ponto 0 correspondendo à amostra de YIG puro, o ponto 1 correspondendo à amostra dopada com 1% de Zn, o ponto 3 correspondendo à amostra dopada com 3% de Zn e por fim, o ponto 5 que corresponde à amostra dopada com 5% de zinco.

A princípio era esperado que a substituição de  $Fe^{3+}$  por  $Zn^{2+}$  causasse uma diminuição na magnetização com aumento da dopagem, uma vez que estamos substituindo um íon magnético por um não magnético, porém isto não ocorreu de forma direta. Em 0K há o aumento da magnetização de saturação com aumento da dopagem, diferente do que ocorre em 300K. O aumento da magnetização de saturação com a dopagem pode ser visto como uma preferência dos íons de zinco por um dos sítios, tetraédrico ou octaédrico. Como vimos no capítulo 2, a magnetização do YIG no 0K é o resultado pela diferença na quantidade de íons  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos e octaédricos, sendo maior a quantidade de posições tetraédricas. Levando isso em consideração, a respeito do comportamento de  $M_0$ , podemos considerar que há uma preferência pelos sítios octaédricos (uma vez que a rede destes sítios já possui um momento magnético efetivo menor que a rede tetraédrica devido à menor quantidade de  $Fe^{3+}$ ), aumentando assim a diferença de íons  $Fe^{3+}$  entre os sítios e aumentando a magnetização de saturação até a dopagem com 3% de zinco. A posterior diminuição na magnetização de saturação pode então ser associada a uma redistribuição dos íons  $Zn^{2+}$  entre os sítios octaédrico e tetraédrico na amostra com 5% de zinco.

A Figura 11a, mostra uma correlação entre  $M_0$  obtida no ajuste e o tamanho de cristalito. Podemos observar no gráfico, que o aumento da dopagem condiciona ao aumento de  $M_0$  para a amostra dopada em 1%, assim como o tamanho médio de cristalito. Para a amostra dopada em 3% ocorre uma diminuição brusca no tamanho de cristalito e ainda assim o aumento de  $M_0$ . Essa diminuição no cristal é associada a tensões na estrutura, como reportado por Peña-Garcia *et.al.* [78]. Para a amostra dopada em 5% vemos uma diminuição em  $M_0$  e no tamanho de cristalito, provavelmente pela

redistribuição de Zn em sítios tetraédricos e octaédricos. Esta análise de  $M_0$  é sempre importante pois para temperaturas maiores (300K) não vimos diferença significativa entre os valores de  $M_S$  e há até uma inversão dos valores com a concentração. Por isso o valor de  $M_0$  se torna importante para valorar o sítio preferencial ocupado pelo dopante. Esse valor de  $M_0$  obtido pelo ajuste da proposta de Cojocarú, é importante para estudar outras características. Sendo assim, mesmo que existam variações de  $M_0$  com o tamanho médio de cristalito, de acordo com o gráfico da Figura 11a não há indicativos de que exista uma relação entre estas duas grandezas.

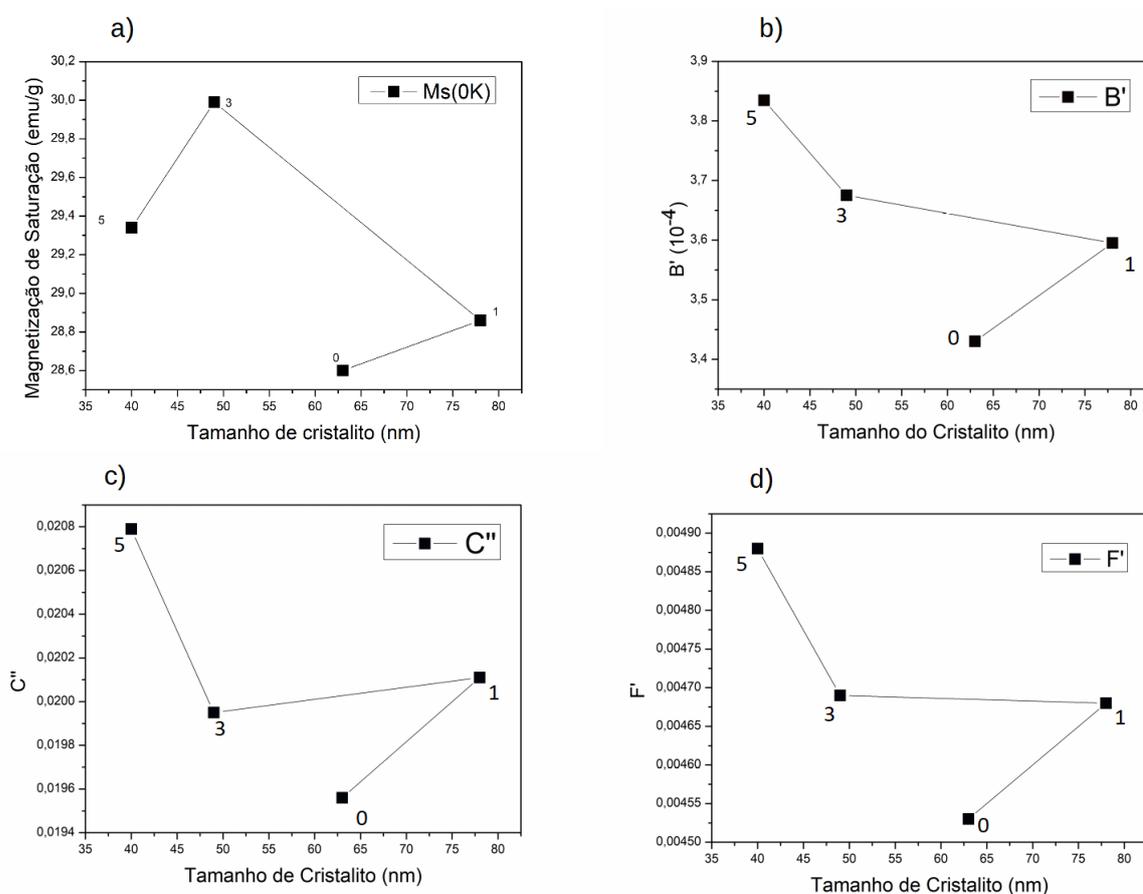


Figura 11 – Valores dos coeficientes obtidos através dos ajustes feitos com a proposta Cojocarú 2.28 para nossas amostras de YIG dopado com Zinco em função do tamanho de cristalito. Cada ponto nesses gráficos representam uma amostra e os índices indicam a porcentagem de zinco na amostra em questão. Fonte: O autor.

A Figura 11b, mostra os valores de  $B'$  obtidos do ajuste em função do tamanho do cristalito de cada amostra. O aumento da dopagem, como pode ser verificado, levou a um aumento progressivo de  $B'$ , enquanto que o tamanho do cristalito diminuiu, de forma geral, com aumento da dopagem de 1% a 5%. A constante  $B$  na proposta de Cojocarú, é relacionada ao número de spin do material e à constante de troca efetiva  $J$ . Com a inserção de Zn na rede cristalina do YIG, era esperada uma mudança nestes valores,

uma vez que a desordem estrutural imposta pela presença dos íons de Zn, pode ser um fator determinante na diminuição de  $J$  do composto na medida que a percentagem de Zn aumenta. Na literatura podemos encontrar valores de  $B$  com ordem de grandeza semelhante ao que encontramos aqui [71, 83]. O aumento do valor de  $B'$  com a dopagem pode estar relacionado com uma diminuição do valor de  $J$ . Como vimos na proposta de Cojocarú,  $B' = \zeta(3/2)S^{-5/2}(4\pi J)^{-3/2}$  onde  $\zeta(3/2)$  é a função Zeta de Riemann avaliada em  $\frac{3}{2}$ . Sendo assim uma diminuição de  $J$  condiciona um enfraquecimento da interação entre as sub-redes do YIG. Este enfraquecimento é corroborado também pelo aumento no parâmetro de rede com aumento da concentração do zinco, como vimos na Tabela 3, essa análise será apresentada mais adiante. Concluindo, os valores de  $B'$  não mostram uma dependência direta com o tamanho médio dos cristais e sim com a concentração de dopante.

Antes de comentar a respeito das demais constantes, vale lembrar a grande mudança no formato das nanopartículas com o aumento da dopagem, mostrado na Figura 12 para a amostra de YIG puro, e a de YIG dopado com 5% de zinco. Nas referidas figuras, vemos as nanopartículas de YIG com formato de bastões, e as nanopartículas dopadas com zinco em 5% são achatadas.

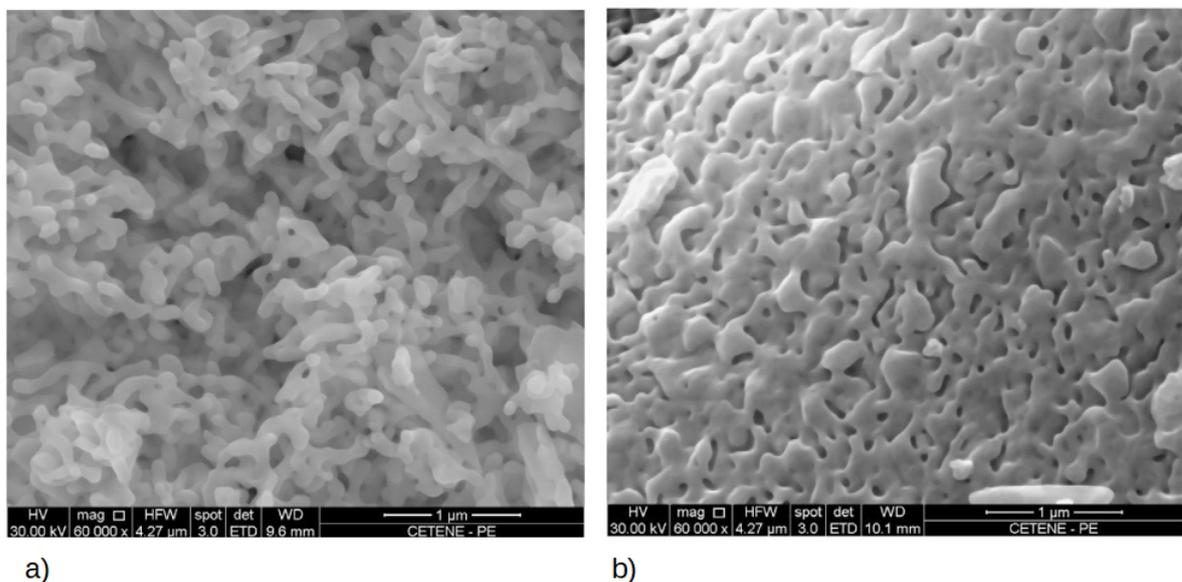


Figura 12 – Imagens de MEV para as amostras de a) YIG puro e b) YIG dopado com 5% de zinco.

A Figura 11c, mostra os valores de  $C''$  obtidos do ajuste, relacionados com o tamanho de cristalito, obtido da difração de raios-X. Vemos que há um aumento no valor dessa constante com a dopagem, porém ocorre uma queda para a amostra dopada em 3% de zinco. A constante  $C$  é linearmente proporcional ao inverso do volume dos cristais, como vimos na descrição da proposta de Cojocarú 2.28. Cabe salientar que  $C$  é a

constante relatada no artigo original, e  $C''$  depende de outros fatores, como mostraremos mais adiante. De acordo com o gráfico, a variação nesta constante demonstra um aumento com a concentração de dopante, por outro lado, há um aumento no volume das partículas da amostra Zn3 em relação às de Zn1 e um posterior diminuição em Zn5. Com isso a constante obtida do ajuste não segue uma relação monotônica com o volume das partículas. A forma com que esta variação no volume ocorre, não está refletida no tamanho médio das partículas. Isto pode ocorrer devido às mudanças nos formatos ou à aproximação utilizada para obtenção da proposta de Cojocarú 2.28. Na referida proposta, o volume é definido como número total de átomos, visto que utiliza o espaçamento entre eles como unidade de comprimento. O tamanho médio de cristalito determinado pelo DRX é uma dimensão linear e não reflete o formato das partículas, sendo assim, pode existir um fator de correção, ou é preciso fazer uma complementação com técnica diferente para determinar a correspondência entre as constantes de ajuste e o volume das partículas do composto. Nas imagens de microscopia, Figura 8, vimos que o formato muda muito de uma amostra para outra, e que mesmo assim as variações de tamanho médio não são tão grandes, de acordo com os valores mostrados na Tabela 3.

O formato das partículas está contido no parâmetro  $F$  da proposta de Cojocarú. A Figura 11d mostra os valores de  $F'$  obtidos do ajuste em comparação com o tamanho de cristalito de todas as amostras. A relação entre  $F$  e  $F'$  será apresentada em breve mas veremos que é de acordo com a constante de troca  $J$ . Vemos neste gráfico um aumento no valor dessa constante com aumento da dopagem, de maneira que para as amostras dopadas há também uma diminuição no tamanho médios de cristalito. A influência do formato das partículas é bem representada pela constante  $F$  que tem proporcionalidade demonstrada na equação 4.3. Mesmo havendo variações na constante de troca do composto na medida que mudamos a concentração do dopante, os valores de  $F'$  obtidos representam bem as amostras, se observarmos as imagens de microscopia. Na Figura 8 podemos observar partículas em formato de bastão pa o YIG puro e dopado até 3%, e partículas achatadas na amostra dopada com 5%. Contudo, as partículas das amostras YIG, Zn1 e Zn3 revelam uma diminuição nesses "bastões". Esta boa correspondência pode ser melhor vista se considerarmos três cilindros: um deles comprido representando as partículas em Zn1, um segundo menos comprido representando a amostra Zn3, e um terceiro mais achatado representando a amostra Zn5. Colocando valores na equação 4.3, referentes à média do tamanho das partículas em cada direção do eixo cartesiano na expressão, veremos um aumento nesta constante. Para melhor visualização do aumento de  $F'$  com a mudança no formato das partículas, podemos ver como se dá esse aumento considerando cilindros na Figura 13.

$$F \sim \frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z} \quad (4.3)$$

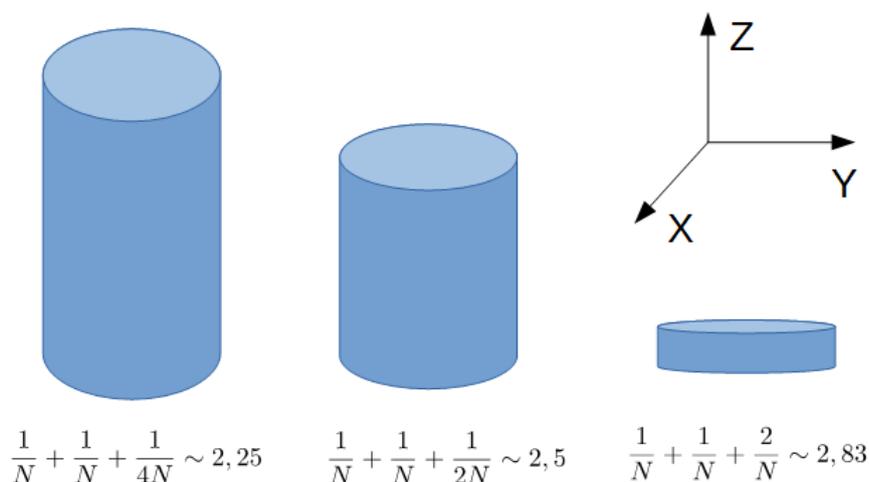


Figura 13 – Exemplo de como pode ocorrer a variação do parâmetro  $F$  com a mudança no formato das partículas. Fonte: Figura criada pelo autor.

É importante notar que este exemplo não contempla as mudanças no volume das partículas encontradas através da variação constante  $C$ , assim devemos considerar que há parâmetros geométricos ainda não considerados. Entre estes parâmetros, as condições de contorno mencionadas durante a exposição da teoria, são difíceis de ser incluídas durante estas análises.

Na Figura 14, são mostrados os gráficos dos parâmetros  $M_0$ ,  $B'$ ,  $C''$  e  $F'$ , obtidos através dos ajustes. Nos gráficos se faz uma análise em função do parâmetro de rede do cristal de YIG para cada valor de dopagem com zinco.

Na Figura 14a vemos como  $M_0$  se comporta com o parâmetro de rede. Vemos que  $M_0$  acompanha a variação do parâmetro de rede, mas de uma maneira não linear. Este resultado é diferente para amostra com 5%, pois como mencionado anteriormente, pode haver acomodação de ocupação dos íons de Zn para altas percentagens de dopante. Poderíamos esperar que nenhuma relação exista entre o parâmetro de rede e  $M_0$ , pois como mencionamos antes, apenas a soma vetorial dos momentos das duas redes magnéticas definem o tamanho desta grandeza. Por outro lado há influência da energia térmica, que gera flutuações nestas redes e que quanto menor seja a dopagem, maiores serão os efeitos desta interação. Na Figura 14b está representado o comportamento da constante  $B'$  com o parâmetro de rede. Vemos um crescimento bastante linear de  $B'$  com o parâmetro de rede até a amostra com 3% de zinco. Mesmo com a diminuição desse parâmetro de rede,  $B'$  aumenta seu valor na amostra com 5% de zinco. Com isso  $B'$  sempre aumenta com a dopagem, independentemente do tamanho médio do cristal e do parâmetro de rede do cristal, ou seja, a dependência de  $B'$  é apenas com a porcentagem de Zn. Na Figura 14c encontra-se o comportamento da constante  $C''$

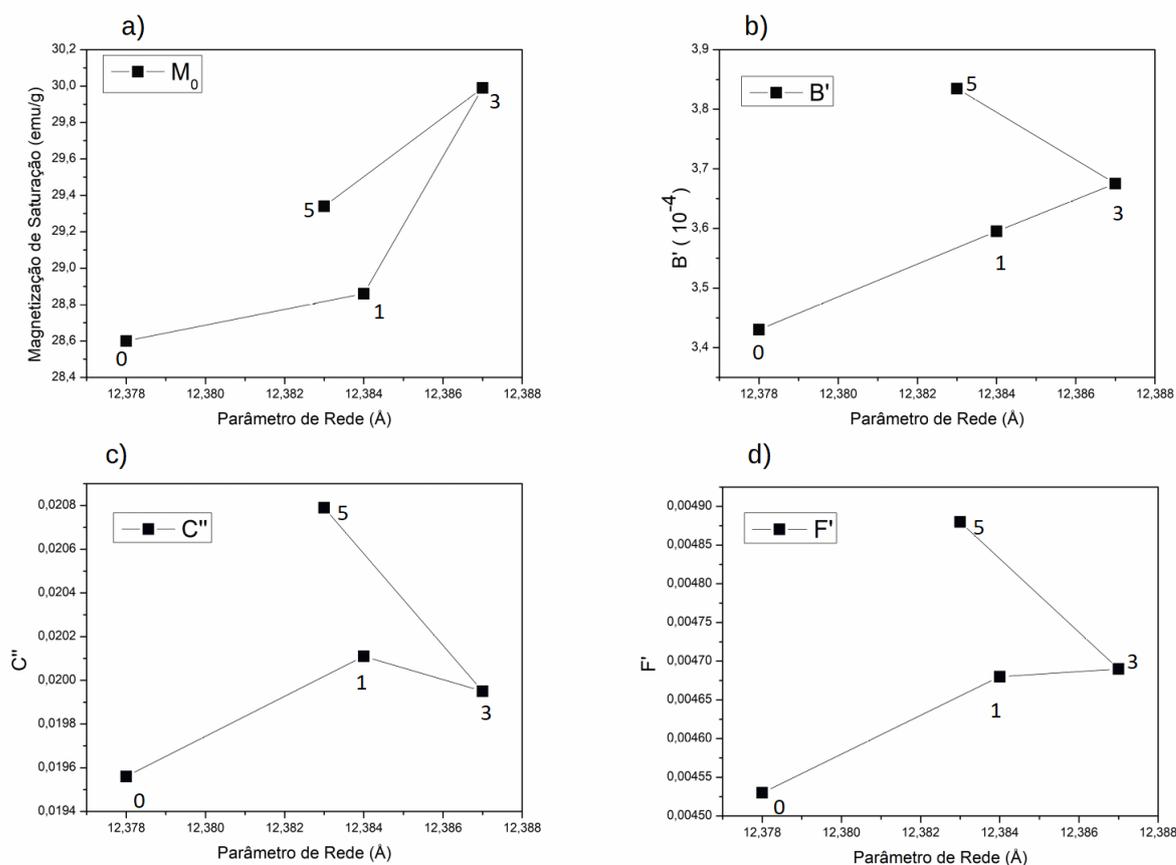


Figura 14 – Valores dos coeficientes obtidos através dos ajustes feitos com a proposta Cojocarú 2.28 para nossas amostras de YIG dopado com Zinco em função do Parâmetro de rede. Fonte: O autor.

com o parâmetro de rede. É observado o aumento dessa constante com o parâmetro de rede com o aumento da concentração de dopante. Para a amostra com 1% de zinco  $C''$  cresce se comparada ao seu valor em YIG puro. Para 3% ocorre uma queda pequena, e logo para 5% ocorre uma grande variação no valor desta constante. Estas oscilações são difíceis de correlacionar com forma e volume dos cristais, e também com o valor de  $J$ . Na Figura 14d vemos um aumento na constante  $F'$  com o parâmetro de rede até a 3% de Zn e um aumento mesmo com a diminuição do parâmetro de rede para a amostra dopada com 5% de zinco. Como mencionado antes  $F'$  aumenta com a porcentagem de Zn. Uma análise como esta não ajudaria muito a entender ou avaliar se a proposta de Cojocarú é exitosa para ser aplicada no composto aqui estudado, por isso se faz necessário fazer observações adicionais.

Em trabalhos teóricos, é muito comum utilizar a temperatura em unidades de  $J$  num  $T'$  que representa uma temperatura de referência; por exemplo a temperatura de Curie  $T_C$ . Porém, experimentalmente esse uso pode se tornar difícil e inconclusivo, uma vez que o valor de  $J$  e  $T'$  pode variar de acordo com as características estruturais dos materiais. Valores de  $J$  podem ser encontrados para muitos materiais "bulk". No

entanto, é conhecido que muda consideravelmente na escala nanométrica, como é o caso do material estudado no presente trabalho. Especificamente em nosso trabalho não podemos usar o valor de  $J$  do YIG puro, já que estamos trabalhando com compostos de diferentes concentrações de Zn.

Trabalhos utilizando a proposta de Cojocarú 2.28, vem utilizando unidades de temperatura [20, 57], assim como fizemos também nesta dissertação. Este uso poderia nos trazer problemas de unidades de medida, pois como visto na expressão proposta 2.28 temos um termo logarítmico com o argumento adimensional, já que na referida proposta Cojocarú utiliza a temperatura normalizada a  $J$  do material "bulk". Como pode-se observar, durante nossa discussão utilizamos  $B'$ ,  $F'$  e  $C''$  ao invés de  $B$ ,  $F$  e  $C$ . Esta denominação foi feita intencionalmente pois em caso de colocar a temperatura em Kelvin, como no nosso caso foi usada, teríamos problemas no argumento da função logarítmica. Porém, como visto, o uso de uma grandeza dimensional não interferiu no bom ajuste da proposta. Se reorganizarmos a expressão proposta por Cojocarú de um modo a utilizar uma temperatura de referência,  $T'$ , veremos que a expressão final (usada para os ajustes deste trabalho) terá a mesma forma da expressão inicial (proposta por Cojocarú), apenas as constantes do ajuste que mudam se comparadas à proposta original. As equações 4.5 a 4.8 mostram a relação entre a equação ajustada aos dados experimentais e a proposta 2.28.

$$1 - \frac{M_S(T)}{M(0)} = BT^{\frac{3}{2}} + FT \ln(T) + CT = \quad (4.4)$$

$$= B \left( \frac{T}{T'} \right)^{\frac{3}{2}} + F \frac{T}{T'} \ln \left( \frac{T}{T'} \right) + C \frac{T}{T'} = \quad (4.5)$$

$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) - F'T \ln(T') + C'T = \quad (4.6)$$

$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) + [C' - F' \ln(T')]T = \quad (4.7)$$

$$= B'T^{\frac{3}{2}} + F'T \ln(T) + C''T \quad (4.8)$$

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

A equação  $B' = \zeta(3/2)S^{-5/2}(4\pi J)^{-3/2}$ , expressa a forma explícita do coeficiente  $B'$  e que nos permite de forma direta obter o valor de  $J$  ou de  $S$ , a depender de como seja feita a análise. Supondo que o spin predominante  $S$  não mude durante a dopagem, já que as concentrações de Zn são baixas, podemos determinar os valores de  $J$  para cada

amostra e verificar a dependência com a concentração de Zinco. A curva da Figura 15 apresenta esta dependência. Os valores de  $J$  encontrados foram 1,35K, 1,31K, 1,29K e 1,25K para as amostras de YIG, Zn1, Zn3 e Zn5, respectivamente.

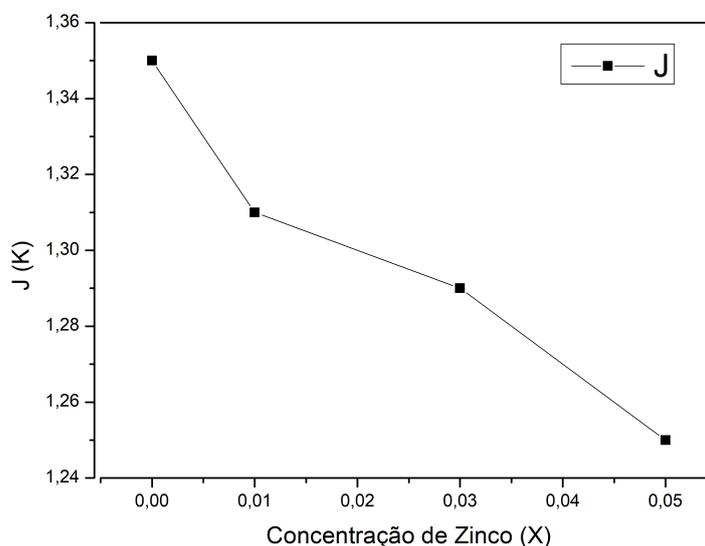


Figura 15 – Dependência da constante de troca efetiva  $J$  em função da concentração de Zinco para todas as amostras. Fonte: O autor.

Nossos resultados estão próximos aos valores teóricos de  $J$  para filmes de YIG obtidos por A.Kreisel *et.al.* [87] e I.S. Tupitsyn *et.al.* [88], nos quais encontram 1,29K e 1,37K, respectivamente. Como esperado pela análise dos coeficientes dos nossos ajustes pela proposta de Cojocarú 4.1, observa-se uma diminuição de  $J$  com o aumento do parâmetro de rede e da dopagem até 3% de Zn. Este resultado está de acordo com a teoria, tendo em vista que o acoplamento ferrimagnético decai com o aumento da distância entre sub-redes. O valor de  $J$  para a amostra dopada com 5% de Zn indica que outros fatores, não levados em consideração, passam a influenciar o acoplamento ferrimagnético de maneira a se sobrepor aos efeitos da distância interatômica.

O coeficiente  $C$  da proposta de Cojocarú 2.28 é inversamente proporcional ao volume dos cristais,  $V$ . Uma aproximação grosseira seria considerar que  $V$  é proporcional a  $D^3$ , sendo  $D$  o tamanho médio de cristalito obtido por DRX em cada amostra. De acordo com as últimas equações (4.5 a 4.8),  $C''$  não é dependente apenas do volume das partículas, o que justifica o comportamento que obtivemos nos gráficos das Figuras 11c e 14c. Na Figura 16a vemos o comportamento da constante  $C''$  em função de  $\frac{1}{D^3}$ , que como esperado, não depende do volume dos cristais. Nesse caso o valor de  $J$  foi obtido a partir dos valores de  $B'$ . Para investigar o comportamento da constante  $C'$ , foi feito um novo ajuste, utilizando a temperatura normalizada com os valores de  $J$  obtidos das análises anteriores. Para essa constante nossos resultados mostram que não há dependência

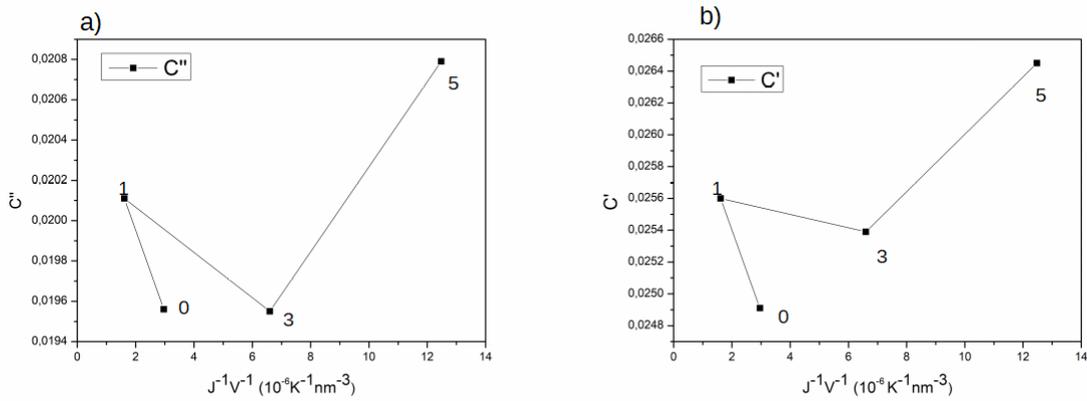


Figura 16 – Valores das constantes  $C''$  e  $C'$  em função do inverso de  $J$  e do volume dos cristais, considerando-os cúbicos com tamanhos de cristalito definidos por DRX ( $\frac{1}{JD^3}$ ). a)  $C'' \times \frac{1}{JD^3}$  b)  $C' \times \frac{1}{JD^3}$ . Fonte: O autor.

muito clara de  $C'$  com o volume dos cristais para nossas amostras, pois se assim fosse, o gráfico da Figura 16b deveria apresentar uma reta. Esses resultados mostram que para nossas amostras, a dependência  $C'$  é governada não apenas por variáveis  $J$  e  $V$ , mas por fatores não levados em consideração na proposta 2.28. É muito provável que as condições de contorno mudem de uma amostra para outra. Como vemos nas imagens de microscopia as partículas alongadas de 1% de Zn, são mais soltas que as partículas achatadas de 5% de Zn.

O coeficiente  $F'$  da proposta de Cojocarú é dependente do formato dos cristais e é proporcional ao inverso de  $J$ . Dando continuidade a aproximação que fizemos para o volume do cristal (de todos os lados iguais), mas agora substituindo o tamanho de cristalito na expressão 4.3 multiplicada por  $\frac{1}{J}$ , obtém-se  $\frac{3}{JD}$ . Com isso, fizemos um gráfico de  $F'$  em função dessa grandeza para todas as amostras no intuito de verificar a influência que os valores de  $J$  trazem sobre essa constante. O resultado é apresentado na Figura 17. A forma deste gráfico é uma reflexão no eixo  $y$  do gráfico de  $F'$  em função do tamanho de cristalito apresentado na Figura 11d, a menos de uma constante. Esse comportamento indica que a contribuição do formato dos cristais se sobressai à contribuição dada pela mudança em  $J$ .

Sendo assim, é importante adicionar um fator de forma nesta análise. Para isso, consideramos novamente a aproximação das partículas como cilindros. Considerando que esses cilindros possuam altura  $a$ , e diâmetro  $2b$ , definimos o parâmetro  $\epsilon = \frac{b}{a}$ , para quantificar a diferença entre altura e raio do cristal. Sabemos da teoria da proposta de Cojocarú que  $F'$  é proporcional ao inverso de  $J$  e à soma do inverso dos lados do cristal, como na equação 4.3. Prosseguindo dessa maneira temos a seguinte relação entre  $F'$  e

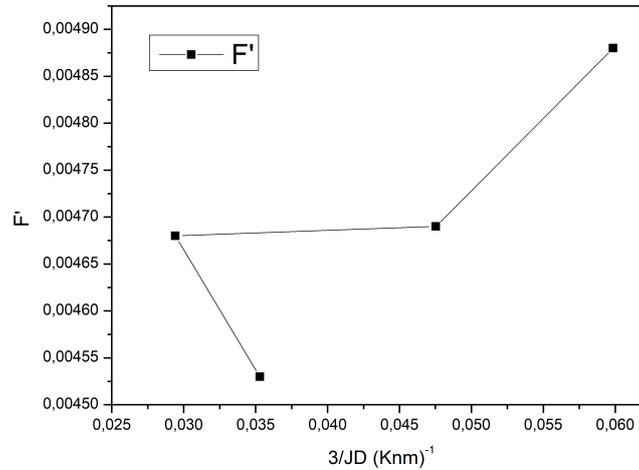


Figura 17 – Valores da constante  $F'$  em função de  $\frac{3}{JD}$ . Na qual  $J$  é a constante de troca efetiva, e  $D$  o tamanho de cristalito. Fonte: O autor.

os parâmetros descritos por essa aproximação:

$$F' \sim \frac{1}{J} \left( \frac{1}{a} + \frac{2}{b} \right) = \frac{1}{Ja} \left( \frac{\epsilon + 2}{\epsilon} \right). \quad (4.9)$$

Considerando os valores do exemplo da Figura 13, temos os valores de  $\epsilon = 1/6$  para o YIG puro,  $1/4$  para Zn1,  $1/2$  para Zn3 e  $2$  para Zn5. Considerando ainda que a altura dos cilindros corresponde ao tamanho médio dos cristalitos,  $D$ , construímos o gráfico  $F' \times \frac{1}{JD} \left( \frac{\epsilon+2}{\epsilon} \right)$ , Figura 18. Notemos que se a equação 4.9 fosse exata teríamos uma reta. Devemos então considerar que há ainda fatores não levados em consideração que não

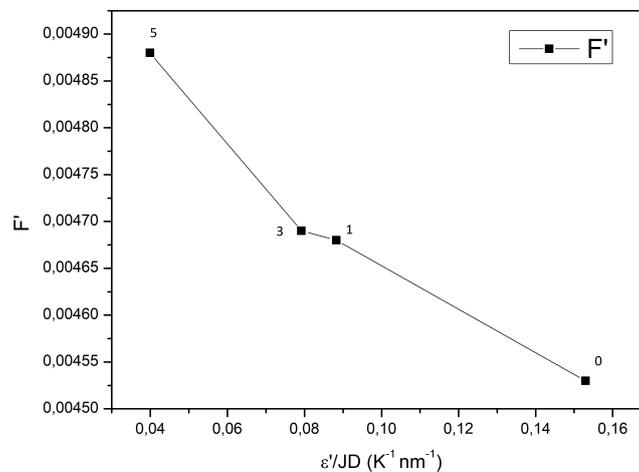


Figura 18 – Dependência de  $F'$  com  $\frac{1}{JD} \left( \frac{\epsilon+2}{\epsilon} \right)$ , no qual  $\epsilon' = \left( \frac{\epsilon+2}{\epsilon} \right)$ . Fonte: O autor.

são capturados através de nossa análise microestrutural. Contudo, podemos ainda

assim concluir que a constante  $F'$  está em bom acordo com as mudanças estruturais das partículas de nossas amostras.

Feitas essas considerações podemos finalizar nossa análise da proposta de Cojocar 2.28, da qual obtivemos uma boa correspondência com o formato das nossas partículas, demonstrada através o comportamento da constante  $F'$ . Além disso, o resultado dos valores de  $J$ , obtidos através da constante  $B'$  refletiram bem os valores reportados na literatura. A constante  $C$  demonstrou variar com parâmetros não considerados nesta dissertação para nossas amostras.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nesta dissertação foi obtido um bom ajuste utilizando a proposta de Cojocarú. Os valores para a magnetização de saturação em  $0K$  obtidos através dos ajustes foram coerentes com os encontrados na literatura. Os valores da constante  $B'$ , revelaram um enfraquecimento do acoplamento ferrimagnético com aumento da dopagem, já que  $J$  está diretamente relacionado com este parâmetro.  $F'$  demonstrou uma boa correspondência com a forma das nanopartículas. Já a constante  $C''$  demonstrou uma variação com o volume das nanopartículas que não pode ser comprovada facilmente, as flutuações nesta constante podem estar relacionadas à metodologia utilizada. Calculamos ainda os valores da constante de troca efetiva  $J$  para cada amostra, e verificamos a diminuição desta com o aumento da concentração de zinco.

A proposta de Cojocarú se mostrou uma boa ferramenta para o estudo de nanopartículas magnéticas, especialmente dopadas, uma vez que conseguiu capturar bem as mudanças ocorridas devido à desordem atômica causada com a dopagem, em toda a gama de temperatura estudada. Uma informação que não conseguimos retirar foi o tipo de condição de contorno predominante nas partículas, devido à complexidade do material.

Para melhor aproveitamento desta proposta sugerimos ser necessário seu uso em outras famílias de amostras com partículas menos aglomeradas, para uma compreensão melhor do comportamentos de suas constantes. Em trabalhos futuros será preciso utilizar medidas em temperaturas mais baixas, que em nosso trabalho não foram realizadas por falta de condições experimentais.

## REFERÊNCIAS

- [1] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to magnetic materials* (John Wiley & Sons, 2011).
- [2] S. M. Rezende, *Materiais e dispositivos eletrônicos* (Editora Livraria da Física, 2004).
- [3] R. C. P. Carvalho *et al.*, (2016).
- [4] K. H. J. Buschow, *Handbook of magnetic materials* (Elsevier, 2003).
- [5] J. Coey, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**, 2107 (2001).
- [6] H. Szymczak, in *Encyclopedia of Condensed Matter Physics*, edited by F. Bassani, G. L. Liedl, and P. Wyder (Elsevier, Oxford, 2005) pp. 204 – 211.
- [7] Q. Lu, D. Wang, H. Li, H. Zhang, Y. Li, and M. Yue, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **510**, 166883 (2020).
- [8] J. Li, X. Tang, H. Sepehri-Amin, T. Sasaki, T. Ohkubo, and K. Hono, *Acta Materialia* **187**, 66 (2020).
- [9] A. R. Biedermann, D. Bilardello, M. Jackson, L. Tauxe, and J. M. Feinberg, *Earth and Planetary Science Letters* **512**, 111 (2019).
- [10] T. Zhang, B. Zhang, H. Wang, Y. He, C. Xu, X. Wang, W. Zhang, Z. Zhang, and C. Jiang, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **466**, 38 (2018).
- [11] Y. Wang, Z. Xue, X. Zheng, D. Lu, S. Li, and X. Li, *Minerals Engineering* **139**, 105866 (2019).
- [12] V. Nikolić, M. Milovančević, L. Dimitrov, P. Tomov, A. Dimov, and K. B. Spasov, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **527**, 121170 (2019).
- [13] F. Bloch, *Zeitschrift für Physik* **61**, 206 (1930).
- [14] Z. Raheem, *Kittel, Charles - Introduction To Solid State Physics 8Th Ed* (2019).
- [15] F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **102**, 1230 (1956).
- [16] S. Cojocaru, *Philosophical Magazine* **91**, 4053 (2011).
- [17] Y. Gao, Z. Wang, J. Pei, and H. Zhang, *Journal of Alloys and Compounds* **774**, 1233 (2019).

- [18] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, F. [de Souza], L. Gonçalves, and E. Padrón-Hernández, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures* **103**, 354 (2018).
- [19] F. R. d. S. QUIRINO, *Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn, Ni e Co*, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco (2019).
- [20] M. Z. Khan], K. Nadeem, F. Zeb, H. Abbas, B. Ali, and I. Letofsky-Papst, *Solid State Sciences* **103**, 106186 (2020).
- [21] F. Zeb, A. Qureshi, K. Nadeem, M. Mumtaz, and H. Krenn, *Journal of Non-Crystalline Solids* **435**, 69 (2016).
- [22] T. Prakash, G. V. Williams, J. Kennedy, and S. Rubanov, *Journal of Alloys and Compounds* **667**, 255 (2016).
- [23] J. T. Holguín-Momaca, R. M. G. Pérez], A. Reyes-Rojas, F. Espinosa-Magaña, R. L. Antón], and S. F. Olive-Méndez, *Intermetallics* **104**, 90 (2019).
- [24] P. Couture, G. Williams, J. Kennedy, J. Leveneur, P. Murmu, S. Chong, and S. Rubanov, *Journal of Alloys and Compounds* **695**, 3061 (2017).
- [25] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, D. Oliveira, A. Franco, and E. Padrón Hernández, *Ceramics International* **46** (2019), 10.1016/j.ceramint.2019.11.038.
- [26] M. Albino, E. Fantechi, C. Innocenti, A. López-Ortega, V. Bonanni, G. Campo, F. Pineider, M. Gurioli, P. Arosio, T. Orlando, G. Bertoni, C. De Julián Fernández, and C. Sangregorio, *The Journal of Physical Chemistry C* (2019), 10.1021/acs.jpcc.8b10998.
- [27] T. Prakash, G. Williams, J. Kennedy, and S. Rubanov, *Journal of Alloys and Compounds* **667** (2016), 10.1016/j.jallcom.2016.01.172.
- [28] F. Bertaut and F. Forrat, *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences* **242**, 382 (1956).
- [29] L. Jin, K. Jia, Y. He, G. Wang, Z. Zhong, and H. Zhang, *Applied Surface Science* **483**, 947 (2019).
- [30] H. Widatallah, S. Al-Harathi, A. Gismelseed, A. Al Rawas, S. Stewart, M. Elzain, I. Al-Omari, and A. Yousif, "A structural and mössbauer study of  $\gamma\text{-Fe}_5\text{O}_{12}$  nanoparticles prepared with high energy ball milling and subsequent sintering," (2009) pp. 259–264.
- [31] A. Serga, A. Chumak, and B. Hillebrands, *Journal of Physics D: Applied Physics* **43**, 264002 (2010).

- [32] A. Prabhakar and D. D. Stancil, *Spin waves: Theory and applications*, Vol. 5 (Springer, 2009).
- [33] K. Sadhana, S. R. Murthy], and K. Praveena, *Materials Science in Semiconductor Processing* **34**, 305 (2015).
- [34] L. Leal, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, A. Rodrigues, F. Santos, and R. Peña-Garcia, *Materials Letters* **236**, 547 (2019).
- [35] A. Ikesue, Y. Aung, R. Yasuhara, and Y. Iwamoto, *Journal of the European Ceramic Society* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2020.05.062>.
- [36] D. Fiorani, *Surface effects in magnetic nanoparticles* (Springer Science & Business Media, 2005).
- [37] S. Cojocar, A. Naddeo, and R. Citro, *EPL (Europhysics Letters)* **106**, 17001 (2014).
- [38] N. Majlis, *The Quantum Theory of Magnetism* (2000).
- [39] R. White, *Quantum Theory of Magnetism: Magnetic Properties of Materials*, Springer Series in Solid-State Sciences (Springer, 2007).
- [40] A. Aharoni *et al.*, *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*, Vol. 109 (Clarendon Press, 2000).
- [41] R. Skomski *et al.*, *Simple models of magnetism* (Oxford University Press on Demand, 2008).
- [42] T. Holstein and H. Primakoff, *Phys. Rev.* **58**, 1098 (1940).
- [43] X. Zhang, W. Li, M. Irfan, S. Parajuli, J. Wei, Z. Yan, X. Wang, N. Ahmad, J. Feng, G. Yu, and X. Han, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **482**, 358 (2019).
- [44] K. Bouziane, A. Yousif, H. Widatallah, and J. Amighian, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 2330 (2008).
- [45] G. Xiao and C. Chien, *Journal of applied physics* **61**, 3308 (1987).
- [46] A. C. Gossard, V. Jaccarino, and J. P. Remeika, *Phys. Rev. Lett.* **7**, 122 (1961).
- [47] U. Köbler, A. Hoser, and D. Hupfeld, *Physica B: Condensed Matter* **328**, 276 (2003).
- [48] U. Köbler, A. Hoser, J.-U. Hoffmann, and C. Thomas, *Solid State Communications* **137**, 301 (2006).
- [49] U. Köbler, A. Hoser, and C. Thomas, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 1202 (2009).

- [50] P. V. Hendriksen, S. Linderöth, and P.-A. Lindgård, *Phys. Rev. B* **48**, 7259 (1993).
- [51] S. Cojocaru, *Romanian Reports in Physics* **64**, 1207 (2012).
- [52] R. Aquino, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, E. Dubois, and R. Perzynski, *Phys. Rev. B* **72**, 184435 (2005).
- [53] S. Cojocaru, *International Journal of Modern Physics B* **20**, 593 (2006).
- [54] S. Cojocaru, *Int. J. Mod. Phys. B* **20**, 593 (2007).
- [55] F. W. J. Olver, D. W. Lozier, R. F. Boisvert, and C. W. Clark, *The NIST Handbook of Mathematical Functions* (Cambridge Univ. Press, 2010).
- [56] P. V. Hendriksen, S. Linderöth, and P. A. Lindgard, *Journal of Physics: Condensed Matter* **5**, 5675 (1993).
- [57] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, D. Oliveira, A. Franco, and E. Padrón-Hernández, *Ceramics International* **46**, 5871 (2020).
- [58] V. Cherepanov, I. Kolokolov, and V. L'vov, *Physics Reports* **229**, 81 (1993).
- [59] W. f. f. Wan ali, M. Othman, M. Ain, N. Abdullah, and Z. Ahmad, *Journal of the European Ceramic Society* **33**, 1317–1324 (2013).
- [60] E. Mallmann, S. Sombra, J. Góes, and P. Fechine, *Solid State Phenomena* **202**, 65 (2013).
- [61] M. C, S. T. P], R. Ade, S. A, S. Prasad, and N. Venkataramani, *Ceramics International* **45**, 4316 (2019).
- [62] X. Luo, W. Gong, H. Tao, P. Li, Y. Fu, and H. Zhou, *Ceramics International* **46**, 6462 (2020).
- [63] T. Boudiar, B. Payet-Gervy, M.-F. Blanc-Mignon, J.-J. Rousseau, M. L. Berre], and H. Joisten, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **284**, 77 (2004).
- [64] S. Demokritov, B. Hillebrands, and A. Slavin, *Physics Reports* **348**, 441 (2001).
- [65] C. Du, H. Wang, P. C. Hammel, and F. Yang, *Journal of Applied Physics* **117**, 172603 (2015), <https://doi.org/10.1063/1.4913813> .
- [66] M. Gilleo and S. Geller, *Journal of Applied Physics* **29**, 380 (1958).
- [67] M. Gilleo and S. Geller, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **10**, 187 (1959).
- [68] Y. Sun and M. Wu, in *Recent Advances in Magnetic Insulators – From Spintronics to Microwave Applications*, *Solid State Physics*, Vol. 64, edited by M. Wu and A. Hoffmann (Academic Press, 2013) pp. 157 – 191.

- [69] R. R. P. GARCIA, *Propriedades magnéticas e estruturais do composto Y3 (Fe<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>) 5O12*, Master's thesis, Universidade Federal de Pernambuco (2017).
- [70] E. P. Wohlfarth, *Handbook of magnetic materials*, Vol. 2 (Elsevier, 1986).
- [71] S. Hosseinzadeh, M. Behboudnia, L. Jamilpanah, M. Sheikhi, E. Mohajerani, K. Tian, A. Tiwari, P. Elahi, and S. Mohseni, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **476**, 355 (2019).
- [72] L. Leal, R. Milani, D. Oliveira, Y. Guerra, E. Padrón-Hernández, A. Franco, B. C. Viana, F. Santos, and R. Peña-Garcia, *Ceramics International* (2020), <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.04.165>.
- [73] E. Baños-López, C. Cortés-Escobedo, F. S.-D. Jesús], A. Barba-Pingarrón, and A. Bolarín-Miró, *Journal of Alloys and Compounds* **730**, 127 (2018).
- [74] S. Chakrabarty, A. Sinha, A. Dutta, and M. Pal, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **468**, 215 (2018).
- [75] P. Kumar, V. Chauhan, A. G. Joshi, and P. C. Pandey, *Optik* **216**, 164839 (2020).
- [76] F. Zhang, F.-G. Zhang, S.-Q. Liu, J. Meng, H.-L. Miao, and W. Jiang, *Chinese Journal of Physics* **66**, 390 (2020).
- [77] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, D. Oliveira, A. Franco, and E. Padrón-Hernández, *Ceramics International* **46**, 5871 (2020).
- [78] R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, G. Duarte, L. A. P. Gonçalves, and E. Padrón-Hernández, *Materials Research Express* **4**, 016103 (2017).
- [79] J. Smit and H. Wijn, *Eindhoven, The Netherlands* **278** (1959).
- [80] H. Zhang, D. Zeng, and Z. Liu, *Journal of magnetism and magnetic materials* **322**, 2375 (2010).
- [81] R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, and E. Padrón-Hernández, *physica status solidi (a)* **213**, 2485 (2016), <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/pssa.201533078> .
- [82] R. Peña-Garcia, Y. Guerra, D. M. Buitrago, L. Leal, F. Santos, and E. Padrón-Hernández, *Ceramics International* **44**, 11314 (2018).
- [83] R. Sánchez, J. Rivas, P. Vaqueiro, M. López-Quintela, and D. Caeiro, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **247**, 92 (2002).
- [84] M. A. Musa, R. S. Azis, N. H. Osman, J. Hassan, and T. Zangina, *Results in Physics* **7**, 1135 (2017).

- 
- [85] J. Taylor and S. Taylor, *Introduction To Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*, ASMSU/Spartans.4.Spartans Textbook (University Science Books, 1997).
- [86] I. H. Solt, *Journal of Applied Physics* **33**, 1189 (1962), <https://doi.org/10.1063/1.1728651> .
- [87] A. Kreisel, F. Sauli, L. Bartosch, and P. Kopietz, *The European Physical Journal B* **71**, 59 (2009).
- [88] I. Tupitsyn, P. Stamp, and A. Burin, *Physical review letters* **100**, 257202 (2008).