



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

Filipe Rogerio de Souza Quirino

**Dependência dos parâmetros magnéticos e
estruturais com a temperatura para o
composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$**

Recife
2024

Filipe Rogerio de Souza Quirino

**Dependência dos parâmetros magnéticos e
estruturais com a temperatura para o composto**



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

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

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Coorientador: Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Recife

2024

.Catalogação de Publicação na Fonte. UFPE - Biblioteca Central

Quirino, Filipe Rogerio de Souza.

Dependência dos parâmetros magnéticos e estruturais com a temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ / Filipe Rogerio de Souza Quirino. - Recife, 2024.

103 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.

Orientação: Eduardo Padrón Hernández.

Coorientação: Ramón Raudel Peña Garcia.

Inclui referências e anexo.

1. Parâmetro de rede; 2. Granada de ítrio e ferro; 3. Relaxação ferromagnética; 4. Magnetização de saturação; 5. Ressonância ferromagnética. I. Hernández, Eduardo Padrón. II. Peña Garcia, Ramón Raudel. III. Título.

UFPE-Biblioteca Central

FILIFE ROGERIO DE SOUZA QUIRINO

**DEPENDÊNCIA DOS PARÂMETROS MAGNÉTICOS E ESTRUTURAIS COM A
TEMPERATURA PARA O COMPOSTO $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$**

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

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Data de aprovação: 29/11/2024.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

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

Prof. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Examinador Externo
Universidade Federal do Piauí

Prof. Dr. Francisco Eroni Paz dos Santos
Examinador Externo
Universidade Federal do Piauí

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

AGRADECIMENTOS

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

Agradeço também ao Professor Dr. Ramón Raudel que junto ao professor Eduardo, direcionou todo o trabalho. Aos companheiros de laboratório que contribuíram diretamente com esse trabalho: Lauretan, Lilian, Adriana, Dyego, Samuel, Elias, Fred, Jean, Johanny e Pedro.

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

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

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

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

RESUMO

O presente trabalho foi dividido em duas partes. Na primeira parte foi produzido e caracterizado o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$. Além disso foi investigada a influência da temperatura de preparação deste composto. As amostras foram produzidas a partir do método sol gel e com diferentes temperaturas de preparação: 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Para a síntese das nanopartículas foram utilizados materiais à base de nitratos e água destilada como solvente. Para a realização dos estudos foram utilizadas técnicas de caracterização estrutural, morfológica e magnética. Inicialmente todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As amostras tratadas nas temperaturas de 800 °C, 850 °C, 900 °C apresentaram uma única fase cristalográfica, correspondente à granada de ítrio e ferro. As amostras tratadas nas temperaturas 1000 °C e 1100 °C apresentaram uma fase secundária, correspondente a perovskita. O tamanho médio dos cristalitos aumentou consideravelmente com a temperatura de preparação, já o parâmetro de rede sofreu pouca variação. A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para determinar a morfologia dos grãos, mostrando formatos aglomerados e alongados. A espectroscopia Raman confirmou o resultado indicado pela Difractometria por Raios-X, dos 25 modos vibracionais previstos teoricamente para a granada de ítrio e ferro, 12 foram identificados através do espectro obtido. Da mesma forma, a análise por Espectroscopia de fotoelétrons que indicou picos típicos de ítrio, ferro e lantânio. As curvas de histerese indicam valores de campo coercitivo e magnetização de saturação típicos a valores conhecidos para amostras semelhantes. As medidas de ressonância ferromagnética indicaram um alto amortecimento para essas amostras em comparação com a granada de ítrio e ferro pura. Na segunda parte deste trabalho foi estudado o comportamento dos parâmetros magnéticos e estruturais em função da temperatura de medição, isto é, a temperatura à qual a amostra é submetida durante as medições. Para investigar o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura foram realizadas medidas de difração de raios X variando a temperatura entre 100 K e 300 K, com um passo de 20 K. Então, foi encontrado um crescimento linear para parâmetro de rede com a temperatura em todas as amostras. Também foi verificado que, quanto maior a temperatura de preparação da amostra, maior foi a variação do parâmetro de rede, ou seja, esse parâmetro se mostrou mais sensível em amostras tratadas a temperaturas mais altas. Foram realizadas medições de curvas de histerese variando a temperatura entre 100 K e 300 K. Essas curvas foram ajustadas utilizando a lei de Approach, o que resultou em um valor de magnetização de saturação para cada temperatura de medida. A dependência da magnetização de saturação em função da temperatura foi ajustada pela lei de Bloch estendida e pela proposta de *Cojocarú*, relatadas na literatura para materiais semelhantes. Da mesma forma foram realizadas medidas de ressonância ferromagnética variando a temperatura até 300 K. Cada curva foi ajustada por uma função teórica para obter o valor da largura de linha em cada temperatura específica. Assim,

foi estudado o comportamento da largura de linha FMR em função da temperatura. Em todas as amostras foi observado-se um decaimento na largura de linha com o aumento da temperatura até 300 K. Esse comportamento é relatado na literatura para esse tipo de amostra, entretanto não é apresentado como absoluto.

Palavras-chave: Parâmetro de rede. Granada de ítrio e ferro. Relaxação ferromagnética. Magnetização de saturação. Temperatura. Ressonância ferromagnética.

ABSTRACT

The present work was divided into two parts. In the first part, the compound $Y_3(Fe_{0.97}La_{0.03})_5O_{12}$ was produced and characterized. Furthermore, the influence of the preparation temperature of this compound was investigated. The samples were produced using the sol gel method and with different preparation temperatures: 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. For the synthesis of nanoparticles, nitrate-based materials and distilled water were used as solvent. Structural, morphological and magnetic characterization techniques were used to carry out the studies. Initially, all measurements were performed at room temperature. The samples treated at temperatures of 800 °C, 850 °C, 900 °C presented a single crystallographic phase, corresponding to yttrium iron garnet. The samples treated at temperatures of 1000 °C and 1100 °C presented a secondary phase, corresponding to perovskite. The average crystallite size increased considerably with the preparation temperature, while the lattice parameter underwent little variation. The scanning electron microscopy technique was used to determine the morphology of the grains, showing agglomerated and elongated shapes. Raman spectroscopy confirmed the result indicated by X-ray Diffractometry, of the 25 vibrational modes theoretically predicted for yttrium iron garnet, 12 were identified through the spectrum obtained. As well as the analysis by Photoelectron Spectroscopy which indicated typical peaks of yttrium, iron and lanthanum. Hysteresis curves indicate typical coercive field and saturation magnetization values at known values for similar samples. Ferromagnetic Resonance measurements indicated high damping for these samples compared to pure yttrium iron garnet. In the second part of this work, the behavior of the magnetic and structural parameters was studied as a function of the measurement temperature, that is, the temperature to which the sample is subjected during the measurements. To investigate the behavior of the lattice parameter as a function of temperature, X-ray diffraction measurements were performed varying the temperature between 100K and 300K, with a step of 20K. Then, a linear growth for lattice parameter with temperature was found in all samples. It was also found that the higher the sample preparation temperature, the greater the variation in the lattice parameter, i.e., this parameter was more sensitive in samples treated at higher temperatures. Hysteresis curve measurements were performed by varying the temperature between 100K and 300K. These curves were fitted using Approach's law, which resulted in a saturation magnetization value for each measurement temperature. The dependence of the saturation magnetization on temperature was fitted by the extended Bloch law and by the proposal of *Cojocar*, reported in the literature for similar materials. In the same way, Ferromagnetic Resonance measurements were carried out, varying the temperature up to 300K. Each curve was fitted by a theoretical function in order to obtain the line width value at each specific temperature. Thus, the behavior of the FMR linewidth as a function of temperature was studied. In all samples a decay in line width was observed

with increasing temperature up to 300K. This behavior is reported in the literature for this type of sample, however it is not presented as absolute.

Key-words: Lattice parameter. Yttrium iron garnet. Ferromagnetic relaxation. Saturation magnetization. Temperature.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Diagramas esquemáticos ilustrando os três diferentes sítios ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [1].	25
Figura 2 – Localizações dos cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [1].	26
Figura 3 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária do YIG [2].	27
Figura 4 – (a) Cadeia linear de spins clássicos no estado fundamental. (b) Cadeia linear de spins em um estado excitado com um spin invertido [3]	29
Figura 5 – Ilustração de uma onda de spin em uma cadeia linear de spins clássicos propagando-se na direção +x. A distância entre os dois spins das extremidades corresponde a um comprimento de onda. (a) Vista superior dos giros (b) Vista lateral.	30
Figura 6 – Solução numérica da equação de Landau-Lifschitz-Gilbert para $\gamma = 200 \frac{GHz}{T}$, $\alpha = 0,05$, e $\mu_0 M_S = 0,852$ T. Foi realizado uma amplificação alta para melhor visualização. O campo efetivo aponta na direção z com uma intensidade constante de 1 T. É ver a precessão espiral da magnetização em direção à posição de equilíbrio na direção z (linha vermelha). Além disso, uma superfície esférica é indicada pelas linhas pontilhadas pretas [4].	39
Figura 7 – Sistemas de coordenadas adotados para cálculos das condições de FMR e o vetor de magnetização [4].	40
Figura 8 – Padrão de comportamento das partes real e imaginária. Usando os valores $\omega = 2\pi 10Hz$, $\gamma = 200 \frac{GHz}{T}$, $\mu_0 M_S = 1T$ e $\alpha = 0,007$. As partes reais de χ_{yy} e χ_{zz} têm a forma de uma curva de Lorentz antissimétrica e as partes imaginárias são curvas de Lorentz simétricas. O oposto é verdadeiro para χ_{yz} [4].	45
Figura 9 – Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ em diferentes temperaturas de síntese, relatadas na Tabela 4 [5].	47
Figura 10 – Esquema representativo da difração de raios-X por planos de átomos.	49
Figura 11 – Diagrama energético onde as linhas horizontais representam estados vibracionais distintos, além disso, são mostrados as transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria [6].	51
Figura 12 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante [7].	54
Figura 13 – Ilustração esquemática da montagem utilizada em ressonância ferromagnética.	56

Figura 14 – Padrões de Difratometria de Raios-X e refinamento Rietveld das amostras a) YIGLa900, b) YIGLa1000 e c) YIGLa1100. As posições de Bragg para fase única do YIG são indicadas pelos traços vermelhos, enquanto que, os traços azuis indicam a posição de Bragg da fase secundária.	58
Figura 15 – Imagens de Microscopia de varredura eletrônica das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e 1100 °C. Nas imagens, é possível observar uma mudança no formato das partículas.	60
Figura 16 – Histograma do diâmetro médio das amostras do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C. Ajuste realizado a partir da distribuição normal (Gaussiana).	61
Figura 17 – Espectro Raman das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e 1100 °C.	62
Figura 18 – Espectro Raman da região refletiva da amostra YIGLa1100. Imagem de microscopia óptica com lente objetiva 100x do local analisado.	64
Figura 19 – Espectros de fotoelétrons de raios X para as nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em diferentes temperaturas: a) 900 °C (YIGLa900), b) 1000 °C (YIGLa1000) e c) 1100 °C (YIGLa1100).	65
Figura 20 – Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução para os elementos com seus respectivos orbitais relacionados para as nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em diferentes temperaturas: a) 900 °C (YIGLa900), b) 1000 °C (YIGLa1000) e c) 1100 °C (YIGLa1100).	66
Figura 21 – a) Momento magnético em função do campo aplicado ($M \times H$) das amostras de YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. b) Ajuste realizado utilizando a Lei de Approach Na Uma diminuição na magnetização de saturação foi observada com o aumento da temperatura	68
Figura 22 – Momento Magnético em função do Campo Aplicado ($M \times H$) das amostras de YIG dopadas 3% com La^{3+} tratadas a 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Uma diminuição na magnetização de saturação foi observada com o aumento da temperatura	69
Figura 23 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratados em diferentes temperaturas: 900 °C (YIGLa900), 1000 °C (YIGLa1000) e 1100 °C (YIGLa1100), excitadas a uma frequência fixa de 9,5 GHz. Ajuste dos dados experimentais a partir da função de Lorentz.	71

Figura 24 – Padrões de Difractometria de Raios-X e refinamento Rietveld das amostras a) YIGLa800 e b) YIGLa900. As posições de Bragg para a fase única do YIG são indicadas pelos traços vermelhos, enquanto que, os traços azuis indicam a posição de Bragg da fase secundária.	73
Figura 25 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratado a 800 °C (YIGLa800) e 850 °C (YIGLa850), excitadas a uma frequência fixa de 9,5 GHz.	74
Figura 26 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, ajustados a partir da função 4.4.	75
Figura 27 – Padrões de DRX em diferentes temperaturas para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.	77
Figura 28 – Padrões de DRX, evidenciando picos específicos, em diferentes temperaturas para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.	78
Figura 29 – Parâmetro de rede em função da temperatura para a amostra YIGLa800. Dados experimentais ajustados por uma função linear.	79
Figura 30 – Parâmetro de rede em função da temperatura para as amostras a) YIGLa850, b) YIGLa900, c) YIG1000 e d) YIGLa1100. Dados experimentais ajustados por uma função linear.	81
Figura 31 – Constante de variação do parâmetro de rede em função da temperatura de preparação. Ajustes realizados com um modelo teórico linear em três diferentes faixas de temperaturas: ΔT_1 (de 800 a 1100 °C), ΔT_2 (de 800 a 900 °C) e ΔT_3 (de 1000 a 1100 °C).	82
Figura 32 – Medida de magnetização em função do campo aplicado para a amostra YIGLa800 nas temperaturas 100 K, 200 K e 300 K. No quadrante inferior direito é mostrado o ajuste pela lei de Approach.	83
Figura 33 – Magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Dois ajustes foram realizados utilizando diferentes propostas: a) lei de Bloch estendida de <i>Kobler</i> e b) <i>Cojocararu</i>	84
Figura 34 – Variação das constantes obtidas pelo ajuste de <i>Cojocararu</i> em função da temperatura de preparação das amostras.	87
Figura 35 – Medida de FMR em diferentes temperaturas para as amostras a) YIGLa800, b) YIGLa850, c) YIGLa900 e d) YIGLa1000. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.	88

Figura 36 – Comportamento da largura de linha em função da temperatura para as amostras a) YIGLa800, b) YIGLa850, c) YIGLa900 e d) YIGLa1000. A largura de linha diminuiu a medida que a temperatura aumentou. . . 89

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Valores esperados para ϵ propostos por <i>Kobler e col.</i> [8].	34
Tabela 2	– Valores dos números de onda de mágnons para cada contorno considerado.	35
Tabela 3	– Materiais de partida utilizados para sintetizar YIG dopado com La. Informando a pureza de cada reagente.	46
Tabela 4	– Amostras que foram produzidas e suas respectivas nomenclaturas considerando as temperaturas de preparação.	48
Tabela 5	– Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.	59
Tabela 6	– Magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras YIGLa tratadas a 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Os valores de M_s foram obtidos pela lei de Approach.	67
Tabela 7	– Parâmetros obtidos através dos ajustes realizados utilizando a Função 4.2 para as amostras YIGLa900, YIGLa1000, YIGLa1100 excitadas com frequência fixa em 9,5 GHz.	72
Tabela 8	– Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de YIG dopadas com lantânio tratadas em 800 °C e 850 °C.	73
Tabela 9	– Parâmetros de rede das amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100 em 100, 200 e 300 K.	79
Tabela 10	– Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de a x T para os dados experimentais das amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Ajuste realizado utilizando modelo teórico linear $a(T) = b + cT$	80
Tabela 11	– Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de M_s x T utilizando a Lei de Bloch estendida proposta por <i>Kobler</i> para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.	85
Tabela 12	– Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de M_s x T utilizando a Lei de Bloch estendida proposta por <i>Cojocarú</i> para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.	85

LISTA DE SÍMBOLOS

YIG	Granada de Ítrio e Ferro
YIGLa	Granada de Ítrio e Ferro dopado com lantânio
VSM	Magnetometria da Amostra Vibrante
DRX	Difração de Raios-X
Y	Ítrio
Fe	Ferro
La	Lantânio
O ²⁻	Íon Oxigênio
Zn	Zinco
Ni	Níquel
Co	Cobalto
Ce	Cério
Gd	Gadolínio
Pr	Praseodímio
N ₂	Molécula Nitrogênio
H ₂	Molécula Hidrogênio
O ₂	Molécula Oxigênio
H ₂ O	Água
θ	Theta
γ	Ganma
λ	Comprimento de onda
ω	Frequência cíclica
h	Constante de Plank
\hbar	Constante de Plank reduzida

Z	Função de partição
G	Energia livre de Gibbs
k_B	Constante de Boltzmann
μ	Permeabilidade magnética
a	Parâmetro de rede
μ_B	Magnéton de Bohr
χ	Susceptibilidade
U	Energia livre
fem	Força eletromotriz
T	Temperatura
T_N	Temperatura de Néel
T_c	Temperatura de Curie
M	Magnetização
M_s	Magnetização de saturação
H_{max}	Campo máximo
H_c	Campo coercitivo
H_m	Campo Molecular
R	Raio
R_p	Fator de perfil
R_{wp}	Fator de perfil ponderado
hkl	Índices de Miller
D_{hkl}	Diâmetro médio
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro
cm	Centímetro
Å	Angstrom

K	Kelvin
°C/min	Graus Celsius por minuto
Oe	Oersted
χ^2	Parâmetro de ajuste
R^2	Parâmetro de ajuste

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	REFERENCIAL TEÓRICO	25
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DA GRANADA DE ÍTRIO E FERRO	25
2.2	MAGNETISMO DA GRANADA DE ÍTRIO E FERRO E A INFLUÊNCIA DA DOPAGEM	27
2.3	MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	28
2.3.1	Magnetização de saturação em função da temperatura a partir da teoria das ondas de Spin	29
2.3.2	Propostas sugestivas a lei de Bloch	33
2.3.3	Influência da geometria e do contorno na dependência de M_s x T para nanopartículas magnéticas.	34
2.4	RESSONÂNCIA FERRIMAGNÉTICA EM NANOPARTÍCULAS	35
2.4.1	Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert	38
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CA- RACTERIZAÇÃO	46
3.1	SÍNTESE DAS AMOSTRAS DE NANOPARTÍCULAS DO COMPOSTO $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ PELO MÉTODO SOL GEL EM DIFERENTES TEMPERATURAS DE PREPA- RAÇÃO	46
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	48
3.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	50
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	53
3.5	MAGNETOMETRIA DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	53
3.6	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)	55
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	57
4.1	CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DAS AMOSTRAS YI- GLA PRODUZIDAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS	57
4.1.1	Caracterização estrutural das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100	57
4.1.2	Caracterização magnética das amostras YIGLa900, YIGLa1000, YIGLa1100	67
4.1.3	Caracterização estrutural das amostras YIGLa800 e YIGLa850	72
4.1.4	Caracterização magnética das amostras YIGLa800 e YIGLa850	74

4.2	COMPORTAMENTO DOS PARÂMETROS ESTRUTURAIS E MAGNÉTICOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O COMPOSTO $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$	76
4.2.1	Comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$	76
4.2.2	Comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$	82
4.2.3	Comportamento da largura de linha FMR em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$	88
5	CONCLUSÃO	91
6	PERSPECTIVA	93
	REFERÊNCIAS	94
	ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS	105

1 INTRODUÇÃO

As aplicações dos fenômenos magnéticos estão presentes em grande parte das tecnologias atuais. O magnetismo atua nos fundamentos da energia elétrica, comunicação e armazenamento de informação [9]. Diversos dispositivos magnéticos cumprem funções essenciais em sensores, discos rígidos utilizados em computadores, memória de acesso aleatório (RAM), armazenamento de dados, sistemas de telecomunicações e equipamentos médicos [10]. Devido às suas muitas aplicações, os ferromagnéticos e os ferrimagnéticos estão entre os materiais magnéticos mais estudados. Entre os materiais magnéticos mais utilizados para estudos estão os metais como ferro, ítrio, lantânio, suas ligas e seus óxidos. Muitas propriedades interessantes são comuns aos óxidos magnéticos, por exemplo, baixa condutividade elétrica e baixa perda magnética. Esta última propriedade é fundamental para as aplicações que envolvem frequências de micro-ondas.

Nos últimos anos, um composto ferrimagnético que se destacou e teve o interesse renovado foi a granada de ferro ítrio ($Y_3Fe_5O_{12} \rightarrow YIG$), que faz parte de um grupo de óxidos complexos. Os parâmetros da estrutura do YIG foram estudados por *Bertaut e col.* através da difração de nêutrons [11]. Foram confirmadas as posições dos íons O^{2-} e as orientações dos momentos correspondentes aos íons de ferro na estrutura ferrimagnética da granada. O YIG contém célula unitária que possui oito fórmulas moleculares e pode ser representada por $\{Y_3\}[Fe_2](Fe_3)O_{12}$. O símbolo $\{\}$ representa cada uma das 24 possíveis posições dodecaédricas coordenadas com oito íons O^{2-} localizados em uma das 96 posições que formam a estrutura da granada. Já o $[\]$ representa uma das 16 posições octaédricas coordenadas com seis íons O^{2-} e $()$ representa uma das 24 posições tetraédricas coordenadas com quatro íons de O^{2-} .

A granada de ítrio e ferro possui propriedades relevantes tanto do ponto de vista da ciência básica quanto da aplicada, é um material cerâmico que possui elevada condutividade e estabilidade térmica, ponto de fusão elevado, boa estabilidade química, baixa expansão térmica, alta resistividade e propriedades eletromagnéticas interessantes [12]. Além de tudo, quando há necessidade de uma aplicação específica, é possível aperfeiçoar algumas propriedades desejadas controlando os parâmetros da reação, bem como a adição de dopantes na estrutura. O grande interesse nas propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas deste material deve-se, em grande parte, à possibilidade de variar consideravelmente todas essas propriedades mediante a adição de dopante [13, 14]. A magnetização, por exemplo, depende da composição (presença de íons magnéticos), da estrutura do cristal (arranjo dos íons), da porosidade, do tamanho da partícula, da densidade e de outros elementos como a temperatura. Numerosos trabalhos apresentam como diferentes valores de magnetização podem ser obtidos mediante a substituição de íons na

estrutura cristalina do YIG [13, 15–17].

Na literatura, diversos trabalhos que investigam a influência de diferentes dopantes nas propriedades estruturais e magnéticas da granada de ítrio e ferro. *Fernandez e col.* [18] produziram e caracterizaram YIG bidopado com praseodímio e itérbio. Foi mostrado uma expansão no parâmetro de rede devido aos dopantes, além de um aumento na magnetização de saturação, na constante de anisotropia cúbica, e no campo coercitivo. Realizando análises por ressonância ferromagnética (FMR), *Krishnan* [19, 20] revelou que a adição de Níquel ou Cobre na estrutura do YIG interfere diretamente na constantes de anisotropia K_1 e K_2 . *Haitao e col.* [21] investigaram como íons de cério (Ce) e gadolínio (Gd) influenciam nas propriedades estruturais e magnéticas do YIG, concluindo que a magnetização de saturação (M_s) é diretamente proporcional ao teor de Ce e inversamente proporcional ao teor de Gd . *Ramon e col.* [22] mostraram que o incremento de zinco como dopante influencia a M_s , sendo que, quanto maior a concentração de íons de Zn menor é a magnetização de saturação. *Souza e col.* [23] também realizaram estudos em YIG dopado com Zn . *Akhtar e col.* [24] compararam diferentes metais terras raras como dopantes para o YIG, sendo estes o gadolínio, praseodímio, hólmio e itérbio. O parâmetro de rede teve seu valor modificado para todos os dopantes, além disso, o YIG dopado com Pr apresentou melhores propriedades dielétricas e magnéticas com menores perdas em altas frequências, sugerindo o uso dessas nanoferritas de granada para dispositivos e aplicações de alta frequência de micro-ondas.

Atualmente, o lantânio vem se destacando como um importante dopante para a granada de ítrio e ferro. Estudos têm apresentado as propriedades magnéticas, ópticas e estruturais deste material, além da sua importância para as aplicações. *Cheng e col.* [25] produziram YIG dopado com La (YIGLa) em diferentes concentrações. O incremento do dopante elevou a magnetização de saturação comparando com a amostra pura, entretanto, a M_s diminuiu com o aumento da concentração de La . Outros trabalhos, com diferentes métodos de produção da amostra, obtiveram resultados semelhantes para o comportamento de M_s . [26, 27]. Utilizando a técnica de FMR em larga escala (4-20 GHz) *Sharma e Bijoy* [28] estudaram o YIG dopado com Ce , La , Nd . Para essas amostras houve uma diminuição no tempo de relaxação, concluindo que elas podem ser boas candidatas para filtros de micro-ondas de largura de banda larga para a tecnologia 5G de banda superior, este resultado foi confirmado por *Li e col.*[29]. Por meio de medidas de impedância, *Pauzi e col.* [30] compararam dois dopantes no YIG, sendo eles o La e o Al e concluíram que o YIGLa possui um maior potencial para aplicações em ferromagnéticos. *Jin e col.* [31] apresentou o comportamento da largura de linha de FMR em função da frequência e da temperatura para filmes finos de YIGLa. Os resultados experimentais mostram um aumento significativo no número de modos de ressonância das ondas de spin com o aumento da temperatura, além disso, o amortecimento de Gilbert dependente da temperatura no filme, em temperatura ambiente a largura de linha do FMR é linear com frequência, e em

baixas temperaturas é não-linear. *Beh e col.* [32] expuseram como a temperatura de preparação do YIGLa pode influenciar suas propriedades, o tamanho das partículas cresceu com o aumento da temperatura, além de surgir uma fase secundária.

Uma amostra, depois de produzida, pode ser submetida a diferentes temperaturas, dependendo da aplicação específica. Conhecer como as propriedades magnéticas e estruturais de uma amostra variam com a temperatura é fundamental. Na literatura não existem estudos sobre o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura ($M_s \times T$) para o YIGLa. Diferentes trabalhos investigam o comportamento $M_s \times T$ para materiais com magnetização espontânea em baixas temperaturas (próximo a 0 K)[33, 34]. A primeira proposta, realizada por Felix Bloch em 1930, ficou conhecida como Lei de Bloch [34]. Para materiais ferromagnéticos isotrópicos, a dependência típica é uma série de potências que inclui um termo: $T^{\frac{3}{2}}$. A magnetização de saturação em função da temperatura para o YIG foi estudada com base na Lei de Bloch [35, 36]. Os estudos também se expandiram, incluindo semicondutores magnéticos [37] e vidros metálicos ferromagnéticos [38]. Todas essas propostas são fundamentadas em cálculos teóricos, e cada situação está relacionada à microestrutura do material.

Recentemente, baseados em resultados experimentais, *Kobler e col.* propuseram uma extensão da Lei de Bloch válida até 85% da temperatura de Curie [39, 40]. Nesses estudos, foi estabelecido que os materiais ferromagnéticos obedecem a uma lei de potência universal com apenas um termo de temperatura (T^ϵ), cujas três condições fundamentais determinam o expoente: o spin predominante, a dimensionalidade das interações relevantes, e a anisotropia. Os possíveis valores de ϵ para um material ferromagnético homogêneo são $3/2$, 2 , $5/3$, 3 e $9/2$. Outras duas propostas foram realizadas por *Cojocar*, na primeira, ele indicou um comportamento baseado na dependência de dois termos de T , sendo um termo linear (T) e um termo $T^{3/2}$ [41]. A segunda proposta foi baseada em um modelo tridimensional do Hamiltoniano de Heisenberg, na qual ele deriva uma lei que considera o formato, o tamanho finito e o contorno das nanopartículas. Em sua proposta, a magnetização de saturação de um ferromagneto varia com os termos $T^{3/2}$, $T \ln(T)$ e T , acompanhados por constantes que carregam informações sobre a estrutura da amostra estudada [42, 43]. Inúmeros trabalhos exploraram esse comportamento em YIG puro e dopado com diferentes dopantes como Zinco, Cobalto, Níquel e outros, exceto com o *La* [22, 23, 35, 44, 45].

Outro parâmetro magnético que sofre variação com a temperatura é a largura de linha por ressonância ferromagnética. Recentemente, o comportamento $\Delta H \times T$, em granada de ítrio e ferro, tanto puro quanto dopado, passou a chamar a atenção da comunidade científica [46–48]. De forma experimental, *Jermain e col.* obtiveram um aumento na amplitude do sinal, juntamente com uma diminuição da largura de linha de FMR à medida que a temperatura aumentava [46]. A relação inversa entre amplitude do sinal e

a largura de linha concordou com previsões teóricas, onde se espera que a amplitude seja dimensionada com $(\Delta H)^2$ [49]. *Shigematsu e col.* também encontraram uma diminuição na largura de linha por FMR com o aumento da temperatura. Entretanto, esse comportamento para $\Delta H \times T$ não é universal, pois *Haidar e col.* [48] observaram um crescimento por um fator de dois na largura de linha à medida que a temperatura aumentava de 8 K a 300 K, em filme de YIG.

O comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura de cristalização é amplamente estudado para o YIG puro e dopado [50–52]. Entretanto não existe na literatura trabalho que estude o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura de medida ($a \times T$), ou seja, a temperatura que a amostra é submetida após ser produzida. O comportamento $a \times T$ é investigado em outros materiais, *Paszkowski e col.* [53] apuraram a dependência $a \times T$ para o composto $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O_6$ ($0,35 < x < 0,72$), entre 300 K e 600 K. *Rao e col.* [54] realizaram um estudo semelhante para as ligas de prata e paládio entre 100 K e 600 K. Ambos os trabalhos apresentam estudos em altas temperaturas e obtiveram comportamento de crescimento linear para $a \times T$. Entender tal comportamento para YIGLa é fundamental, uma vez que, após a amostra ser produzida, ela pode se submetida a diferentes temperaturas a depender da aplicação desejada.

A síntese das amostras de YIG dopado pode ser realizada por diferentes métodos, os mais utilizados requerem o uso de equipamentos sofisticados, e uma grande quantidade de material. O processo sol gel tem se mostrado mais vantajoso do que os métodos tradicionais. Esse processo permite a preparação de materiais em vários formatos como fibras, materiais particulados, cerâmicas e filmes finos. Além disso, é possível projetar propriedades desejáveis, como estabilidade química, dureza, resistência térmica e mecânica, com porosidades diferenciadas e elevado grau de pureza [55]. As pesquisas atuais são motivadas pela perspectiva de produzir novos materiais que possuam características relacionadas com demandas tecnológicas específicas. Dada essas as questões descritas neste texto, o presente trabalho tem como objetivo geral.

1. A síntese e caracterização de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$, utilizando o método sol gel, com diferentes temperaturas de preparação.

A partir disto, têm-se os seguintes objetivos específicos.

1. Verificar a influência da temperatura de preparação nas propriedades estruturais e magnéticas do YIGLa.
2. Investigar o comportamento da magnetização de saturação e do parâmetro de rede em função da temperatura de medida para o YIGLa.
3. Examinar o comportamento da largura de linha de FMR em função da temperatura pra o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$.

4. Estudar o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para o YIGLa.

O presente trabalho está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1, apresenta-se a introdução, na qual se explica de forma concisa o que é a granada de ítrio e ferro e a sua importância, além de uma breve discussão sobre o comportamento da magnetização de saturação, da largura de linha de FMR e do parâmetro de rede em função da temperatura. O Capítulo 2 descreve as generalidades da granada de ítrio e ferro, incluindo a estrutura cristalina, alguns conceitos sobre ressonância ferromagnética e como se comporta a magnetização de saturação em função da temperatura. Detalhes das técnicas utilizadas e do método de preparação das amostras são apresentados no Capítulo 3. No Capítulo 4, são mostrados e discutidos os principais resultados obtidos nas caracterizações das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$, bem como a correspondência da lei de Bloch e suas extensões com os dados experimentais, além do comportamento do parâmetro de rede com a temperatura e o comportamento da largura de linha FMR em função da temperatura.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Estrutura cristalina da granada de ítrio e ferro

São conhecidas como granadas naturais os minerais que possuem fórmula química geral $N_3^{+3}N_2^{+2}Si_3^{+4}O_{12}$, em que N representa um cátion metálico bivalente ou trivalente, dependendo do caso específico. Sua estrutura deriva de uma pedra semipreciosa chamada silicato de alumínio e manganês, $Mn_3Al_2Si_3O_{12}$. As granadas têm a capacidade de formar soluções sólidas que permitem variações em sua composição sem afetar a estrutura do cristal. Elas possuem uma estrutura cristalina com simetria cúbica e fazem parte do grupo espacial $O_h^{10} - Ia3d$ [56]. *Bertaut e col.* [11] realizaram os primeiros estudos sobre a estrutura cristalina das granadas de ferro e das terras raras e *Geller e Gilleo* [57–59] deram continuidade. Para o caso das granadas de ferro e das terras raras a fórmula química geral é $R_3^{3+} + Fe_5^{3+}O_{12}$, sendo R^{3+} um íon trivalente que pertence ao grupo dos terras raras. Quando o cátion R^{3+} corresponde aos íons Y^{3+} , temos a granada de ferro e ítrio ($Y_3^{3+} + Fe_5^{3+}O_{12} \rightarrow YIG$). O YIG é o composto com maior destaque entre os que possuem tal estrutura.

Os cátions ocupam três sítios diferentes na granada de ítrio e ferro, que são apresentados na Figura 1. Cada cátion é rodeado por quatro íons de oxigênio (O^{2-}) como vizinhos mais próximos, que consistem em dois íons dodecaédricos, um octaédrico e um tetraédrico. Ou seja, cada íon de oxigênio é compartilhado simultaneamente entre dois dodecaedros, um octaedro e um tetraedro.

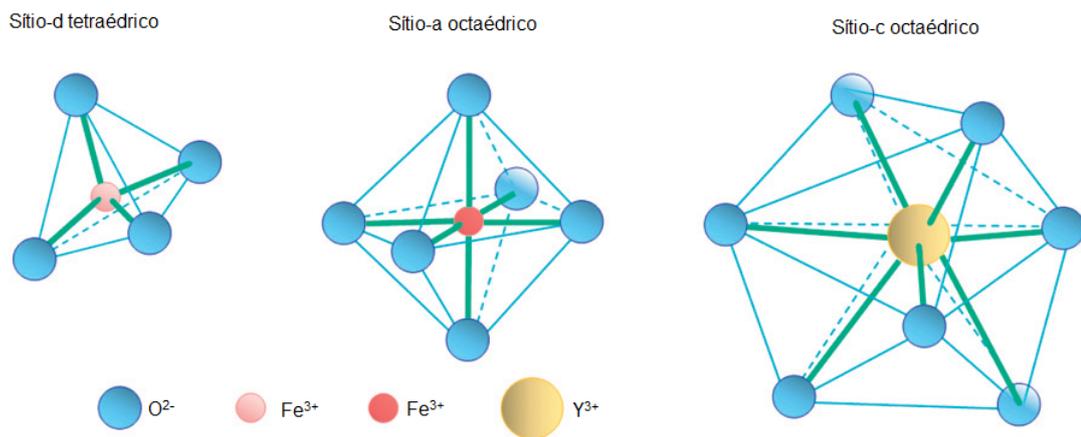


Figura 1 – Diagramas esquemáticos ilustrando os três diferentes sítios ocupados por cátions na granada de ítrio e ferro [1].

Uma outra forma de visualizar a distribuição de cations é considerando a célula unitária dividida em octantes, onde cada um deles possui íons nos seus vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado. Da mesma forma, os sítios tetraédrico e o

dodecaédrico, se encontram no plano bissetriz de cada uma das faces do cubo [60, 61]. A Figura 2 descreve de forma simplificada o arranjo de cátions em uma célula unitária de YIG. Os íons Fe^{3+} do sítio-a, frente a quatro octante, é apresentado na Figura 2a. Enquanto que a Figura 2b apresenta as posições dos mesmos íons em um único octante. Observa-se que os íons Fe^{3+} localizados no sítio-a em cada octante configuram uma célula sub-unitária cúbica de corpo centrada. A borda dessa célula sub-unitária corresponde à metade do comprimento do lado da célula unitária do YIG. A Figura 2c indica as posições dos íons Fe^{3+} no sítio-d e íons Y^{3+} no sítio-c em uma célula sub-unitária. Tais íons estão localizados em linhas que dividem em partes a célula sub-unitária, ocupando um quarto de uma borda e três quartos da outra extremidade.

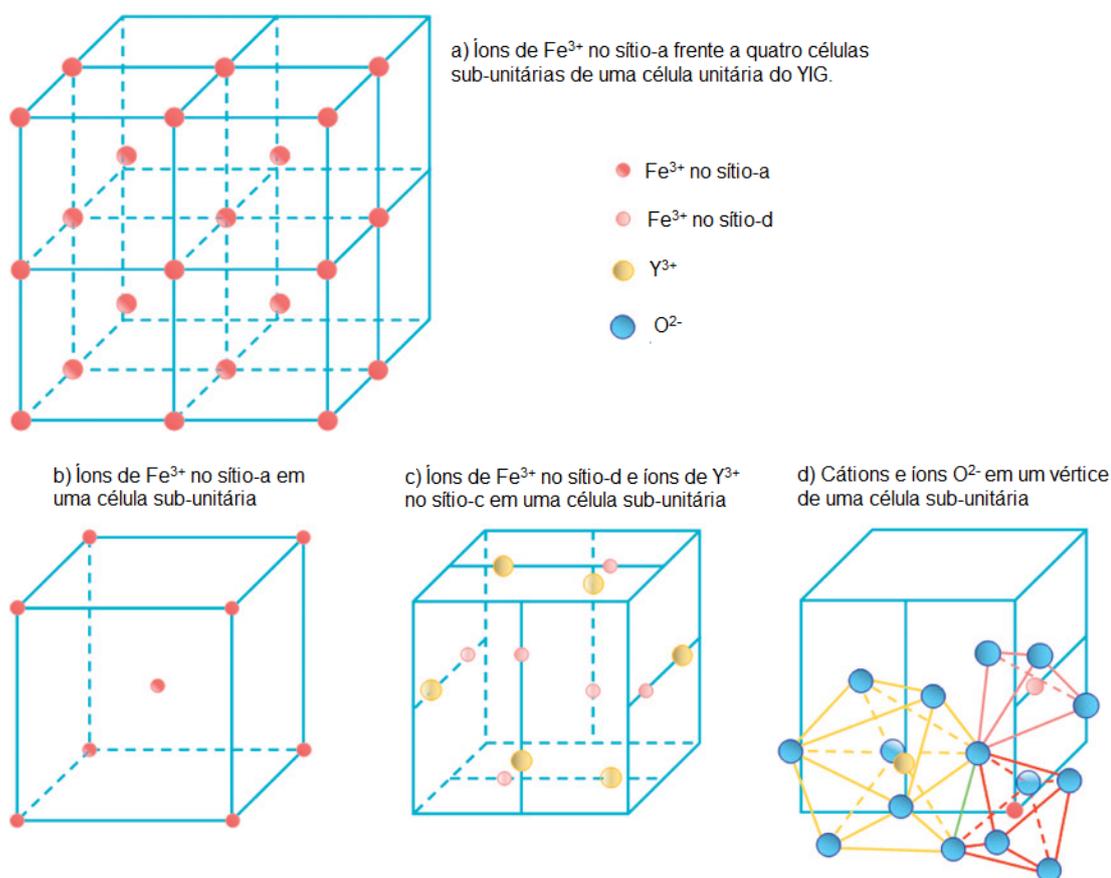


Figura 2 – Localizações dos cátions na granada de ítrio e ferro (YIG). Uma célula sub-unitária representa um octante na célula cúbica da granada de ítrio e ferro [1].

Por fim, na Figura 2d, são mostradas as posições dos íons Fe^{3+} do sítio-a e do sítio-e, além do íon Y^{3+} do sítio-c, todos eles localizados no vértice frontal inferior direito da célula sub-unitária. São mostrados também todos os íons O^{2-} localizados em cada um deles. O íon O^{2-} no ponto onde ocorre o encontro entre os três poliedros parece estar rodeado por três cátions. Entretanto, este íon está rodeado por quatro cátions. Além dos três evidentes na Figura 2d, o quarto cátion é o íon Y^{3+} na superfície inferior da célula sub-unitária. O íon Y^{3+} não é evidenciado na Figura 2d, mas é apresentado na Figura 2c.

2.2 Magnetismo da granada de ítrio e ferro e a influência da dopagem

As granadas pertencem ao grupo dos materiais ferrimagnéticos, que são definidas por possuírem duas ou mais sub-redes magnéticas com alinhamento magnético antiparalelo entre si mas que não se compensam. Este comportamento é explicado teoricamente pela interação de troca indireta entre os cátions, mediante aos orbitais p dos íons de oxigênio da rede [62]. Quanto mais próximos estiverem localizados os cátions, mais forte é a interação. Além disso, o ângulo formado pela estrutura cátions - oxigênio - cátions também interfere diretamente na interação. Os cátions envolvidos possuem a camada 3d completa; portanto, a interação de troca indireta tende a alinhar os momentos magnéticos de spin de forma antiparalela. Em contrapartida, quando a interação é fraca, a interação de troca prevalece e os momentos de spin são alinhados paralelamente.

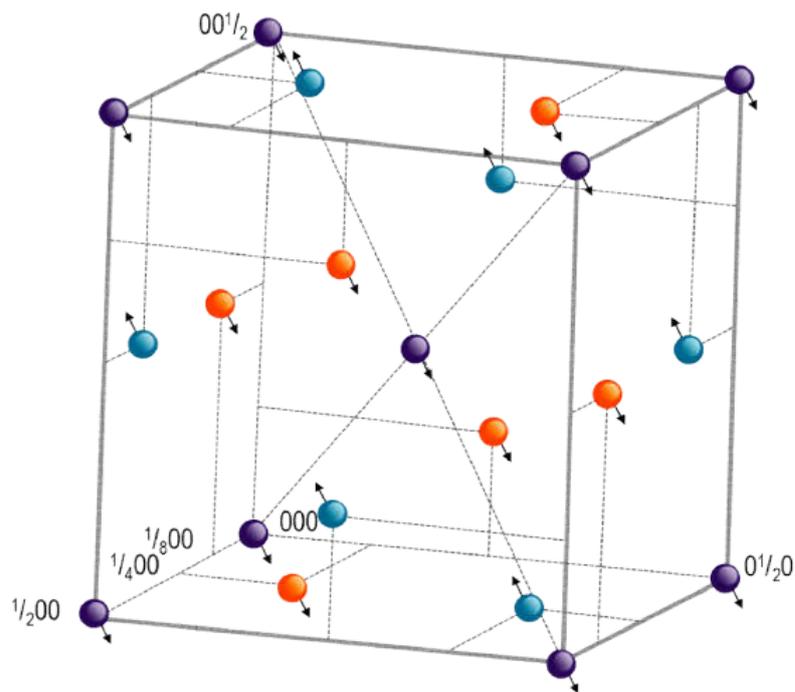


Figura 3 – Orientação dos momentos magnéticos em um octante da célula unitária do YIG [2].

A orientação dos momentos de spin é apresentada na Figura 3 [2]. Os íons Fe^{3+} possuem configuração eletrônica $3d^5$, assim, o momento magnético em 0 K é $5\mu_B$, valor obtido em diferentes trabalhos [11, 57, 58]. O alinhamento antiparalelo entre as sub-redes tetraédrica e octaédrica é o responsável pelo ferrimagnetismo do YIG. Isso foi demonstrado por *Prince e col* [63] utilizando experimentos de difração de nêutrons. *Anderson e col.* [64] obtiveram uma representação mais precisa para a magnetização de saturação em função da temperatura, utilizando a base do modelo de duas sub-redes de Néel [65]. Segundo a teoria do ferrimagnetismo de Néel, a variação da magnetização de cada sub-rede varia com a temperatura como funções de Brillouin: $M_i(T) = M_i(0)B_{si}(X_i)$, onde o índice i representa

uma sub-rede específica. No caso particular do YIG, apenas as sub-redes octaédricas (a) e tetraédricas (d) são consideradas, contendo, em princípio, exclusivamente os íons Fe^{3+} como magnéticos. Em seu trabalho, Anderson obteve ajustes precisos em toda região de temperatura, exceto próximo ao ponto de Curie (≈ 560 K), onde a magnetização espontânea é zero [64]. Além disso, segundo Anderson, uma das características que torna o YIG diferente das demais granadas, é o fato de não possuir temperatura de compensação, isto é, a temperatura cuja as magnetizações das sub-redes são igualadas de forma que a magnetização total seja zero. Esta compensação pode acontecer quando íons de terras raras (Gd^{3+} até Yb^{3+}) ocupam a posição dodecaédrica, substituindo íons diamagnéticos (Y^{3+}). Sendo assim, a sub-rede (c) passa a possuir uma magnetização espontânea que é alinhada antiparalelamente com a sub-rede (d).

Por fim, a granada de ítrio e ferro possui anisotropia magnetocristalina cúbica, com eixo fácil ao longo da direção (111). Em temperatura ambiente, as constantes de anisotropia cúbica de primeira e segunda ordem são, respectivamente, $K_1 = -6100 \text{ erg/cm}^3$ e $K_2 = -260 \text{ erg/cm}^3$. A largura de linha por ressonância ferromagnética (FMR) do YIG, proveniente do amortecimento intrínseco é aproximadamente 0,2 Oe em 10 GHz [66, 67]. Esta largura de linha corresponde a uma constante de amortecimento intrínseca de Gilbert (α) com valor próximo a $3 \cdot 10^{-5}$. Em comparação com as ferritas de bário hexagonais, este valor é uma ordem de grandeza menor [68] e duas vezes menor em comparação com os metais ferromagnéticos [69, 70]. Esse baixo valor para a constante de amortecimento é o responsável por tornar o YIG um excelente material para estudos envolvendo a propagação de ondas de spin, assim como para estudos de spintrônica.

2.3 Magnetização de saturação em função da temperatura

O primeiro resultado experimental para a dependência da magnetização de saturação (M_s) em função da temperatura foi obtido por *Pierre Weiss* em 1926 [71]. Observou-se que um material com ordenamento magnético espontâneo em baixa temperatura apresenta uma dependência em função de $T^{\frac{3}{2}}$ para a magnetização de saturação.

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = AT^{\frac{3}{2}}. \quad (2.1)$$

Em 1930, Felix Bloch propôs a teoria de ondas de spin [34]. A teoria proposta por Bloch explicou teoricamente o resultado observado por *Weiss* de forma natural. A seção 2.3.1 apresenta o conceito de onda de spin e como ele é fundamental para o estudo da magnetização de saturação em função da temperatura para materiais com magnetização espontânea.

2.3.1 Magnetização de saturação em função da temperatura a partir da teoria das ondas de Spin

Inicialmente, vamos considerar uma cadeia linear de spin clássica como ilustrado na Figura 4A. Essa cadeia contém N spins com magnitude S , acoplados por interação de troca entre vizinhos mais próximos e afastados uniformemente por uma distância a . Considerando apenas a interação de Heisenberg a energia do sistema é dada por:

$$U_{exc} = -2J \sum_{p=1}^N \vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1}; \quad (2.2)$$

sendo J o parâmetro de troca entre os vizinhos mais próximos e $\hbar S_p$ o momento angular do spin do sítio p . No estado fundamental, todos os spins estão alinhados paralelamente, como ilustrado na Figura 4A, dessa forma, $\vec{S}_p \cdot \vec{S}_{p+1} = S^2$ e a energia de troca do sistema é $U_0 = -2NJS^2$.

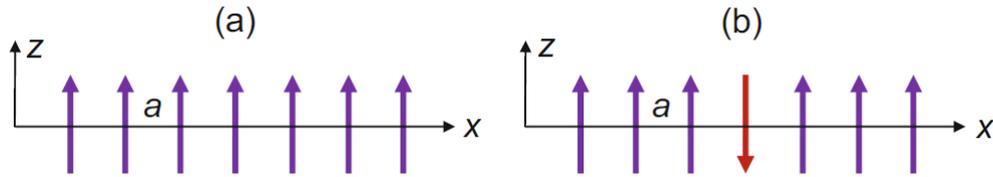


Figura 4 – (a) Cadeia linear de spins clássicos no estado fundamental. (b) Cadeia linear de spins em um estado excitado com um spin invertido [3]

Nos estudos das propriedades magnéticas da matéria, Pierre Weiss havia considerado que o primeiro estado excitado seria apenas um spin invertido[71], como ilustrado na Figura 4B. Sendo assim, a energia de troca da cadeia linear torna-se $U_1 = U_0 + 8JS^2$.

Apesar do modelo de campo molecular de Weiss descrever bem a dependência da magnetização com a temperatura para ferromagnetos, Bloch mostrou que existe uma excitação de menor energia do que o primeiro estado excitado. Essas excitações são desvios coletivos dos spins, chamadas de Ondas de Spin por Bloch [34]. A Figura 5 apresenta uma onda de spin em uma cadeia linear se propagando na direção x .

Classicamente, é possível obter a relação de dispersão da onda de spin, que relaciona a energia (expressa em termos da frequência ω) e o momento linear (expresso em função do vetor de onda κ). Da equação 2.2 os termos que envolvem o p -ésimo spin são:

$$-2J\vec{S}_p \cdot (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}). \quad (2.3)$$

É conhecido que o momento magnético do spin no sítio p é dado por $\mu_p = -g\mu_B S_p$ [72]. Então 2.3 se torna

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

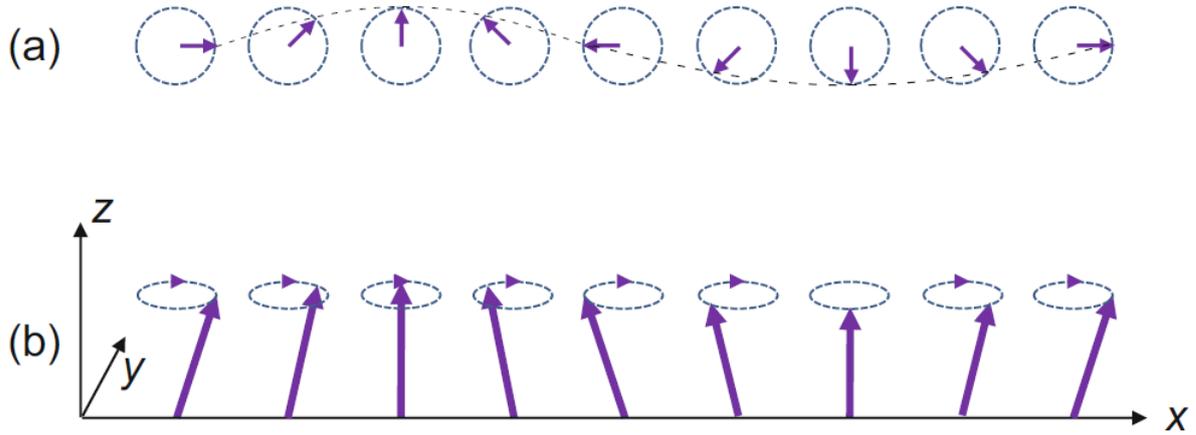


Figura 5 – Ilustração de uma onda de spin em uma cadeia linear de spins clássicos propagando-se na direção $+x$. A distância entre os dois spins das extremidades corresponde a um comprimento de onda. (a) Vista superior dos giros (b) Vista lateral.

nota-se que há a mesma estrutura de $-\vec{\mu}_p \cdot \vec{B}_p$, sendo \vec{B}_p o campo magnético efetivo ou o campo de troca que atua sobre o p -ésimo spin, dado por:

$$\vec{B}_p = \left(\frac{-2J}{g\mu_B} \right) (\vec{S}_{p-1} + \vec{S}_{p+1}). \quad (2.4)$$

A taxa de variação do momento angular $\hbar S_p$ é igual ao torque $\vec{\mu}_b \times \vec{B}_p$ que atua no spin [73]

$$\hbar \frac{d\vec{S}_p}{dt} = \vec{\mu}_b \times \vec{B}_p, \quad (2.5)$$

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

$$\frac{d\vec{S}_p}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) (\vec{S}_p \times \vec{S}_{p-1} + \vec{S}_p \times \vec{S}_{p+1}). \quad (2.6)$$

Fazendo uso das coordenadas cartesianas temos:

$$\frac{S_p^x}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar} \right) [S_p^y (S_{p-1}^z + S_{p+1}^z) - S_p^z (S_{p-1}^y + S_{p+1}^y)], \quad (2.7)$$

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

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

$$\frac{dS_p^x}{dt} = \left(\frac{2J}{\hbar}\right) (2S_p^y - S_{p-1}^y - S_{p+1}^y), \quad (2.8a)$$

$$\frac{dS_p^y}{dt} = -\left(\frac{2J}{\hbar}\right) (2S_p^x - S_{p-1}^x - S_{p+1}^x), \quad (2.8b)$$

$$\frac{dS_p^z}{dt} = 0 \quad (2.8c)$$

Analogamente ao problema de fônons, procuramos por soluções de ondas propagantes, para o sistema de equação 2.8, do tipo

$$S_p^x = ue^{i(pka-\omega t)} \quad ; \quad S_p^y = ve^{i(pka-\omega t)}, \quad (2.9)$$

sendo u, v constantes de integração, p um número inteiro e a a constante de rede do arranjo de spins. Substituindo as soluções 2.9 em 2.8

$$\begin{aligned} i\omega u &= \left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})v = \left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka)v; \\ -i\omega v &= -\left(\frac{2JS}{\hbar}\right)(2 - e^{-ika} - e^{ika})u = -\left(\frac{4JS}{\hbar}\right)(1 - \cos ka). \end{aligned} \quad (2.10)$$

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

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

Resolvendo o determinante teremos a condição;

$$\omega\hbar = 4JS(1 - \cos ka). \quad (2.11)$$

Com essa solução encontramos que $v = ui$, resultado que corresponde à precessão dos spins ao redor do eixo z. Considerando apenas a parte real da equação 2.9 e substituindo $v = ui$, temos

$$S_p^x = u \cos(pka - \omega t) \quad ; \quad S_p^y = u \sin(pka - \omega t). \quad (2.12)$$

A equação 2.11 é a relação de dispersão para ondas de spin em uma dimensão com interação de troca entre os vizinhos mais próximos:

$$\begin{aligned} (1 - \cos ka) &\cong \frac{1}{2}(ka)^2; \\ \hbar\omega &= (2JSa^2)k^2. \end{aligned} \quad (2.13)$$

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

$$\langle N_k \rangle = \frac{1}{e^{(\hbar\omega_k/k_bT)} - 1}, \quad (2.14)$$

então o número total de mágnons excitados é dado por

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \sum_k \frac{1}{e^{(\hbar\omega_k/k_bT)} - 1}, \quad (2.15)$$

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

Usando a relação de dispersão (Equação 2.11) obtém-se

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

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{\hbar}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{\omega d\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}. \quad (2.16)$$

Fazendo uso das substituições $\beta\hbar\omega = x \rightarrow d\omega = \frac{1}{\beta\hbar} dx$, temos

$$\sum_k \langle N_k \rangle = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}} \int_0^\infty \frac{x^{\frac{1}{2}} dx}{e^x - 1}. \quad (2.17)$$

A integral da equação 2.17 vale $(0,0587)(4\pi^2)$ [72]. Assim, ficamos com

$$\sum_k \langle N_k \rangle = 0,0587 \left(\frac{k_B T}{2JSa^2}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.18)$$

O número de átomos por unidade de volume é $\frac{Q}{a^3}$, onde $Q = 1, 2, 4$ para redes sc, bcc, fcc, respetivamente. $\left(\frac{\sum N_k}{NS}\right)$ é igual à mudança fracionária da magnetização $\frac{\Delta M}{M(0)}$ [72], então

$$\frac{\Delta M}{M(0)} = \frac{0,0587}{SQ} \left(\frac{k_B T}{2JS}\right)^{\frac{3}{2}}. \quad (2.19)$$

Este resultado é a lei de Bloch [34] $T^{\frac{3}{2}}$ que concorda com muitos resultados experimentais [35, 36, 74]. Entretanto, essa lei foi inferida considerando um ferromagneto infinito, ideal e utilizando ainda a aproximação de spins livres. Desta forma, é esperado que hajam ferromagnetos que não obedecem a essas condições. Um exemplo são as amostras com partículas pequenas, quanto menor o tamanho das partículas, maiores são as discrepâncias para a dependência de $M_s \times T$ proposta por Bloch. Isso ocorre principalmente devido a alguns aspectos que não foram considerados na formulação dessa lei, como diferentes estruturas, efeitos de bordas e geometrias das partículas.

2.3.2 Propostas sugestivas a lei de Bloch

Devido às discrepâncias encontradas, em diferentes amostras, quanto à dependência da magnetização de saturação com a temperatura, surgiram outras propostas com o objetivo de alcançar uma maior variedade de compostos, e, conseqüentemente, a maneira como a curva de magnetização de saturação em função da temperatura se comporta para tais. Considerando a interação entre ondas de spin em um material ferromagnético, Freeman Dyson, calculou algumas propriedades termodinâmicas desses materiais, onde obteve uma dependência em série de potências da temperatura para a magnetização de saturação (Equação 2.20).

$$M(T) = M(0) \left[S - a_0 \theta^{\frac{3}{2}} - a_1 \theta^{\frac{5}{2}} - a_2 \theta^{\frac{7}{2}} - a_3 S^{-1} \theta^4 + O(\theta^{\frac{9}{2}}) \right], \quad (2.20)$$

sendo a_1 , a_2 e a_3 coeficientes numéricos conhecidos para três tipos de redes cristalinas cúbicas, e $\theta = \frac{T}{2\pi T_c}$. Os dois primeiros termos da Equação 2.20 representam a lei de Bloch, pela qual as ondas de spin foram tratadas como partículas de Bose não interagentes e com massa efetiva constante. A correção da massa efetiva com a velocidade é representada pelos termos a_1 e a_2 e a correção devido à interação entre ondas de spin é sugerida pelo termo de menor ordem (a_3).

Mais recentemente, *Cojocarú* realizou uma proposta teórica e confirmou, de forma experimental, uma modificação para a lei de Bloch. Tal proposta foi realizada para um ferromagneto de Heisenberg em escalas nanométricas, onde a magnetização de saturação tem uma dependência de dois termos com a temperatura: T e $T^{\frac{3}{2}}$ (Equação 2.21)[41]. Onde A e C são constantes que dependem do tamanho das partículas e da estrutura cristalina do material.

$$\frac{M(T)}{M_s(0)} = 1 - AT^{\frac{3}{2}} + CT. \quad (2.21)$$

Uma outra proposta recente para a dependência da magnetização de saturação foi feita por *Kobler*. De forma experimental, ele observou que apenas um termo é suficiente para descrever tal dependência, esse termo é o T^ϵ . Essa proposta, mostrada na Equação 2.22, ficou conhecida como a **Lei de Bloch estendida**, sendo considerada uma lei de potência universal para a magnetização de materiais ferromagnéticos, válida até 85% da temperatura crítica T_c

$$M(T) = M_0(1 - T^\epsilon), \quad (2.22)$$

aqui, M_0 representa a magnetização de saturação a 0 K, e ϵ é o expoente universal com valores claramente definidos que dependem exclusivamente da dimensionalidade das interações magnéticas, do número quântico de spin inteiro ou semi-inteiro e da anisotropia. Esses valores estão listados na Tabela 1.

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

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

Diferentes trabalhos experimentais obtiveram resultados que concordam que dependência M_s x T obedece uma serie de potencia com apenas um termo de T [35, 36, 75–77]. A busca pelo comportamento da magnetização de saturação em faixas de temperatura bem acima de zero Kelvin é uma questão que ainda está em aberto e continua a chamar a atenção. Até então, nenhuma proposta citada indica como a geometria e o contorno podem interferir no comportamento de M_s x T para um ferromagneto. A seção 2.3.3 descreve em detalhes propostas que indicam como a geometria é relevante no estudo de M_s X T .

2.3.3 Influência da geometria e do contorno na dependência de M_s x T para nanopartículas magnéticas.

Cojocarú realizou uma proposta para a magnetização de saturação em função da temperatura que leva em consideração a geometria, o tamanho finito das partículas e a influência do meio externo em que as amostras estão submetidas. Considerando uma generalização do Hamiltoniano em três dimensões, foi resolvida a equação de Schrodinger com o objetivo de encontrar os autovalores de três diferentes condições de contorno. A condição de contorno livre foi a primeira a ser examinada; isto é, o meio externo em que a amostra está inserida não exerce influência sobre ela. Para a segunda condição de contorno, considera-se que as nanopartículas estão inseridas em um meio que possui um acoplamento semelhante aos campos internos. Já na última condição foi considerado que as nanopartículas estão livres apenas nas direções x e y . Esses contornos foram incorporados ao Hamiltoniano por meio da generalização do termo $\nu(S_0^z + S_{N-1}^z)$, que representa a aplicação de um campo externo nas extremidades de uma cadeia linear de spins [42]. A Tabela 2 apresenta os autos valores obtidos, isto é, os números de onda de mágnons.

Os números de onda relatados na Tabela 2 são utilizados para calcular a soma em 2.23

$$\frac{\Delta M}{M(0)} \equiv 1 - \frac{M(T)}{M(0)} = \frac{1}{VS} \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{q \neq 0} e^{-\beta n \epsilon_q}, \quad (2.23)$$

para resolver a soma da Equação 2.23 é considerado apenas os termos exponenciais mais relevantes e desconsiderando o campo de anisotropia na relação de dispersão de mágnons.

Condição de contorno	Número de onda de mágnons
Livre	$q_\xi = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi}; m_\xi = 0, \dots, N_\xi - 1$
influência externa 3D	$q_\xi = \frac{\pi m_\xi}{N_\xi + 1}; m_\xi = 0, \dots, N_\xi$
influência externa 1D	$q_\xi = \frac{\pi(2m_z + 1)}{N_z + 1}; m_z = 0, \dots, N_z - 1$

Tabela 2 – Valores dos números de onda de mágnons para cada contorno considerado.

A soma pode ser convertida em uma série de funções de Bessel modificadas, de acordo com cada condição de contorno, usando a generalização do formalismo desenvolvido por *Cojocarú* no trabalho [78], onde um somatório semelhante é resolvido usando uma função genérica unidimensional.

Após realizar uma série de processos matemáticos *S. Cojocarú e col.* [41, 78] derivaram, portanto, uma expressão final que depende de três constantes B , F e C :

$$M_s(T) = M_s(0)[1 - BT^{3/2} - FT \ln T - CT], \quad (2.24)$$

onde a constante B é conhecida da Lei de Bloch $T^{3/2}$, $C \sim \frac{1}{V}$ e $F \sim \frac{1}{4S} \left(\frac{1}{N_x} + \frac{1}{N_y} + \frac{1}{N_z} \right)$. A proposta realizada por *Cojocarú* sugere duas correções à lei de Bloch original. O primeiro termo da correção depende diretamente do tamanho da amostra e o segundo depende do seu formato. Nesta proposta, foi utilizado um cristal retangular, de modo que $V = N_x + N_y + N_z$, e o espaçamento entre as redes foi considerado como a unidade de medida.

A proposta apresentada tem sido usada principalmente para ajustar dados de magnetização de saturação e temperatura [79, 80]. Quanto a necessidade de compreender as influências dos efeitos de superfície e acoplamento de nanopartículas no comportamento $M_s \times T$, esta proposta se mostra bastante promissora. Principalmente devido a sua capacidade de abranger uma grande variedade de microestrutura.

2.4 Ressonância ferrimagnética em nanopartículas

A ressonância ferromagnética é um dos métodos mais utilizados para a caracterização de amostras ferromagnéticas. Os momentos magnéticos na amostra são excitados por um pequeno campo magnético oscilando com frequência na faixa de microondas, fazendo-os precessionar em torno de sua posição de equilíbrio (seu próprio eixo). Através da FMR é possível investigar as posições de equilíbrio da magnetização, anisotropias magnéticas e propriedades dinâmicas como constante giromagnética e o amortecimento. Diversos tipos de amostras magnéticas podem ser estudados, desde estruturas macroscópicas até filmes finos, incluindo nanopartículas. De forma independente, a ressonância ferromagnética foi descoberta de forma experimental, em 1919 por J. Griffiths e E. Zavoisky [81, 82], *C. Kittel*

realizou a primeira descrição teórica em 1948 [83]. Em 1935, *Landau e Lifshitz*, resolveram teoricamente o problema subjacente da dinâmica de relaxação do vetor de magnetização, o que finalmente levou ao desenvolvimento da equação básica da dinâmica de magnetização, a chamada equação Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) [84, 85].

Inicialmente é importante explicar as contribuições energéticas mais relevantes para as amostras ferromagnéticas. Para isso serão consideradas as aproximações macrospin, isto é, assumir que todos os momentos magnéticos na amostra estão alinhados paralelamente devido à interação de troca, e que o estado magnético da amostra pode, portanto, ser descrito por um único vetor de magnetização [86, 87]. A primeira contribuição de energia no ferromagneto é a energia de troca, que varia com a medida que os momentos se desviam do alinhamento paralelo. Entretanto, na aproximação macrospin os momentos estão sempre alinhados paralelamente, de forma que a energia de troca é constante, não necessitando de considerações detalhadas.

Para o caso particular, a primeira contribuição relevante é a de campo desmagnetizante. Esta é uma consequência direta das equações de Maxwell em um corpo espontaneamente magnetizado. o campo magnético de um ferromagneto é descrito por duas grandezas, a indução magnética (\vec{H}) e de campo magnético (\vec{B}). Essas grandezas são relacionadas da seguinte forma [88]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.25)$$

Além disso, para o campo \vec{B} , vale a seguinte equação de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0. \quad (2.26)$$

Substituindo a Equação 2.26 em 2.25 encontra-se o divergente de \vec{H}

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{H} = -\vec{\nabla} \cdot \vec{M}. \quad (2.27)$$

O campo \vec{H} pode ser decomposto em uma soma de dois campos, a primeira parte é o campo externo \vec{H}_{ex} causado por correntes ou outros ímãs, a segunda parte \vec{H}_d é chamada de campo desmagnetizante dentro da amostra [88]

$$\vec{H} = \vec{H}_{ex} + \vec{H}_d. \quad (2.28)$$

A escolha para esta decomposição é feita de tal forma que o campo desmagnetizante seja um campo conservativo, ou seja, que pode ser representado como um gradiente de potencial gerado pelas chamadas cargas magnéticas. Isto é análogo à primeira equação de Maxwell para o campo elétrico $\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$ com a densidade de carga, a densidade das cargas magnéticas pode ser identificada por comparação com a Equação 2.27 [88].

$$\rho_m = \vec{\nabla} \cdot \vec{M}$$

Em uma amostra magnetizada de forma homogênea, as cargas magnéticas estão localizadas na sua interface, uma vez que lá a magnetização muda ($\vec{\nabla} \cdot \vec{M} \neq 0$) [86]. O campo desmagnetizante atua na direção oposta à magnetização, como sugere o nome.

Para amostras com formas de elipses, magnetizadas de forma homogênea, o campo de desmagnetização pode ser calculado com exatidão. Pois o campo desmagnetizante linear à magnetização e, portanto, também homogêneo [87, 88].

$$\vec{H}_d = -N\vec{M}, \quad (2.29)$$

com o tensor de desmagnetização N , onde o traço do tensor de desmagnetização $\text{Tr}(N) = 1$ [88]. Para partículas espalhadas em um plano, formando um filme fino amplamente estendido, o comprimento e a largura são muito maiores que a espessura. Portanto, os componentes do campo desmagnetizante paralelo à superfície (direções X e Y) podem ser desprezados, uma vez que as cargas magnéticas estão muito distantes umas das outras [86, 89], Isso é correspondente a $N_{xx} = N_{yy} = 0$. Como o traço do tensor desmagnetizante é um, então $N_{zz} = 1$.

Então a energia desmagnetizante é a energia de uma amostra ferromagnética do seu próprio campo desmagnetizante. Para uma mudança na magnetização por $d\vec{M}$ em qualquer campo magnético \vec{H} , a mudança na densidade de energia é:

$$d\epsilon = -\mu_0 \vec{H} \cdot d\vec{M}. \quad (2.30)$$

Para calcular a densidade de energia desmagnetizante, o campo desmagnetizante da equação 2.29 é substituído na última equação no lugar de \vec{H} . O vetor magnetização é então dividido em magnitude e direção, de modo que $\vec{M} = M\vec{m}$, onde M é a magnitude da magnetização e \vec{m} é o vetor de direção unitária. Para uma amostra magnetizada até a saturação, a equação 2.30 deve ser integrada de 0 até a magnetização de saturação M_s em M , e a expressão fica:

$$\epsilon_{dem} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \vec{m} (N\vec{m}). \quad (2.31)$$

A segunda contribuição energética relevante é a anisotropia magnetocristalina, isso indica que em um corpo ferromagnético certas direções de magnetização são energeticamente preferidas. A simetria e estrutura da rede cristalina determinam as direções preferidas [86, 88, 89]. A forma mais simples de anisotropia é uma anisotropia uniaxial apontando para fora do plano da amostra, descrita pela seguinte fórmula

$$\epsilon_{ani} = K_U^\perp m_z^2. \quad (2.32)$$

Onde K_U^\perp é a constante de anisotropia associada (unidade: $\frac{J}{m^3}$) e m_z é a componente Z do vetor de magnetização unitária.

Por fim, a terceira contribuição relevante é a energia Zeeman. Se uma amostra magnetizada estiver em um campo magnético externo H_{ext} , os momentos magnéticos da

amostra interagem com o campo externo e o alinhamento paralelo da magnetização com campo externo é energeticamente mais favorável. O termo correspondente na densidade de energia é denominado termo de Zeeman e é dado por

$$\epsilon_{zee} = -\mu_0 M_S \vec{H}_{ex} \cdot \vec{m} \quad (2.33)$$

A densidade de energia total é calculada como a soma da desmagnetização, anisotropia e densidade de energia Zeeman

$$\epsilon = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 m_z^2 - K_U^\perp m_z^2 - \mu_0 M_S \vec{H}_{ex} \cdot \vec{m} \quad (2.34)$$

Para considerações teóricas adicionais, o campo magnético efetivo \vec{H}_{EFF} é de grande importância. É calculado a partir do gradiente da densidade de energia total em relação às coordenadas da magnetização \vec{H} [86, 88, 90].

$$\mu_0 \vec{H}_{EFF} = \frac{1}{M_S} \vec{\nabla}_{\vec{m}} \epsilon \quad (2.35)$$

Da densidade de energia total (equação 2.34) é possível obter a posição de equilíbrio da magnetização. Esta é dada por um mínimo da equação 2.34 com a restrição de que a quantidade do vetor de magnetização unitário é 1. Para esse objetivo, é conveniente parametrizar \vec{m} e o campo magnético externo H_{ex} em coordenadas esféricas. Realizando as derivadas em função de θ_M e φ_M e igualando a zero, encontra-se as posições de equilíbrio:

$$M_{eff} \cos(\theta_M) \sin(\theta_M) + H_0 \sin(\theta_H - \theta_M) = 0, \quad (2.36)$$

$$\varphi_H = \varphi_M. \quad (2.37)$$

2.4.1 Equação de Landau-Lifshitz-Gilbert

Assumindo uma magnetização constante no tempo, como feito em toda a seção 2.4, a partir de agora será investigado a evolução temporal do vetor de magnetização. Se a magnetização de um filme fino é desviada de sua posição de equilíbrio por um campo externo, então pode-se observar uma precessão da magnetização em torno do campo magnético efetivo. Neste processo, a magnetização retorna em espiral à sua posição de equilíbrio, onde fica paralela ao campo magnético efetivo, como mostra a Figura 6. A escala de tempo para este processo está na faixa de nanossegundos [86, 89]. Este comportamento da magnetização foi descrito teoricamente por Landau e Lifschitz em 1935 pela equação de Landau-Lifschitz [84].

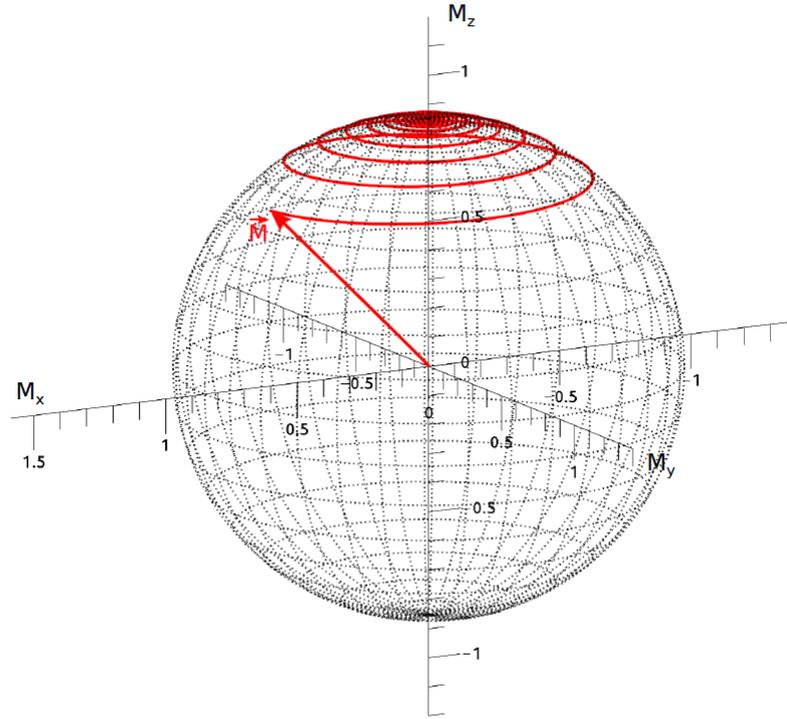


Figura 6 – Solução numérica da equação de Landau-Lifschitz-Gilbert para $\gamma = 200 \frac{GHz}{T}$, $\alpha = 0,05$, e $\mu_0 M_S = 0,852$ T. Foi realizado uma amplificação alta para melhor visualização. O campo efetivo aponta na direção z com uma intensidade constante de 1 T. É ver a precessão espiral da magnetização em direção à posição de equilíbrio na direção z (linha vermelha). Além disso, uma superfície esférica é indicada pelas linhas pontilhadas pretas [4].

A primeira parte da equação de Landau-Lifschitz descreve a precessão da magnetização em torno do campo magnético efetivo.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \times \vec{H}_{eff}, \quad (2.38)$$

onde $\gamma = \frac{eg}{2m_e}$ é a relação giromagnética do elétron com a carga elementar, m_e é a massa do elétron e o fator g que é usado para elétrons livres é de aproximadamente 2.0023. Esta equação descreve em geral uma precessão elíptica da magnetização em torno do campo magnético efetivo. No entanto, a equação 2.39 ainda não descreve o retorno da magnetização à posição de equilíbrio, pois falta um mecanismo de amortecimento. Landau e Lifschitz inseriram um termo de amortecimento em sua equação [84]. Entretanto, para grandes amortecimentos, este termo fornecia um comportamento fisicamente incorreto. Assim, Gilbert introduziu um termo de amortecimento que fornece o comportamento fisicamente correto [85]. Dessa forma, a equação 2.39 se torna

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma\mu_0\vec{M} \times \vec{H}_{eff} + \alpha\vec{m} + \frac{d\vec{m}}{dt}, \quad (2.39)$$

onde foi utilizado o vetor unitário de magnetização $\vec{m} = \vec{M}/M_S$ e foi introduzido o parâmetro de amortecimento de Gilbert, que indica a força do amortecimento o segundo

termo da soma é chamado de termo de amortecimento de Gilbert e leva ao relaxamento da magnetização para a posição de equilíbrio [86]. A Figura 6 mostra uma solução numérica do LLG. Sob a influência do LLG, a magnetização se move basicamente sobre uma superfície esférica.

Para o cálculo da condição de ressonância do FMR, o sistema de coordenadas XYZ não é conveniente. Para simplificar o cálculo, será introduzido um sistema de coordenadas adequado. Portanto, o sistema de coordenadas xyz é usado, com seu eixo x apontando na direção de \vec{M} . Na Figura 7 são mostrados os dois sistemas de coordenadas e o vetor de magnetização.

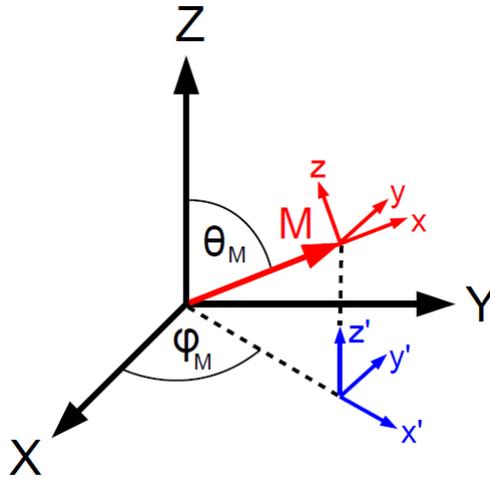


Figura 7 – Sistemas de coordenadas adotados para cálculos das condições de FMR e o vetor de magnetização [4].

A transformação de coordenadas do sistema XYZ para o sistema xyz , é dada pela seguinte equação

$$\begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = T_{XYZ}^{xyz} \begin{pmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta_M \cos\varphi_M & \sin\theta_M \sin\varphi_M & \cos\theta_M \\ -\sin\varphi_M & \cos\varphi_M & 0 \\ -\cos\theta_M \cos\varphi_M & -\cos\theta_M \sin\varphi_M & \sin\theta_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{pmatrix}, \quad (2.40)$$

a transformação inversa, do sistema xyz para o sistema XYZ , também serão importantes. Isto é dado por

$$\begin{pmatrix} M_X \\ M_Y \\ M_Z \end{pmatrix} = T_{xyz}^{XYZ} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sin\theta_M \cos\varphi_M & -\sin\varphi_M & -\cos\theta_M \cos\varphi_M \\ \sin\theta_M \sin\varphi_M & \cos\varphi_M & -\cos\theta_M \sin\varphi_M \\ \cos\theta_M & 0 & \sin\theta_M \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix}. \quad (2.41)$$

O campo efetivo na coordenada XYZ , deve agora ser transferido para o sistema de coordenadas xyz . Isto é feito por multiplicação com a matriz de transformação da equação 2.40, de forma que $\mu_0 \vec{H}_{eff} = T_{XYZ}^{xyz}(\mu_0 \vec{H}_{EFF})$. Isso da

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{eff,x} = \mu_0 \sin(\theta_M) \cos(\varphi_M) H_{ex,X} + \mu_0 \sin(\theta_M) \sin(\varphi_M) H_{ex,Y} + \\ \mu_0 \cos(\theta_M) H_{ex,Z} - \mu_0 \cos(\theta_M) M_{eff} m_Z; \end{aligned} \quad (2.42)$$

$$\mu_0 H_{eff,y} = -\mu_0 \sin(\varphi_M) H_{ex,X} + \mu_0 \cos(\varphi_M) H_{ex,Y}; \quad (2.43)$$

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{eff,z} = -\mu_0 \cos(\theta_M) \cos(\varphi_M) H_{ex,X} - \mu_0 \cos(\theta_M) \sin(\varphi_M) H_{ex,Y} + \\ \mu_0 \sin(\theta_M) H_{ex,Z} - \mu_0 \sin(\theta_M) M_{eff} m_Z. \end{aligned} \quad (2.44)$$

Agora, a componente Z da magnetização deve ser substituída pelas componentes da magnetização no sistema de coordenadas xyz. Isso é feito usando a transformação inversa T_{xyz}^{XYZ} (equação 2.41), de modo que

$$m_Z = \cos(\theta_M) m_x + \sin(\theta_M) m_z \quad (2.45)$$

é válido. Além disso, o campo externo estático \vec{H}_0 deve ser expresso em coordenadas esféricas e deve ser adicionado um pequeno campo de excitação de micro-ondas h com a frequência angular ω .

$$\vec{H}_{ex} = \begin{pmatrix} H_0 \sin(\theta_H) \cos(\varphi_H) \\ H_0 \sin(\theta_H) \sin(\varphi_H) \\ H_0 \cos(\theta_H) \end{pmatrix} + \vec{h} e^{i\omega t}. \quad (2.46)$$

Usando os teoremas de adição das funções trigonométricas, o campo efetivo pode ser calculado a partir das equações 2.45 e 2.46, simplificando a expressão seguinte

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{eff,X} = \mu_0 H_0 (\sin(\theta_M) \sin(\theta_H) \cos(\varphi_H - \varphi_M) + \cos(\theta_M) \cos(\theta_H)) - \\ \mu_0 M_{eff} \cos(\theta_M) (\cos(\theta_M) m_x + \sin(\theta_M) m_z) \mu_0 h_x e^{i\omega t}; \end{aligned} \quad (2.47)$$

$$\mu_0 H_{eff,Y} = \mu_0 H_0 \sin(\theta_M) \sin(\varphi_H - \varphi_M) + \mu_0 h_y e^{i\omega t}; \quad (2.48)$$

$$\begin{aligned} \mu_0 H_{eff,Z} = \mu_0 H_0 (-\cos(\theta_M) \sin(\theta_H) \cos(\varphi_H - \varphi_M) + \sin(\theta_M) \cos(\theta_H)) - \\ \mu_0 M_{eff} \sin(\theta_M) (\cos(\theta_M) m_x + \sin(\theta_M) m_z) \mu_0 h_z e^{i\omega t} \end{aligned} \quad (2.49)$$

Para experimentos de FMR, as excitações de micro-ondas são baixas, de tal forma que o desvio da magnetização é pouco desviada da sua posição de equilíbrio, isto é, $m_x \approx 1$ e $m_y, m_z \ll 1$. Assim, usando a posição de equilíbrio da magnetização, apresentadas nas equações 2.36 e 2.37, é possível simplificar ainda mais o campo efetivo [86].

$$\mu_0 H_{eff,x} = \mu_0 H_0 \cos(\theta_H - \theta_M) - \mu_0 M_{eff} \cos(\theta_M) (\cos(\theta_M) m_x + \sin(\theta_M) m_z) + \mu_0 h_x e^{i\omega t}; \quad (2.50)$$

$$\mu_0 H_{eff,y} = \mu_0 h_y e^{i\omega t}; \quad (2.51)$$

$$\mu_0 H_{eff,z} = -\mu_0 M_{eff} \sin^2(\theta_M) m_z + \mu_0 h_z e^{i\omega t}. \quad (2.52)$$

O movimento do vetor de magnetização sob um campo magnético de alta frequência é descrito pela equação de Landau-Lifshitz-Gilbert. Como esta é uma equação diferencial não linear, uma solução analítica geralmente não é possível. Entretanto, para pequenos campos de excitação \vec{h} , é possível uma linearização para o vetor de magnetização unitário, de acordo com a proposta seguinte,

$$\vec{m} = \begin{pmatrix} 1 \\ m_y e^{i\omega t} \\ m_z e^{i\omega t} \end{pmatrix}. \quad (2.53)$$

A aproximação 2.53 é substituída na equação LLG (2.39) e seus termos são linearizados, isto é, desconsiderado os termos de ordem quadrática ou maior em m_y e m_z . Assim os campos efetivos das equações 2.51 e 2.52 são inseridos na solução, novamente é desconsiderado os termos de ordens maiores e os termos cruzados. Logo a componente x de LLG é uma solução trivial e ficamos com as duas soluções a seguir [86, 89, 90]:

$$0 = i\frac{\omega}{\gamma} + \left(\mathfrak{B}_{eff} + \alpha i\frac{\omega}{\gamma} \right) m_z - \mu_z h_z, \quad (2.54)$$

$$0 = -i\frac{\omega}{\gamma} m_z + \left(\mu_0 \mathfrak{H}_{eff} + \alpha i\frac{\omega}{\gamma} \right) m_y - \mu_0 h_y, \quad (2.55)$$

então, foram introduzidos a indução magnética efetiva \mathfrak{B}_{eff} e o campo magnético efetivo \mathfrak{H}_{eff} , de modo que

$$\mathfrak{B}_{eff} = \mu_0 H_0 \cos(\theta_H - \theta_M) - \mu_0 M_{eff} \cos(2\theta_M) \quad (2.56)$$

$$\mu_0 \mathfrak{H}_{eff} = \mu_0 H_0 \cos(\theta_H - \theta_M) - \mu_0 M_{eff} \cos^2(\theta_M) \quad (2.57)$$

A condição de ressonância do FMR pode ser obtida a partir dos resultados para m_y e m_z . Desconsiderando o amortecimento α geralmente muito pequeno, o máximo da amplitude de precessão da magnetização é dado pelo zero do denominador de m_y ou m_z .

Isso leva à uma condição de ressonância, a frequência angular de micro-ondas para a qual a ressonância ocorre em um dado campo magnético H_{FMR} :

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = \mu_0 \mathfrak{B}_{eff} \mathfrak{H}_{eff} \Big|_{H_0=H_{FMR}} \quad (2.58)$$

Após ser obtido a posição da ressonância ferromagnética, agora é possível derivar a forma das curvas de absorção medidas no experimento. Inicialmente, as suscetibilidades dinâmicas são definidas por

$$\vec{m} = \chi \vec{h} \quad (2.59)$$

com o tensor de suscetibilidade χ . Os componentes do tensor de suscetibilidade podem ser determinados usando os resultados para m_y e m_z obtidos anteriormente.

$$\chi_{yy} = \frac{-\mu_0 \left(\mathfrak{B}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right)}{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 - \left(\mathfrak{B}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right) \left(\mu_0 \mathfrak{H}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right)} \quad (2.60)$$

$$\chi_{yz} = -\chi_{zy} = \frac{-\mu_0 \frac{i\omega}{\gamma}}{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 - \left(\mathfrak{B}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right) \left(\mu_0 \mathfrak{H}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right)}; \quad (2.61)$$

$$\chi_{zz} = \frac{-\mu_0 \left(\mathfrak{H}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right)}{\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 - \left(\mathfrak{B}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right) \left(\mu_0 \mathfrak{H}_{eff} + \frac{i\alpha\omega}{\gamma} \right)}. \quad (2.62)$$

A parte imaginária das suscetibilidades determinam a absorção de micro-ondas na amostra e a forma da linha medida. A seguir, é derivada a susceptibilidade χ_{yy} como um exemplo. Os cálculos podem ser realizados para as outras suscetibilidades de forma análoga. A equação assumida para χ_{yy} é a 2.60. A condição de ressonância usada para $\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2$ está na equação 2.58. Então o numerador e o denominador são desenvolvidos em torno do campo ressonante H_{FMR} em H_0 para termos de primeira ordem e desconsiderando os termos proporcionais a $\alpha(H_0 - H_{FMR})$ e α^2 . Isso produz:

$$\chi_{yy} = \frac{\mu_0 \left(\mathfrak{B}_{FMR} + \frac{\partial \mathfrak{B}_{eff}}{\partial H_0} \Big|_{H_0=H_{FMR}} \delta H + i\mu_0 \Delta H \right)}{\left(\mathfrak{B}_{FMR} \frac{\partial \mathfrak{H}_{eff}}{\partial H_0} \Big|_{H_0=H_{FMR}} + \mathfrak{H}_{FMR} \frac{\partial \mathfrak{B}_{eff}}{\partial H_0} \Big|_{H_0=H_{FMR}} \right) \mu_0 \delta H + \left(\mathfrak{B}_{FMR} + \mu_0 \mathfrak{H}_{FMR} \right) i\mu_0 \Delta H}. \quad (2.63)$$

Aqui, temos o campo e a magnetização efetiva na condição da ressonância $\mathfrak{B}_{FMR} = \mathfrak{B}_{eff} \Big|_{H_0=H_{FMR}}$ e $\mathfrak{H}_{FMR} = \mathfrak{H}_{eff} \Big|_{H_0=H_{FMR}}$, respectivamente. δH é a diferença entre o campo externo e o campo ressonante ($H_0 - H_{FMR}$). Além disso, a largura da linha (metade da largura a meia altura) foi definida como $\mu_0 \delta H = \frac{\alpha\omega}{\gamma}$

Calculando as derivadas usando as equações 2.56 e 2.57 e multiplicando pelo complexo conjugado do denominador, obtém-se a forma de linha da susceptibilidade χ_{yy} .

$$\chi_{yy} = \frac{\mathfrak{B}_{FMR}}{(\mathfrak{B}_{FMR} + \mu_0 \mathfrak{I}_{FMR}) \Delta H} \left(\frac{\Delta H (H_0 - H_{FMR}) - \Delta H^2}{(H_0 - H_{FMR})^2 + \Delta H^2} + \frac{\mu_0 \Delta H}{\mathfrak{B}_{FMR}} \right). \quad (2.64)$$

Assim, pode-se ver que a parte real da suscetibilidade χ_{yy} tem a forma de uma curva de Lorentz antisimétrica, enquanto a parte imaginária tem a forma de uma curva de Lorentz simétrica. A forma de linha de todas as suscetibilidades é mostrada como exemplo na Figura 8.

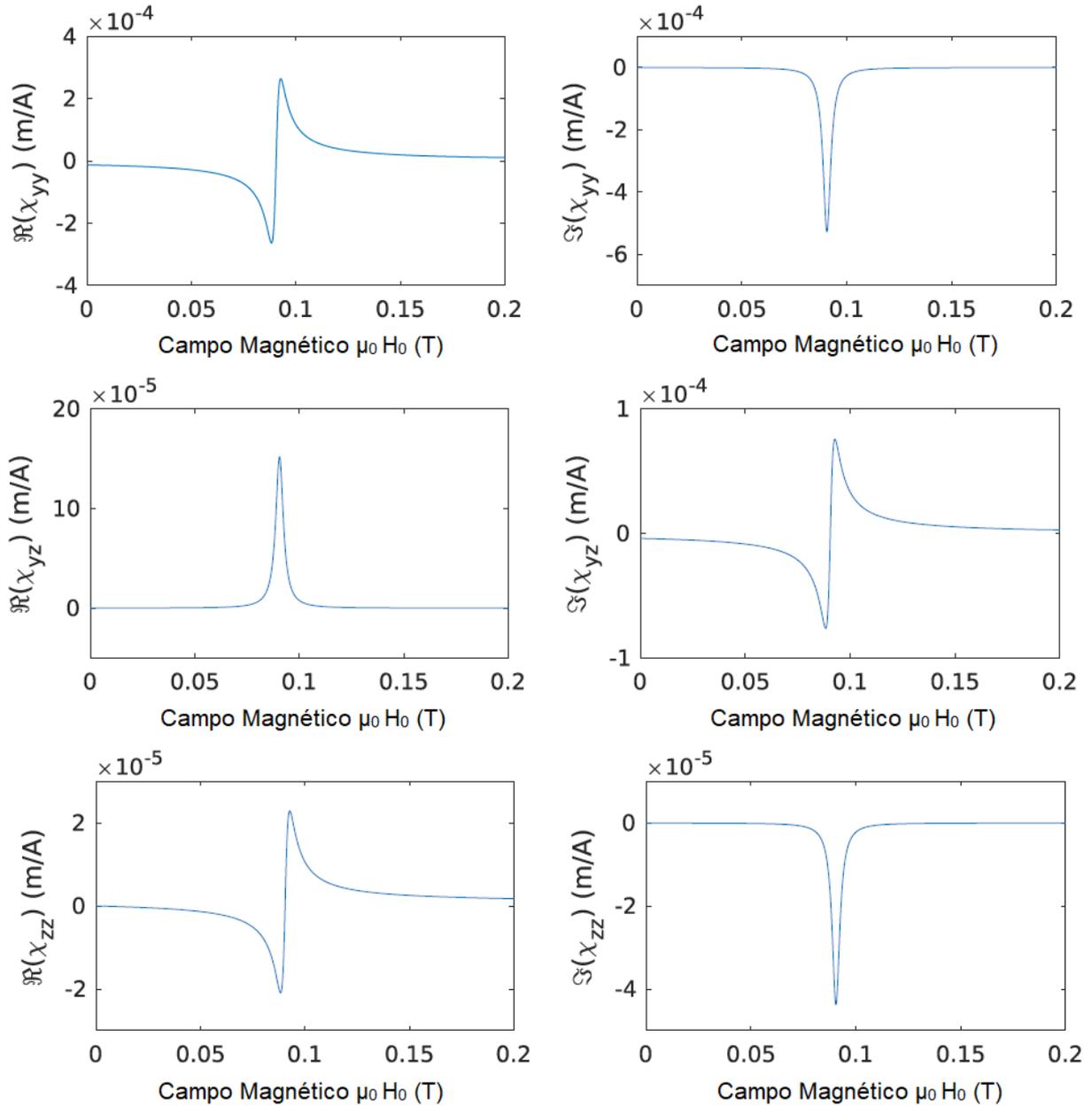


Figura 8 – Padrão de comportamento das partes real e imaginária. Usando os valores $\omega = 2\pi 10 \text{ Hz}$, $\gamma = 200 \frac{\text{GHz}}{\text{T}}$, $\mu_0 M_S = 1 \text{ T}$ e $\alpha = 0,007$. As partes reais de χ_{yy} e χ_{zz} têm a forma de uma curva de Lorentz antissimétrica e as partes imaginárias são curvas de Lorentz simétricas. O oposto é verdadeiro para χ_{yz} [4].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

Este capítulo tem o objetivo de descrever os principais métodos e técnicas experimentais utilizados nesse trabalho. É relatado o método sol gel para a obtenção das amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ (YIGLa), com diferentes temperaturas de síntese. Na seção 3.2, é apresentada de forma sucinta a técnica de difração de raios-X usada para a caracterização das amostras e as informações técnicas do equipamento utilizado. Neste tipo de caracterização, podem-se obter as informações das fases cristalinas e determinar a presença de impurezas e o tamanho médio de cristalito em cada fase presente. Na seção 3.3, é apresentada a espectroscopia Raman, com a descrição de seus princípios físicos e suas vantagens em relação a outras técnicas de caracterização. Também é destacada a importância dessa técnica na caracterização do nosso composto. Na seção 3.4, são apresentadas as características da técnica de microscopia eletrônica de varredura, bem como a importância de sua utilização em nosso trabalho. Na seção 3.5, é relatada a técnica de Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), juntamente com as informações técnicas do equipamento utilizado para a caracterização magnética das amostras. Na seção 3.6, são expostos os princípios físicos da ressonância ferromagnética, destacando-a como uma das técnicas mais poderosas e consolidadas para o estudo das propriedades magnéticas de filmes finos.

3.1 Síntese das amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ pelo método sol gel em diferentes temperaturas de preparação

As amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ foram obtidas através do método sol gel. Os materiais utilizados para a preparação das amostras de $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ encontram-se na Tabela 3.

Material	Fórmula	Pureza	Fornecedor
Nitrato de ítrio hexahidratado	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,8%	Sigma-Aldrich
Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	99,9%	Sigma-Aldrich
Nitrato de lantânio hexahidratado	$La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	99,9%	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico anidro	$C_6H_3O_7$	99,5%	Sigma-Aldrich

Tabela 3 – Materiais de partida utilizados para sintetizar YIG dopado com La. Informando a pureza de cada reagente.

Primeiramente, em 25 ml de água destilada, foram dissolvidos os nitratos de ítrio

($Y(NO_3)$) e de ferro ($Fe(NO_3)$). Em outro recipiente, foram dissolvidos o nitrato do material dopante ($La(NO_3)$) e 0,1 M de ácido cítrico em 25 ml de água destilada. Passada 1 hora sob agitação, as soluções foram misturadas de forma gradual. O pH foi mantido constante em 2 pela adição de hidróxido de amônio (NH_4OH). O controle do pH desempenha um papel crucial na preparação de materiais pelo método sol gel. Preparar géis com ácido cítrico em pH elevado não é apropriado, pois há uma grande probabilidade de ocorrer a precipitação da solução [91, 92].

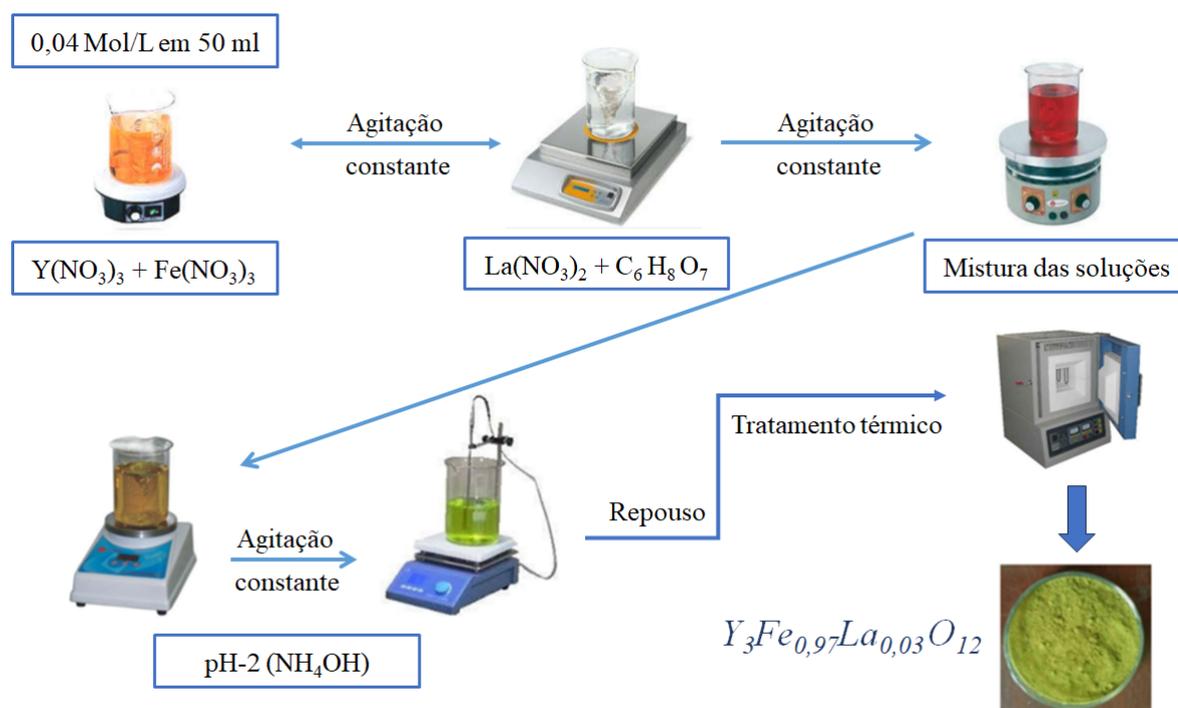


Figura 9 – Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ em diferentes temperaturas de síntese, relatadas na Tabela 4 [5].

A mistura foi aquecida a $90\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas com agitação contínua para formar um gel. Em seguida, o material foi deixado em repouso por 24 horas à temperatura ambiente ($22\text{ }^\circ\text{C}$). Para a secagem do gel, foi realizado um tratamento térmico a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 36 horas, com uma taxa de aquecimento de $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Em seguida, as amostras foram aquecidas a $450\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e mantidas nessa temperatura por 1 hora para queimar os compostos orgânicos presentes devido aos nitratos e ao ácido cítrico, formando o aerogel. Após a formação do aerogel temperatura foi reduzida para $22\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

O aerogel foi dividido em 5 partes, onde finalmente passaram pelo último tratamento térmico a fim de obter 5 amostras com diferentes temperaturas de síntese. As temperaturas de sinterização de cada amostra foram $800\text{ }^\circ\text{C}$, $850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$. Cada amostra permaneceu na sua temperatura de síntese por 2 horas, em seguida a temperatura foi reduzida a $22\text{ }^\circ\text{C}$. A taxa de aquecimento e resfriamento para

todas as amostras foi de 1 °C/min.

Por fim, a Tabela 4 apresenta as 5 amostras obtidas a partir do método sol gel com diferentes temperaturas de sinterização. Além das suas respectivas nomenclaturas.

$Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$					
Temperatura	800 °C	850 °C	900 °C	1000 °C	1100 °C
Nomeclatura	YIGLa800	YIGLa850	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100

Tabela 4 – Amostras que foram produzidas e suas respectivas nomenclaturas considerando as temperaturas de preparação.

3.2 Difração de raios-X (DRX)

Entre as principais técnicas utilizadas para caracterizar materiais cristalinos está a difratometria de raios-X, que possui um amplo campo de aplicações na ciência. Essa técnica é amplamente utilizada em diversos estudos para caracterizar a granada de ítrio e ferro dopada [44, 80, 93–96].

Ao incidir em uma série obstaculo uma onda eletromagnética pode sofrer dispersão; para que ocorra a dispersão é necessário que os obstáculos estejam regularmente separados a uma distância com a mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da onda incidente. As ondas dispersas apresentam diferenças de fase entre si, e as interferências entre essas ondas com diferentes fases resultam no fenômeno da dispersão. [97, 98].

As ondas eletromagnéticas que apresentam baixo comprimento de onda, comparável ao espaçamento atômico nos sólidos, são os raios-X, com valores de 0,1 a 100 Å [97]. Ao incidir o raio-X sobre um solido, parte da radiação é dispersada em todas as direções, isso ocorre devido à interação com os elétrons de cada átomo irradiado. A partir da ondulatória é possível considerar que o elétron absorve e reemite instantaneamente a onda, ou seja, o elétron age como um centro emissor de raios-X. Como os átomos da estrutura cristalina são regularmente espaçados, é possível observar relações periódicas entre as fases dos espalhamentos; assim ocorre a interferência dos raios-X [97, 98].

Para que haja difração de raios-X (interferência construtiva entre as ondas) em um cristal, é necessário que seja satisfeita uma relação entre o comprimento de onda e os comprimentos das trajetórias das ondas. Tal condição é expressa pela de Bragg, conforme mostrado na Equação 3.1 e pela Figura 10 [97, 98].

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

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

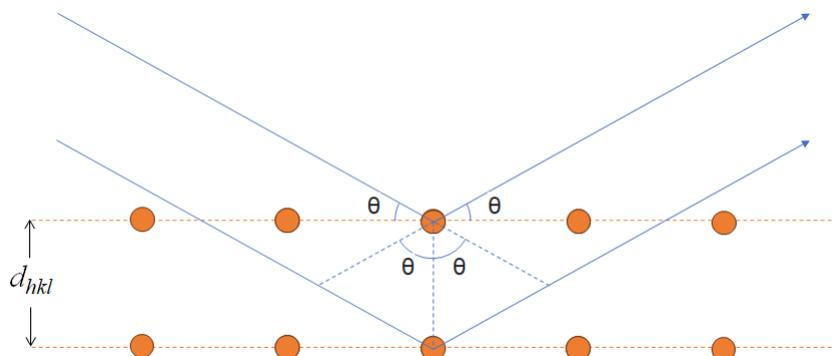


Figura 10 – Esquema representativo da difração de raios-X por planos de átomos.

A partir do difratograma de raios-X, é possível determinar a estrutura cristalina e analisar, de forma quantitativa, as fases dos materiais. Uma das formas de obter essas informações é utilizando o método Rietveld. Esse método é baseado na comparação entre o difratograma de raios-X obtido experimentalmente e um difratograma calculado analiticamente a partir dos dados estruturais (parâmetros cristalográficos) das fases conhecidas. Em resumo, o método Rietveld consiste em obter representações por expressões analíticas de um padrão de difração e ajustá-lo ao padrão medido experimentalmente, utilizando o método dos mínimos quadrados. A partir do refinamento utilizando este método, é possível obter: estrutura cristalina, célula unitária, análise de microestrutura regular, análise quantitativa de fases e determinação de orientação [99]. Uma grande vantagem do método Rietveld é a não necessidade de preparação de uma amostra padrão para fazer a comparação das intensidades dos picos, um padrão de difração pode ser obtido por modelos matemáticos [99]. Além disso, o modelo matemático permite a correção de efeitos de aberrações sistemáticas, oriundas da geometria do difratômetro de raios-X e da estrutura da amostra. Alguns indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo de cálculo, servem para verificar a concordância entre o refinamento e o difratograma medido, ou seja, determina a qualidade do ajuste. Esses indicadores são os valores de R_p , R_{wp} , R_{exp} , R_{Bragg} e o χ^2 .

As medidas de difração de raio-X das amostras de nanopartículas de YIG dopado com Lantânio, foram realizadas em um difratômetro de raios-X marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação Cu $K\alpha$ e filtro de Ni instalado no Departamento de Física (DF-UFPE). Foi utilizado um intervalo de varredura 2θ entre 15 e 85 graus com passo de 0,01 graus por segundo. Para cada amostras foram realizadas várias medidas em diferentes temperaturas, de 100K até 300K, variando a temperatura em 20K a cada medida.

Com o objetivo de identificar e quantificar as fases presentes em todas as amostras, se realizou o refinamento pelo método de Rietveld. Os dados iniciais dos parâmetros de rede e das posições atômicas (x, y, z) foram retirados do banco de dados COD (Crystallography Open Database). A partir dos parâmetros usados como referencial, realizou-se o refinamento Rietveld para obter o perfil do difratograma calculado. O programa utilizado para o refinamento foi o General Structure Analysis System-II (GSAS-II).

3.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de análise que envolve a incidência de um feixe de luz monocromática com frequência ν_0 sobre uma amostra de interesse para determinar suas características moleculares. Após a incidência, o feixe é dispersado e pode ser examinado. A maior parte da luz dispersada mantém a mesma frequência da luz incidente; no entanto, uma pequena fração da luz apresenta uma mudança de frequência devido à interação da luz com a matéria. A luz que mantém a mesma frequência ν_0 que a luz incidente é chamada de espalhamento Rayleigh e não oferece nenhuma informação sobre a composição da amostra. A luz dispersada que apresenta uma frequência distinta da luz incidente é aquela que é responsável por proporcionar informações sobre a composição molecular da amostra, essa é chamada de dispersão Raman. As frequências Raman ($+\nu_r$ e $-\nu_r$) são independentes da radiação incidente e fornecem detalhes sobre as características do estado físico e da natureza química da amostra.

Essas variações de frequência percebidas no fenômeno de dispersão Raman equivalem a uma variação de energia [6]. Moléculas e redes cristalinas, formadas por íons e átomos ligados, estão submetidas a constantes de movimentos de vibração e rotação. Essas oscilações ocorrem em frequências específicas e bem determinadas dependendo da massa das partículas que intervêm e do comportamento dinâmico das ligações presentes. Para cada um dos movimentos da molécula, vibracionais ou rotacionais, há um valor determinado de energia molecular. A Figura 11 apresenta um diagrama energético em que cada estado de energia é representado por uma linha horizontal.

Quando os fótons de um feixe de luz incidente, com energia $h\nu_0$ (sendo h a constante de Planck), possuem energia muito superior à diferença de energia entre dois níveis vibracionais (ou rotacionais) de uma molécula, a maioria deles atravessa a molécula sem interação significativa. Entretanto, uma pequena fração dos fótons é dispersada, aproximadamente 1 fóton dispersado para cada 10^{11} fótons incidentes. Esse processo de dispersão pode ser explicado da seguinte forma: o fóton incidente excita temporariamente a molécula para um nível de energia vibracional superior, ainda que este não seja permitido. Em seguida, a molécula retorna rapidamente para um nível de energia permitido, emitindo um fóton. A frequência do fóton emitido depende da diferença de energia entre os níveis envolvidos na transição.

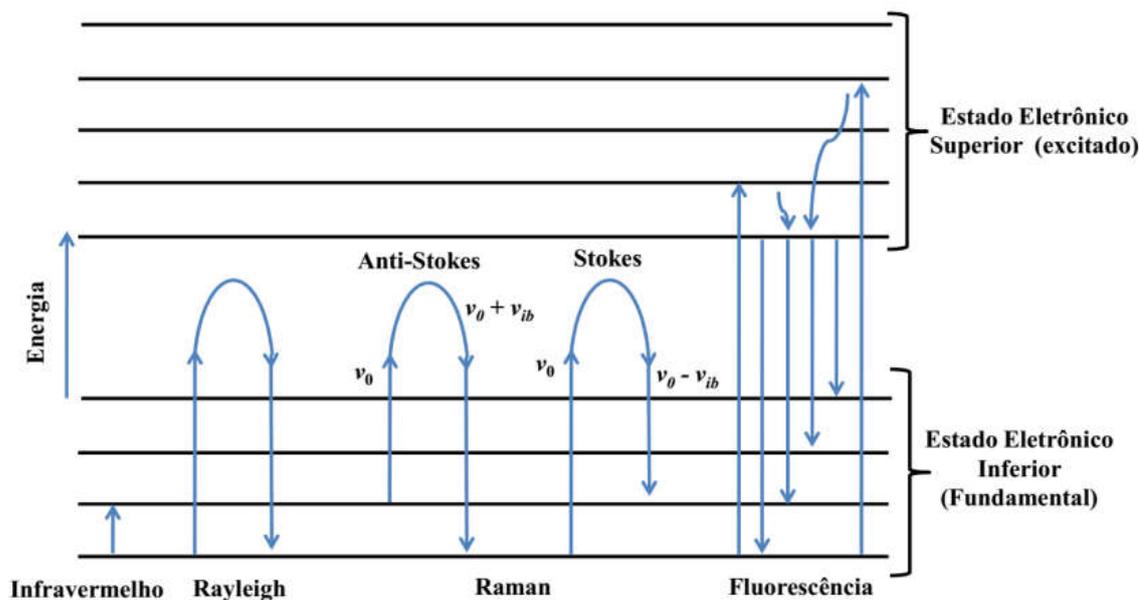


Figura 11 – Diagrama energético onde as linhas horizontais representam estados vibracionais distintos, além disso, são mostrados as transições entre estados energéticos para diferentes interações luz-matéria [6].

A partir da interação fóton-molécula, é possível que os seguintes casos sejam distinguidos: i) Quando o resultado é um fóton dispersado com a mesma frequência do fóton incidente, diz-se que a colisão é elástica, pois tanto o fóton quanto a molécula não apresentam mudanças em seu estado energético; a molécula retorna ao nível de energia original, e o fóton dispersado mantém a mesma frequência ν_0 do incidente, resultando no espalhamento Rayleigh; ii) Se a interação resulta em um fóton dispersado com uma frequência diferente da do fóton incidente, a colisão é considerada inelástica, indicando que houve transferência de energia entre a molécula e o fóton. Dois fenômenos diferentes podem ocorrer nesse último caso: i) Quando a frequência do fóton dispersado é menor que a do fóton incidente, ocorre uma transferência de energia do fóton para a molécula, que, após alcançar um estado de energia não permitido, retorna a um estado permitido superior ao original; o fóton é disperso com a frequência $\nu_0 - \nu_r$, resultando na dispersão Raman Stokes; ii) Quando a frequência do fóton dispersado é maior que a do incidente, ocorre uma transferência de energia da molécula para o fóton. Isso significa que a molécula, antes da colisão, não estava em seu estado vibracional fundamental, mas sim em um estado de maior energia, e somente após a colisão retorna ao estado fundamental; o fóton é disperso com a frequência $\nu_0 + \nu_r$, resultando na dispersão Raman anti-Stokes. Cada material apresentará um conjunto característico de valores ν_r , dependendo de sua estrutura poliatômica e da natureza das ligações químicas que o compõem [6].

Estes fenômenos são capturados pelo espectro Raman, que representa a intensidade óptica dispersada em função do número de onda normalizado ν . Sendo o número de onda normalizado proporcional à frequência e inversamente proporcional ao comprimento de

onda com unidade cm^{-1}

$$\nu = v/c = 1/\lambda \quad [cm^{-1}].$$

Além disso, o espectro Raman é composto por uma banda principal, chamada de banda Rayleigh, e por duas séries de bandas secundárias: as bandas Raman Stokes e anti-Stokes, que estão situadas simetricamente em relação à banda Rayleigh. É fundamental lembrar que o deslocamento das frequências Raman é independente da frequência incidente ν_0 . Por isso, é comum utilizar esse deslocamento como a abscissa para representar os espectros Raman, com o centro da banda Rayleigh posicionado como a origem do eixo. Assim, no eixo das abscissas, será mostrada a diferença entre a frequência Raman e a de excitação do laser, normalizada pela velocidade da luz [6].

$$\nu = (v - \nu_0)/c \quad [cm^{-1}]$$

De acordo com a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann, em temperatura ambiente, 99% das moléculas estão no estado vibracional de menor energia. Dessa forma, a probabilidade de ocorrerem transferências de energia cuja a dispersão é Raman Stokes é muito maior a dispersão anti-Stokes. Sendo assim, a intensidade da dispersão Raman Stokes maior que à Raman anti-Stokes em uma ordem de 100 [6]. Essa diferença faz com que normalmente se trabalhe medindo apenas o efeito Stokes e assim, por conveniência, o resultado é expresso na parte positiva do eixo. Em situações específicas é possível se produzir um efeito de fluorescência junto com o efeito Raman (fenômeno de absorção), devido à natureza química da amostra estudada. Esse efeito pode mascarar as bandas Raman, nessa situação específico poderia ser interessante medir o efeito anti-Stokes.

Aplicada diretamente sobre a amostra, a espectroscopia Raman é uma técnica que oferece algumas vantagens em relação a outras técnicas de caracterização. A amostra não é destruída, sua superfície não sofre nenhuma alteração durante a medida, e não é necessária nenhuma preparação previa na amostra para realizar a medida. A composição química de compostos orgânicos e inorgânicos podem ser analisadas pela espectroscopia Raman. Além disso, materiais em todos os estados podem ser analisados: sólidos, líquidos ou gasosos.

A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada em nosso trabalho para nos ajudar a entender a incorporação de íons La^{3+} na estrutura da granada de ítrio e ferro. Além disso, através desta técnica foi possível deduzir o possível sítio de ocupação de íons de La^{3+} na estrutura. Para isto, as medidas foram realizadas no Departamento de Química da Universidade Federal de Pernambuco, usando um espectrômetro Modelo QE6500, com um laser de diodo e comprimento de onda de 785 nm, sendo a potência utilizada de 359 mW.

3.4 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (SEM, Scanning Electron Microscope, em inglês) é capaz de produzir imagens topográficas em escala nanométrica em alta resolução. Os elétrons secundários que são gerados pela interação de um feixe de elétrons com a amostra, tornam possível a produção dessas imagens [100]. Essa interação pode resultar em vários processos, como a emissão de elétrons retroespalhados, elétrons secundários, elétrons Auger e raios-X característicos e outros. Entre essas interações, as mais importantes são aquelas que produzem elétrons secundários e retroespalhados. Os elétrons secundários são sensíveis à topografia da amostra, pois são originados de sua superfície e o detector é posicionado com um ângulo em relação ao feixe original. Além de estudar a topografia, os elétrons retroespalhados podem ser usados para analisar a diferença de composição entre regiões. No entanto, os estudos de topografia com elétrons retroespalhados são menos comuns, pois para gerar sinais fortes é necessário uma alta tensão para acelerar o feixe de elétrons incidentes, o que aumenta o volume de interação e compromete a resolução espacial. Esse sinal é comumente usado para estudos de composição, uma vez que os elétrons retroespalhados são sensíveis ao raio atômico médio da região impactada pelo feixe. Portanto, partículas sobre um substrato com número atômico muito diferente produziriam um sinal claro na interface partículas/substrato.

Finalmente, as imagens de MEV apresentadas neste trabalho para o pó de YIG dopado com La, foram obtidas no Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (CETENE), utilizando um microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG 20, FEI Company. De maneira geral, essa técnica foi fundamental para nosso trabalho, pois possibilitou a observação da morfologia das partículas. Isso, por sua vez, foi essencial para discutir alguns dos fenômenos observados durante as caracterizações realizadas.

3.5 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

Baseia-se na lei da indução de Faraday, a técnica de magnetometria da amostra vibrante (VSM, vibrating sample magnetometry) permite colher informações sobre o momento magnético de um material. Essa técnica tem se consolidado como uma ferramenta crucial para a investigação magnética de diversos materiais, como pós nanocristalinos, sistemas macroscópicos em geral, antiferromagnetos, vidros de spin, ímãs permanentes e filmes finos. Além disso, a técnica tem sido amplamente aplicada em trabalhos envolvendo amostras de granada de ítrio e ferro, tanto puras quanto dopadas [22, 45, 80, 93, 95, 96].

A depender de alguns fatores, a sensibilidade do VSM pode chegar até a casa dos 10^{-5} emu. Alguns desses fatores são: a rigidez da haste para evitar deslocamento vertical da amostra, a centralização da amostra em uma região de homogeneidade do campo, o filtro do sistema lockin e a qualidade do amplificador [101]. Essa técnica é

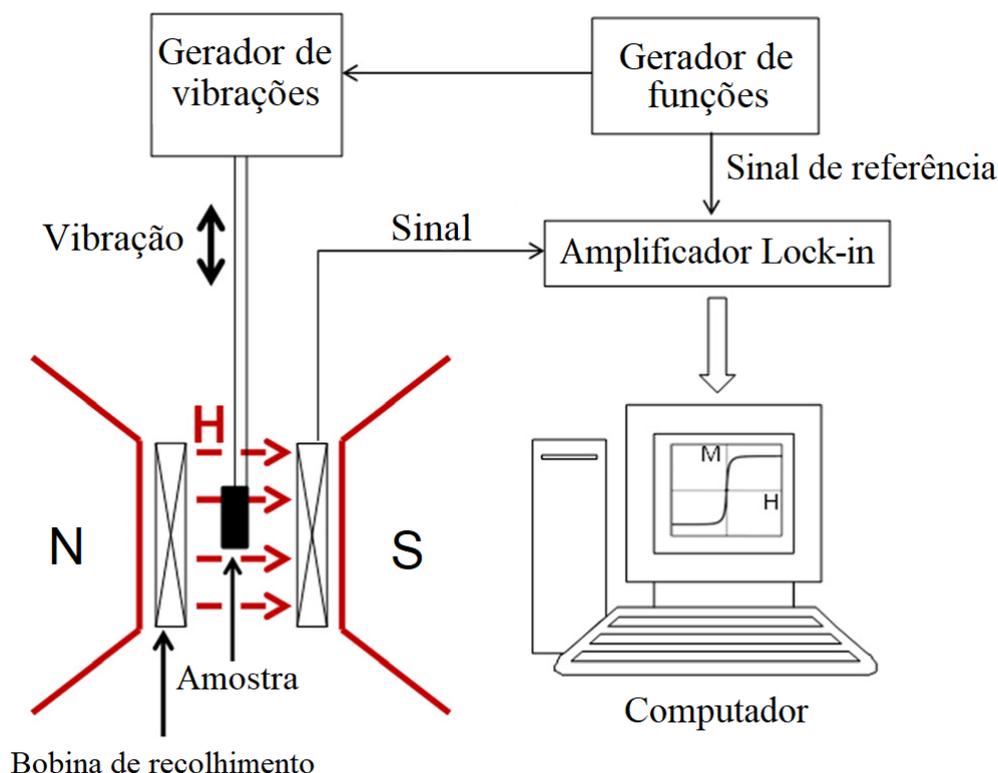


Figura 12 – Representação esquemática do magnetômetro de amostra vibrante [7].

extremamente versátil, o que permite estudar o magnetismo de sistemas em uma ampla faixa de temperaturas. O magnetômetro de amostra vibrante recebe esse nome porque faz a amostra vibrar em torno de sua posição de equilíbrio em frequências de 40 a 80 Hz. Portanto há uma variação no fluxo magnético nas bobinas detectoras e gera uma *fem* que é proporcional à magnetização da amostra [101, 102]. Para produzir o movimento do momento magnético, o VSM possui uma haste conectada a um transdutor (ou cabeçote), que é o responsável por gerar esse movimento. A amostra é posicionada na extremidade oposta da haste, localizada no centro das bobinas de detecção, conforme ilustrado na Figura 12.

As curvas de magnetização em função do campo aplicado para todas as amostras do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$, foram medidas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante da marca VersaLab, pertencente ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais (PPGMTR) da UFPE. Com um campo máximo de 10 kOe.

Para cada amostra, foram realizadas 17 medidas da magnetização em função do campo aplicado (curvas de histerese) em diferentes temperaturas variando, entre 100 K e 300 K. Para cada curva de histerese, foram obtidos os valores da magnetização de saturação, e investigou-se o comportamento de M_s em função da temperatura, para cada amostra.

3.6 Ressonância ferromagnética (FMR)

A ressonância ferromagnética (FMR) é absorção ressonante de radiação eletromagnética externa na presença de um campo magnético em substâncias ferromagnéticas. Essa técnica é uma das mais relevantes e consolidadas para o estudo de propriedades magnéticas de filmes finos, nanopartículas e vários outros materiais [103]. A base de um experimento de ressonância ferromagnética envolve a aplicação de um campo de micro-ondas em uma amostra que está sob a influência de um campo magnético estático H_0 , observando-se as linhas de absorção que ocorrem durante a ressonância. O campo magnético da radiação de micro-ondas deve ser aplicado perpendicularmente ao campo estático, causando uma perturbação nos spins da amostra, desviando-os da sua posição de equilíbrio. Sendo a frequência de radiação próxima da frequência do modo uniforme de reversão da magnetização no material, o campo de radiofrequência induz o movimento de precessão dos spins, fazendo com que a amostra absorva energia da radiação. A ressonância é identificada por uma linha de absorção, cuja sua largura fornece informações importantes sobre os mecanismos microscópicos de relaxação dos mágnons [104, 105]

A técnica de FMR pode ser basicamente implementada de duas maneiras distintas, a depender do espectrômetro utilizado. A primeira abordagem consiste manter o campo magnético estático constante enquanto frequência das micro-ondas é varrida até que ocorra uma linha de absorção. Na segunda abordagem, a frequência é mantida fixa enquanto se varia o campo magnético. O espectrômetro de FMR utilizado, pertencente ao DF-UFPE, tem sido operado na segunda configuração. A estrutura do espectrômetro é mostrada na Figura 13. Onde é apresentado o diagrama das partes que compõe o espectrômetro de FMR.

Em princípio, podemos destacar a parte de micro-ondas, composta por: gerador de micro-ondas; atenuador (At.); polarizador (Pol.); circulador (Circ.); ajuste de fase (Aj. ϕ); T mágico (T); Cavidade e detector. Alguns destes componentes possuem nomes que indicam sua função. O circulador direciona a radiação de micro-ondas proveniente do gerador, permitindo que passe pela amostra e que a parte refletida seja encaminhada ao detector. No circuito adjacente de micro-ondas, composto pelo polarizador e pelo ajuste de fase, o polarizador regula o nível de tensão no detector, garantindo que ele opere na região linear da curva de tensão em função da corrente, característica desse tipo de detector. O ajuste de fase assegura que os sinais de micro-ondas provenientes da cavidade e do circuito adjacente (polarizador) estejam em fase e se somem ao chegar ao detector. Finalmente, o T-mágico conecta esses dois circuitos de micro-ondas ao detector.

A análise das medidas de ressonância ferromagnética possibilita a obtenção diretamente de parâmetros relevantes de amostras magnéticas, tais como, fator giromagnético e magnetização efetiva, além de permitir a análise das anisotropias envolvidas e cristalinidade.

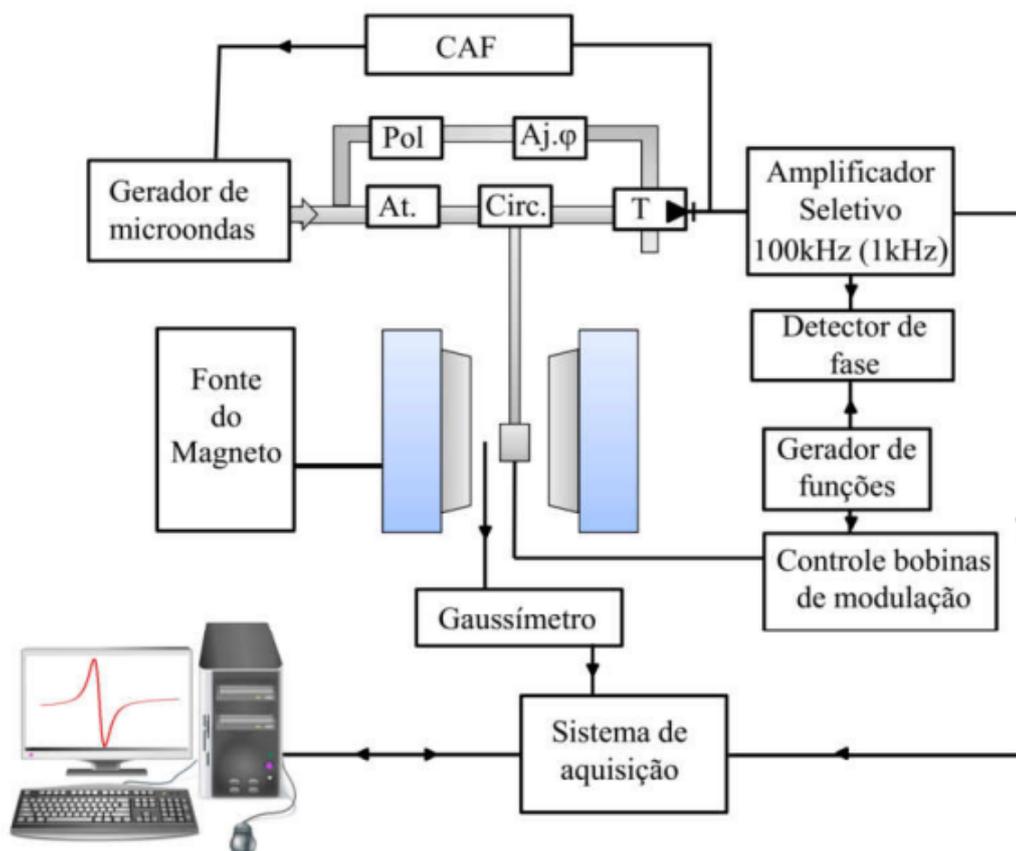


Figura 13 – Ilustração esquemática da montagem utilizada em ressonância ferromagnética.

Por fim, o equipamento de ressonância ferromagnética utilizado neste estudo foi montado pelo próprio Grupo de Magnetismo do DF-UFPE. As medições de FMR foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando uma cavidade retangular que opera a 9,5 GHz no modo TE₁₀₂. O objetivo das nossas medições foi determinar a largura de linha.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo é destinado à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos a partir das medidas realizadas sobre as amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ (YIGLa), produzidas com diferentes temperaturas de síntese: 800 °C, 850 °C, 900°C, 1000°C e 1100°C. As amostras aqui estudadas foram preparadas usando o método sol gel.

A primeira parte deste capítulo (seção 4.1) relata a caracterização estrutural e magnética das amostras produzidas. Além disso, é apresentado como a temperatura de preparação das amostras pode interferir nas suas propriedades estruturais e magnéticas. A segunda parte (seção 4.2) relata o comportamento dos parâmetros estruturais e magnéticos em função da temperatura. Sendo estes, o parâmetro de rede ($a \times T$), a magnetização de saturação ($M_s \times T$) e a largura de linha de FMR ($\Delta H \times T$).

4.1 Caracterização estrutural e magnética das amostras YIGLa produzidas em diferentes temperaturas

Nesta seção, é investigado como a temperatura de preparação pode interferir nas propriedades estruturais e magnéticas da granada de ítrio e ferro dopado com lantânio. Inicialmente, nas seções 4.1.1 e 4.1.2, é apresentado um estudo para as amostras tratadas em temperaturas mais altas, isto é, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Em seguida, nas seções 4.1.3 e 4.1.4, é apresentado um estudo para as amostras tratadas em temperaturas mais baixas: YIGLa800 e YIGLa850.

Para realizar a caracterização estrutural das amostras foram utilizado as seguintes técnicas de caracterização: Difratomia de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia Raman e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Para mais, o estudo das propriedades magnéticas foi realizado por meio da Magnetometria de Amostra Vibrante (VSM), que fornece medidas de $M \times H$, e pela Ressonância Ferromagnética (FMR). Todas as medidas apresentadas nesta parte do trabalho foram realizadas em temperatura ambiente.

4.1.1 Caracterização estrutural das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100

A caracterização por DRX é uma das principais técnicas de caracterização estrutural de uma amostra, comumente utilizada para a granada de ítrio e ferro, tanto puro quanto dopada com diferentes elementos [44, 80, 95, 106]. Os padrões de Difratomia de Raios-X das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100 são apresentados na Figura

14. Além disso, é apresentado o refinamento Rietveld dessas amostras. Como se pode observar, todas as amostras apresentam planos cristalográficos característicos da estrutura cúbica centro-simétrica do YIG que foram confirmados pela ficha cristalográfica (ICSD No.: 33931).

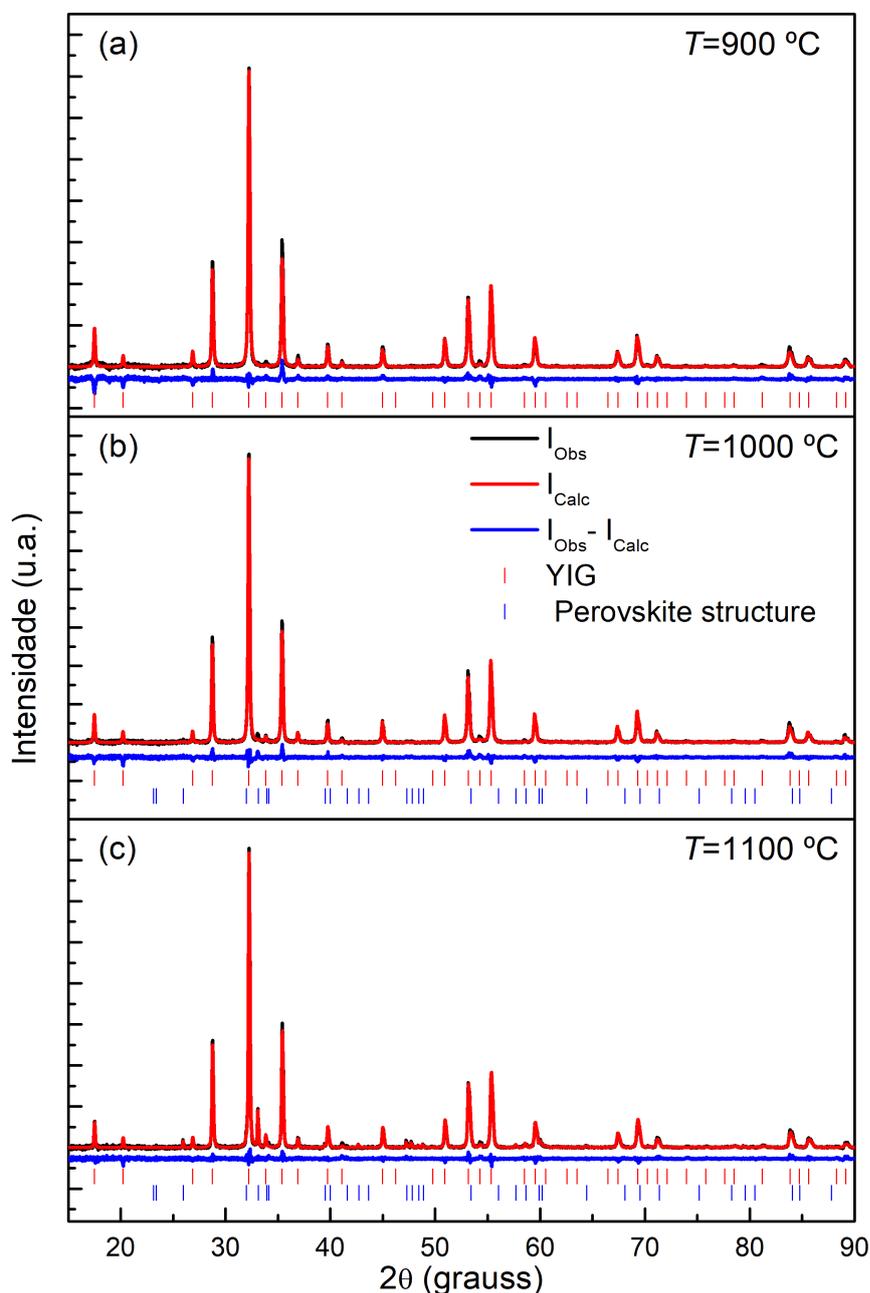


Figura 14 – Padrões de Difractometria de Raios-X e refinamento Rietveld das amostras a) YIGLa900, b) YIGLa1000 e c) YIGLa1100. As posições de Bragg para fase única do YIG são indicadas pelos traços vermelhos, enquanto que, os traços azuis indicam a posição de Bragg da fase secundária.

Os tamanhos de cristalitos foram calculados a partir do alargamento do pico prin-

principal de Raios-X (420), fazendo uso da fórmula de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{A\lambda}{B\cos(\theta)},$$

onde D_{hkl} é o diâmetro médio em nm , A é o fator de forma, B é a largura na meia altura do pico de difração (medida na metade da intensidade máxima) em radianos, λ é o comprimento de onda de Raio-X e o θ é o ângulo de difração de Bragg.

O tamanho médio dos cristalitos (D) das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ apresentou valores entre 75 nm e 94 nm . A amostra sinterizada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ (YIGLa900) apresentou tamanho de cristalito igual a $75,74\text{ nm}$, para a amostra tratada a $1000\text{ }^\circ\text{C}$ o valor foi de $79,92\text{ nm}$ e para a amostra tratada a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ foi de $93,76\text{ nm}$. Fazendo uma comparação entre as amostras é possível verificar que houve um aumento dos cristalitos à medida que a temperatura de tratamento aumenta, o que pode estar relacionado à nucleação e crescimento, produzindo cristalitos cujos tamanhos dependem da temperatura porque há um melhor processo de difusão [79].

Além do tamanho do cristalito (D), foram obtidos a partir do refinamento Rietveld, o parâmetro de rede (a) e volume (V), relatados na Tabela 5. Não foram observadas mudanças significativas em a e V em função da temperatura de preparação, no entanto, os valores obtidos são maiores do que os relatados para YIG não dopado sintetizado pelo método sol gel em diferentes temperaturas [79]. Isso está relacionado ao maior raio iônico do La^{3+} ($1,032\text{ \AA}$) em relação ao Fe^{3+} ($0,645\text{ \AA}$) [107]. A substituição de íons de Fe por íons de La causa uma ligeira expansão do cristal, como indica a lei de Vegard [103, 108]. Finalmente, os valores de R_{wp} , R_p e χ^2 confirmam a qualidade do método de refinamento Rietveld.

Amostra	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
A (\AA)	12.4212	12.4142	12.4127
D (nm)	75.741	79.928	93.764
V (\AA^3)	1916	1911	1911
R_{wp} (%)	6.4	7.1	6.8
R_P (%)	4.6	5.1	4.9
χ^2	1.06	1.25	1.08

Tabela 5 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em $900\text{ }^\circ\text{C}$, $1000\text{ }^\circ\text{C}$ e $1100\text{ }^\circ\text{C}$.

A amostra YIGLa900 apresentou uma formação YIG monofásica (posições de Bragg, linhas vermelhas), enquanto as amostras YIGLa1000 e YIGLa1100 apresentaram

fase secundária segregada (posições de Bragg, linhas azuis), pertencente ao composto $YFeO_3$, que foi confirmado pela ficha cristalográfica (ICSD No.: 23822). Este resultado indica que é possível substituir os cátions Fe^{3+} por cátions La^{3+} na estrutura cristalina do YIG, considerando tratamentos térmicos com temperaturas próximas a 900 °C. A formação da fase secundária pode ser consequência da natureza distinta entre os cátions Fe^{3+} e La^{3+} . Quando uma amostra é tratada em temperaturas mais altas, há uma tendência da estrutura se organizar melhor. Como os cátions La^{3+} só podem ocupar os sítios octaédricos (a-sítios) do YIG e por terem um raio iônico maior em relação aos cátions Fe^{3+} , provavelmente alguns cátions Fe^{3+} , localizados nos sítios a, são expulsos pelos cátions La^{3+} . Considerando que há uma maior afinidade de ligação entre os cátions Fe^{3+} e os cátions Y^{3+} , uma fase secundária poderia ser formada no composto [79].

Para investigar o formato das partículas, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, mostradas na Figuras 15 a, b e c, respectivamente. O MEV é mais uma das técnicas usadas para estudos de caracterização do YIG com diferentes geometrias como partículas ou filmes [44,80,95,106]. A amostra YIGLa1100 apresenta partículas em forma esférica e alongadas, conforme mostrado na Figura 15 c. Diversos trabalhos sobre granada de ítrio e ferro apresentam esses formatos de partículas para esse material [15]. Por exemplo, Naik e col. [15] produzem YIG dopado com Ce e Cr, obtendo partículas similares ao YIGLa1100. Os autores afirmaram que a formação dessas partículas secundárias ou grandes agregados ocorre devido à aglomeração de partículas primárias, trazendo consigo a formação de partículas em diferentes formatos.

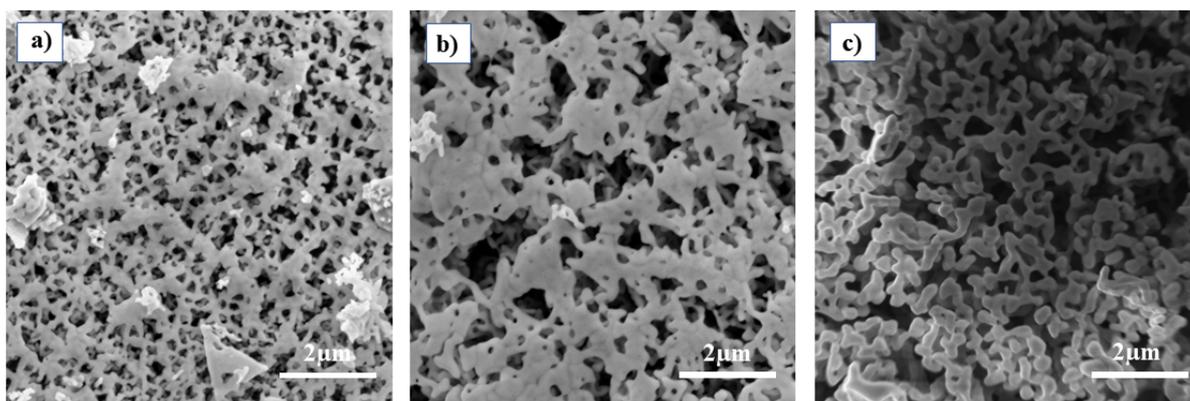


Figura 15 – Imagens de Microscopia de varredura eletrônica das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e 1100 °C. Nas imagens, é possível observar uma mudança no formato das partículas.

As amostras YIGLa900 e YIGLa1000 apresentaram morfologia ligeiramente aglomerada, como exibido nas Figuras 15 a e b. A morfologia aglomerada tornou-se ainda mais evidente ainda na amostra YIG. A formação de aglomerados de partículas está associada

à interação de partículas magnéticas dipolo-dipolo de longo alcance [109, 110]. Observa-se que, com o aumento da temperatura, ocorre um crescimento no tamanho das partículas, o que concorda com os resultados obtidos por DRX para os tamanhos dos cristalitos.

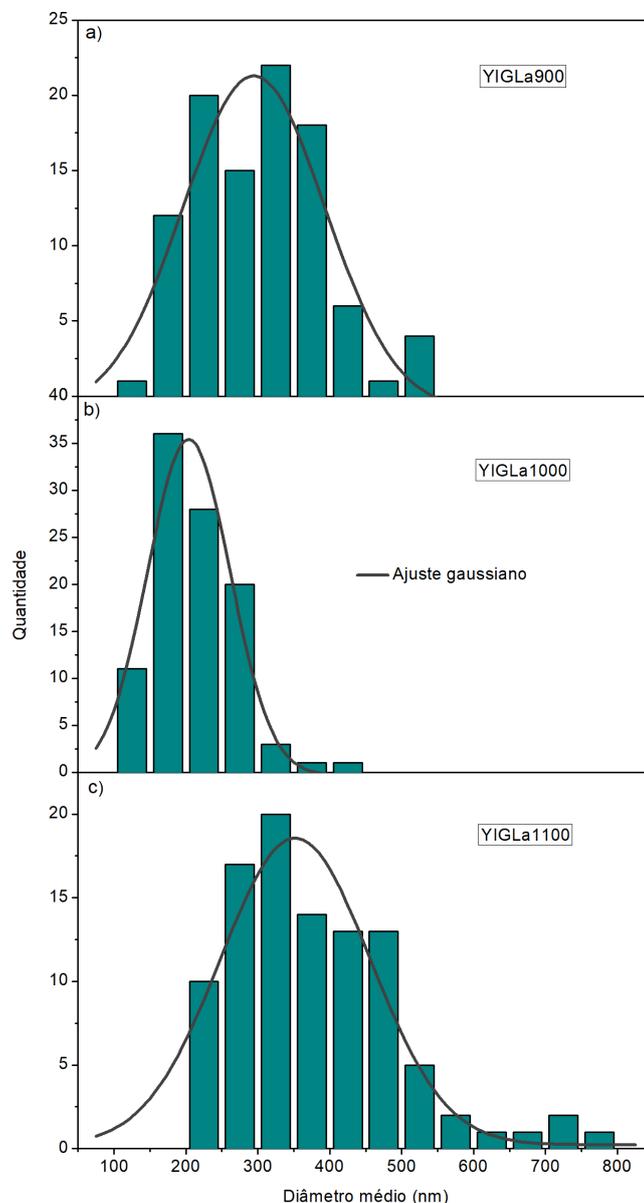


Figura 16 – Histograma do diâmetro médio das amostras do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e c) 1100 °C. Ajuste realizado a partir da distribuição normal (Gaussiana).

Baseado no resultado de MEV, foi obtida a distribuição do diâmetro médio dos grãos das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, conforme mostrado na Figura 16. Como os grãos possuem formatos alongados, para cada grão foram medidos dois diâmetros que são perpendiculares entre si e a média dessas medidas foi calculada. Além disso foi realizado um ajuste utilizando a distribuição normal, isto é, gaussiana. A amostra YIGLa900 apresentou a maioria dos grãos com diâmetro médio entre 150 e 400 nm.

A amostra YIGLa1000 apresentou um ajuste gaussiano mais estreito, indicando que o tamanho dos grãos está concentrado em um intervalo menor de comprimento, aproximadamente 85% dos grãos possuem diâmetro médios entre 150 e 300 nm. Essa amostra também apresentou o menor tamanho de grãos. A amostra YIGLa1100 apresentou um ajuste mais largo, indicando que os grãos possuem uma maior variação de tamanho. A amostra tratada a 1100 °C foi a única que apresentou grãos com diâmetros médios maiores que 550 nm. Sendo assim, a diferença de temperatura de síntese das amostras interfere, não apenas na adição do dopante na estrutura, mas também no tamanho e crescimento do grão.

A caracterização por Espectroscopia Raman foi realizada para as amostras de YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, com o objetivo de compreender a influência da temperatura de síntese na estrutura cristalina. Esta técnica de espectroscopia é capaz de detectar a formação de fases distintas e o surgimento de defeitos estruturais em materiais dopados [110, 111].

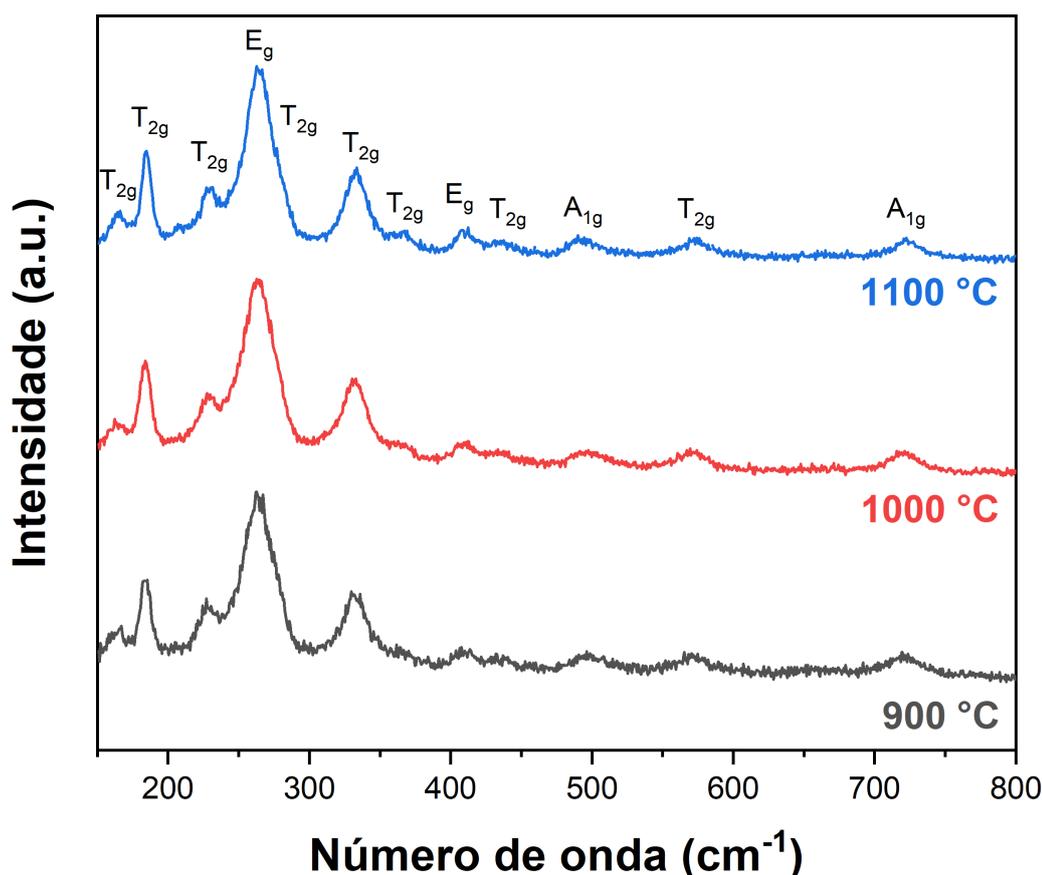


Figura 17 – Espectro Raman das nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0.97}La_{0.03})_5O_{12}$ tratadas a a) 900 °C, b) 1000 °C e 1100 °C.

A fórmula geral da estrutura da granada é $M_3N_2R_3O_{12}$ (onde M, N e R são cátions que ocupam, respectivamente, as posições: dodecaédricas, octaédricas e tetraédricas).

Sendo rodeados por um número de oxigênio na primeira esfera de coordenação)[112]. A estrutura da granada é composta por 160 átomos dentro da célula unitária bcc. A Figura 17 apresenta os espectros Raman das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.

Os modos Raman ativos foram identificados de acordo com a teoria de grupos, com T_{2g} , E_g e A_{1g} . Entre os 25 modos ativos teoricamente previstos ($3A_{1g} + 8 E_g + 14 T_{2g}$), apenas 12 foram identificados através da deconvolução do espectro obtido, devido a limitações instrumentais inerentes ao equipamento [113]. As bandas em $163,8(\pm 0,7)$, $184,0(\pm 0,5)$ e $228,9(\pm 0,4)$ cm^{-1} , correspondentes aos modos T_{2g} , são atribuídas aos movimentos de translação dos íons Fe^{3+} dentro dos sítios tetraédricos (d -site). O modo T_{2g} , referente à banda mais intensa em $262,2(\pm 0,2)$ cm^{-1} , também representa movimentos dos d -sites, assim como movimentos dos íons Y^{3+} dos sítios dodecaédricos (c -site) da estrutura cristalina cúbica de face centrada (bcc) com grupo espacial $Ia3d$ (O_h^{10}) característico do YIG. A banda em $410,4(\pm 0,4)$ cm^{-1} (E_g) pode ser associada aos movimentos translacionais das distorções cúbicas dos íons Y^{3+} coordenados com oxigênio em c -sites. Em números de onda acima de 330 cm^{-1} , as bandas são correspondentes aos modos vibracionais: E_g ($332,9 \pm 0,5$ cm^{-1}), dos íons Y^{3+} dos c -sites; T_{2g} ($365,6 \pm 0,8$ cm^{-1}), dos íons Fe^{3+} dos d -sites; e T_{2g} (436 ± 2 cm^{-1}), A_{1g} (497 ± 3 cm^{-1}), T_{2g} (572 ± 2 cm^{-1}) e A_{1g} (721 ± 1 cm^{-1}), das ligações $Fe-O$ nos sítios tetraédricos e octaédricos (a -site)[16, 110].

As maiores variações na posição das quatro últimas bandas podem ser atribuídas à substituição do dopante La^{3+} na estrutura em a -sites, sendo observado um deslocamento crescente das bandas A_{1g} com o aumento de temperatura. Na análise de picos também foi possível observar o surgimento de uma assimetria na banda mais intensa, sinalizada com * ($273,6 \pm 0,8$ cm^{-1}), que podemos associar à presença da fase secundária hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). A fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ deve ser formada devido ao desbalanceamento de cargas na dopagem por La^{3+} durante a síntese do YIG, interferindo na estequiometria reacional [111]. Esse dado foi corroborado pela análise de DRX, em que foram identificados picos característicos do óxido de ferro, e com a análise por Raman da amostra YIGLa1100 não macerada, em que foi possível visualizar, através da microscopia óptica, a heterogeneidade da amostra com partes refletiva e opacas (Figura 18). O espectro da região refletiva apresentou perfil correspondente à $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ [114].

A Figura 19 apresenta os espectros de fotoelétrons de raios X das amostras de YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Os espectros apresentados na Figura 19 expressam uma análise abrangente (de 0 a 1000 eV) da composição da superfície e das ligações químicas na granada de ítrio e ferro dopado com lantânio. Estes espectros de varredura de energia (Survey) exibem perfis consistentes em todas as amostras, destacando características típicas da estrutura YIG, que coincidem com perfis obtidos em diferentes trabalhos para YIG puro e dopado com diferentes elementos. Usando a técnica de XPS *Khalifeh e col.*[106] investigaram a influência do disprósio (Dy) e cério (Ce) como dopante na es-

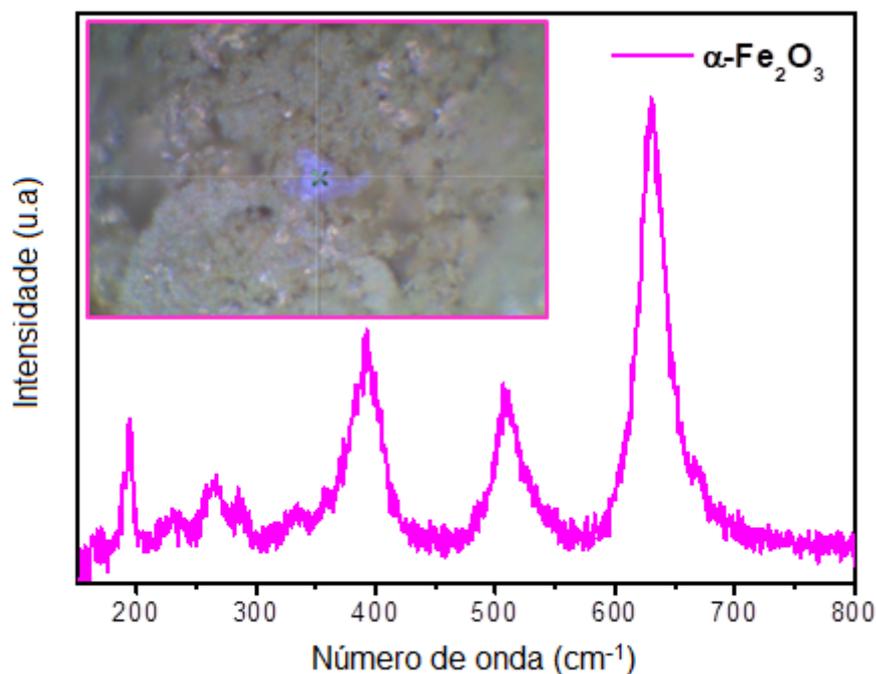


Figura 18 – Espectro Raman da região refletiva da amostra YIGLa1100. Imagem de microscopia óptica com lente objetiva 100x do local analisado.

estrutura do YIG, *Sharma e Kuanr* [28] estudaram os efeitos das terras raras La, Nd e Ce estrutura do YIG e *Raad* [115]. Além disso, são observados picos relacionados aos elementos presentes e ao carbono. Os resultados do Survey asseguram efetivamente a composição geral da superfície e confirmam a presença dos elementos desejados.

Além do espectro mais abrangente mostrados na Figura 19 foram obtidos espectros de alta resolução em níveis de energias específicos, mostrados na Figura 20. Os espectros de alta resolução fornecem percepções mais aprofundadas sobre interações de superfície e configurações eletrônicas. As características específicas observadas em cada espectro de elemento revelam informações sutis:

Nos espectros de ítrio (Y) (Figura 20b), os dupletos dos estados Y 3d confirmam a presença de íons Y^{3+} . As posições dos picos correspondem à divisão característica do duplete, indicando a configuração eletrônica do ítrio na estrutura YIG. As variações nas intensidades e posições dos picos entre amostras podem ser atribuídas diferenças na síntese de íons e nas condições de distribuição [116].

Os espectros de oxigênio (O) (Figura 20d) expõem interações e defeitos relacionados ao oxigênio na rede cristalina. A presença de múltiplos picos em diferentes energias de ligação pode ser atribuída a diversos ambientes de oxigênio. O pico de energia de ligação mais baixo está relacionado ao oxigênio da rede cristalina, enquanto os picos de energia de ligação mais altos estão associados a defeitos de oxigênio. Esses resultados corroboram a desordem estrutural e defeitos previamente observados nas amostras.

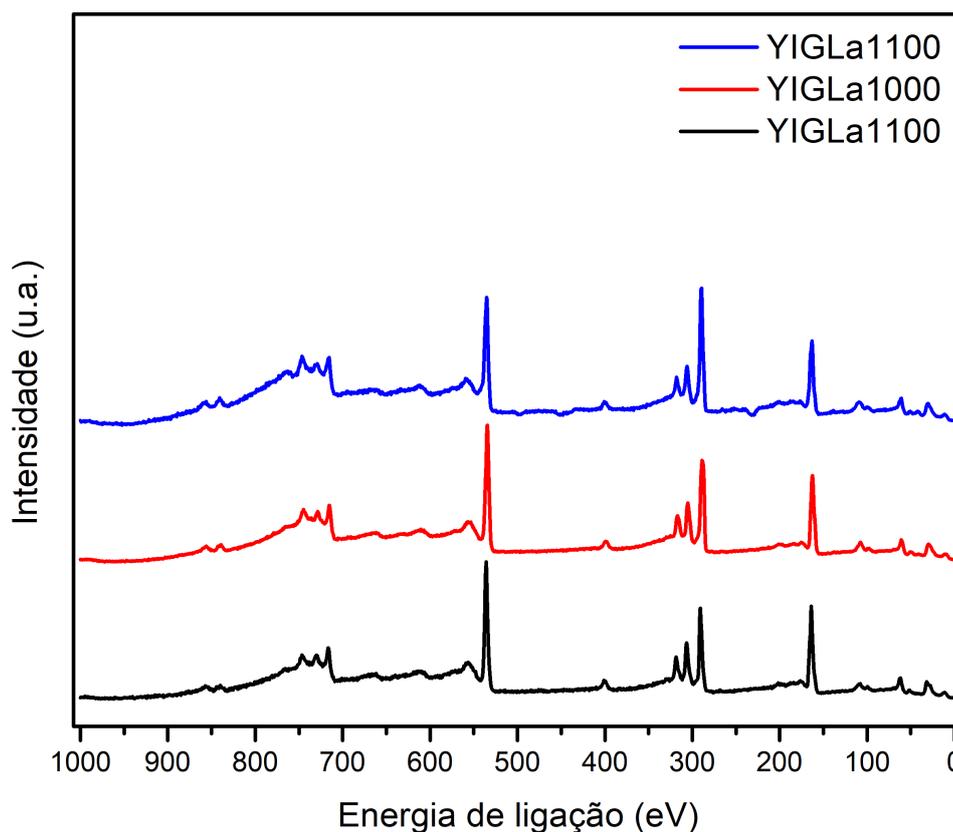


Figura 19 – Espectros de fotoelétrons de raios X para as nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em diferentes temperaturas: a) 900 °C (YIGLa900), b) 1000 °C (YIGLa1000) e c) 1100 °C (YIGLa1100).

Os espectros de lantânio (La) (Figura 20f) exibem comportamento consistente em todas as amostras, refletindo uma interação uniforme entre os íons La^{3+} e a matriz do YIG. Esta uniformidade sugere que o dopante de lantânio mantém seu estado de oxidação e características de ligação independentemente da temperatura de síntese.

Os resultados do XPS estão de acordo com outras técnicas analíticas relatadas na literatura, como espectroscopia Mössbauer e ressonância paramagnética eletrônica (EPR), que confirmam a presença de íons Fe^{3+} , Fe^{2+} e do dopante lantânio. As concentrações atômicas de Fe^{3+} - Fe^{2+} reforçam ainda mais a prevalência de íons Fe^{2+} , o que é atribuído a fatores como deficiência de oxigênio e inclusão de íons na estrutura da granada.

As características relacionadas aos defeitos por falta de oxigênio observadas nos espectros de oxigênio sustentam o argumento de desordem atômica e defeitos na rede cristalina. As mudanças nas energias de ligação e variações na intensidade dessas características corroboram a interpretação estabelecida na literatura sobre materiais semelhantes em sua composição como $YFeO_2$, identificado na análise de DRX, fortalecendo ainda mais essa interpretação [116].

Resumindo, uma análise XPS abrangente (de 0 a 1000 eV) das amostras YIG

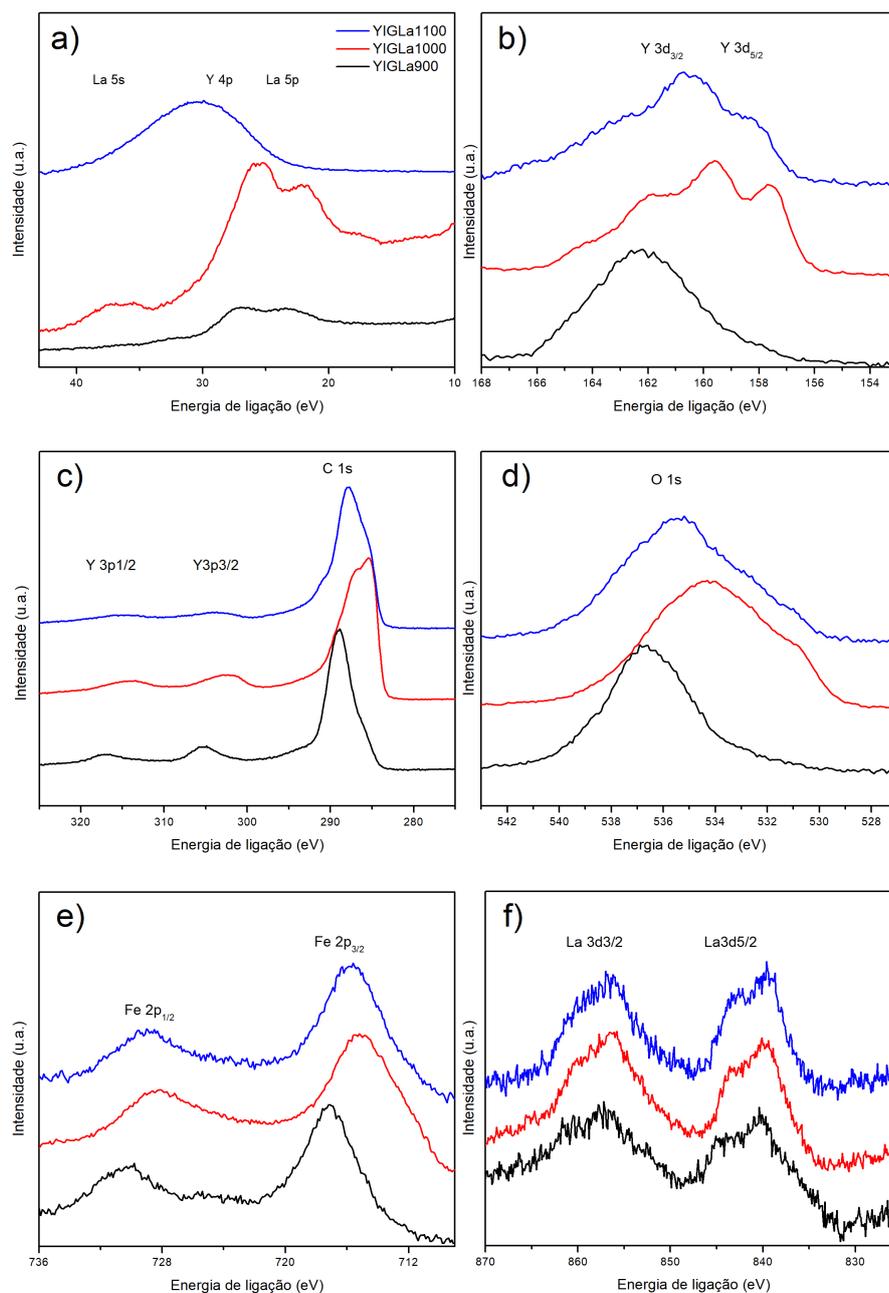


Figura 20 – Espectros de fotoelétrons de raios X (XPS) de alta resolução para os elementos com seus respectivos orbitais relacionados para as nanopartículas do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratadas em diferentes temperaturas: a) 900 °C (YIGLa900), b) 1000 °C (YIGLa1000) e c) 1100 °C (YIGLa1100).

oferece informações valiosas sobre seus estados químicos, interações, defeitos e quaisquer fases não intencionais presentes. Esses resultados contribuem para uma compreensão mais profunda dos aspectos estruturais e composicionais. Além disso, toda a análise XPS está alinhada com dados obtidos em outros estudos da literatura. A consistência dos resultados do XPS com outras técnicas de caracterização reforça a credibilidade das conclusões derivadas deste estudo [111].

4.1.2 Caracterização magnética das amostras YIGLa900, YIGLa1000, YIGLa1100

O estudo do comportamento magnético do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratados a 900 °C, 1000 °C e 1100 °C foi realizado por meio das curvas de histerese magnética ($M \times H$) e ressonância ferromagnética. As curvas de histerese foram geradas a partir de medidas realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante, obtendo-se as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado. A partir das curvas obtidas nessa medida, é possível determinar o valor da magnetização de saturação (M_s) e o campo coercitivo (H_c). As granadas têm suas propriedades magnéticas resultantes da interação entre duas sub-redes. Assim, as modificações na composição da granada têm como resultado alterações no momento magnético e nas constantes magneto-cristalinas.

A Figura 21 apresenta as curvas de histerese para as amostras de nanopartículas YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. As medidas foram realizadas em temperatura ambiente. A primeira resposta que desejamos obter nas medidas de magnetização em função do campo é sobre a natureza magnética dura ou mole do material, sendo o YIG considerado um material de magnetização mole. Independentemente da temperatura de síntese, todas as amostras apresentaram um laço bem estreito, indicando a natureza ferrimagnética mole do material.

Pelas medidas, obtemos os valores para o campo coercitivo que foram próximos para as três amostras (entre 34 Oe e 45 Oe), como mostrado na Figura 22. Valores próximos a esses foram obtidos para amostras semelhantes, o YIG dopado com 3% de zinco e tratado a 900 °C apresentou valor de H_c igual a 39,5 [5], no mesmo trabalho o YIG puro apresentou valor igual a 88,5 Oe. A amostra YIGLa900 possui o menor campo coercitivo com valor igual a 33,85 Oe. À medida que a temperatura de tratamento das amostras aumentou o campo coercitivo também aumentou. A amostra tratada a 1000 °C apresentou valor de coercividade 42,12 Oe e a amostra tratada a 1100 °C apresentou coercividade igual a 44,40 Oe, sendo esse o maior valor desse grupo de amostra, Tabela 6.

Amostra	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
Magnetização de Saturação (emu/g)	27,98	22,66	26,39
Campo Coercitivo (Oe)	33,85	42,12	44,40

Tabela 6 – Magnetização de saturação e campo coercitivo das amostras YIGLa tratadas a 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Os valores de M_s foram obtidos pela lei de Approach.

O campo coercitivo (ou coercitividade) representa a resistência que um material oferece quando submetido a um campo desmagnetizante (reverso ou contrário). O formato e o tamanho das partículas têm forte relação com os valores de coercividade apresentados

na Tabela 6, assim como o mecanismo de ancoragem (pinning) dos momentos magnéticos no interior do material. Nas imagens de microscopia (Figura 15), é possível observar que a amostra YIGLa1100 é menos aglomerada do que as demais amostras, o que pode ser a razão pela qual as amostras YIGLa900 e YIGLa1100 apresentaram um menor valor de coercividade. O aumento dos valores da coercividade das amostras YIGLa900 e YIGLa1000 é atribuído ao surgimento de uma fase secundária de $YFeO_3$. Esse composto pode servir como centro de pinning, dificultando então a reversão do momento magnético e consequentemente aumentando a coercividade.

Os valores de remanência também são relativamente próximos, variando entre 4,5 emu/g e 4,9 emu/g. Esses valores são relatados na literatura para esse tipo de composto em trabalhos recentes [110]. Além disso, são consistentes com os resultados da análise estrutural, principalmente quando se compara o tamanho do cristalito de todas as amostras. Assim, fica evidente que a grandeza mais afetada pelos efeitos da temperatura de preparo é a magnetização de saturação, mostrada na Tabela 6.

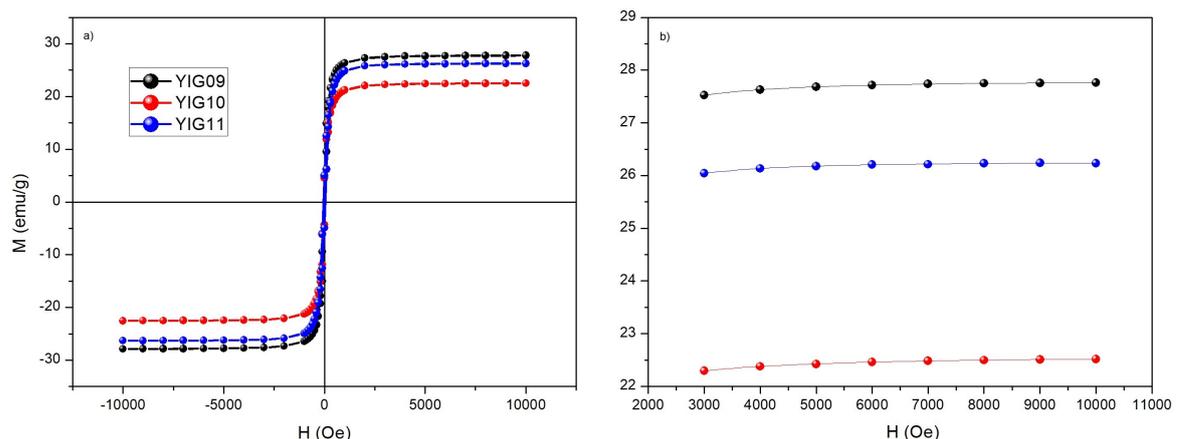


Figura 21 – a) Momento magnético em função do campo aplicado ($M \times H$) das amostras de YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. b) Ajuste realizado utilizando a Lei de Approach Na Uma diminuição na magnetização de saturação foi observada com o aumento da temperatura

Para estimar a magnetização de saturação (M_s) utilizou-se a "Lei de Approach" para a saturação, também conhecido como ajuste de campo infinito. Essa lei descreve a magnetização para campos magnéticos mais elevados do que a coercividade (H_c) [117]. Essa lei é normalmente escrita pela equação

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

onde as constantes a e b geralmente são relacionadas ao micro-estresse e a anisotropia cristalina, respectivamente. Para temperaturas bem abaixo do ponto de Curie, o termo χH geralmente representa um aumento na magnetização espontânea induzida por campo.

Essa equação apresenta dificuldades práticas e teóricas. Uma das dificuldades práticas está relacionada ao intervalo do campo magnético que é necessário ser aplicado na equação. O limite do campo superior depende do campo máximo disponível, esse pode variar de alguns kOe a várias centenas de kOe [117]. Para o ajuste foi considerado o campo para $H > 1000$ Oe.

A Tabela 6 apresenta o valor da magnetização de saturação para as amostras de YIG dopado com La em suas diferentes temperatura de síntese. Os valores apresentados estão entre os valores esperados em YIG dopado com outros íons [79]. A Figura 22a apresenta o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura de síntese das amostras. É possível notar que a amostra tratada a 900 °C (YIGLa900) apresenta o maior valor M_s 27,98 emu/g. Sendo 22,66 emu/g o valor de M_s da amostra tratada a 1000 °C YIGLa1000 e 26,39 para a amostra tratada a 1100 °C (YIGLa1100). A amostra YIGLa900 é uma fase única de YIG com La inserido nos sítios de Fe, conforme mostrado na análise de XRD e Raman. Para a amostras YIGLa1000 e YIGLa1100, é formado a fase secundária de $YFeO_3$. A fase secundária enfraquece o acoplamento entre as sub-redes, sendo então, a responsável pela diminuição da magnetização.

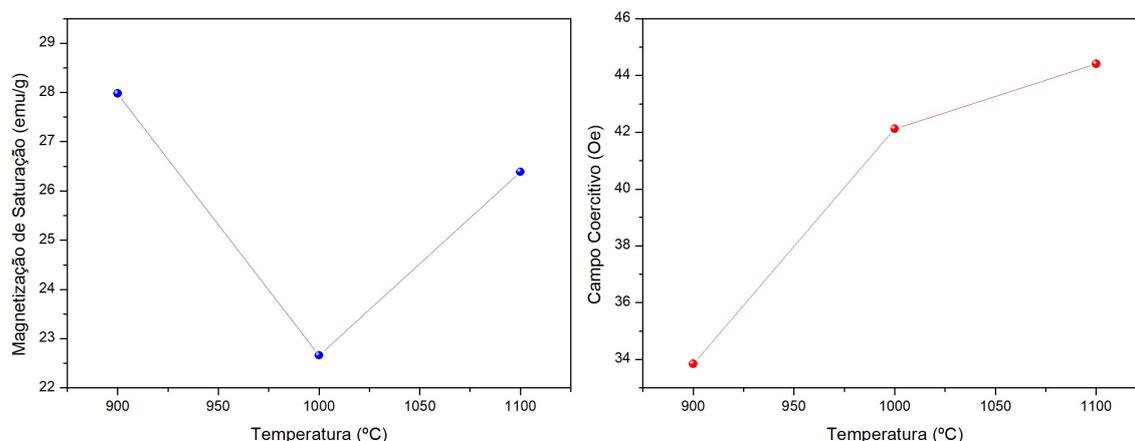


Figura 22 – Momento Magnético em função do Campo Aplicado ($M \times H$) das amostras de YIG dopadas 3% com La^{3+} tratadas a 900 °C, 1000 °C e 1100 °C. Uma diminuição na magnetização de saturação foi observada com o aumento da temperatura

Comparando os valores de magnetização de saturação das amostras YIGLa1000 e YIGLa1100 é possível notar um aumento de 22,66 emu/g para 26,39. A granada de ítrio e ferro é um composto ferrimagnético. Sendo assim, o momento magnético total do YIG depende da contribuição individual de cada sub-rede. As sub-redes tetraédrica e octaédrica são ocupadas com íons magnéticos Fe^{3+} , as quais se encontram alinhadas antiparalelamente. A sub-rede dodecaédrica não contribui para o momento magnético total, pois, é preenchida principalmente por íons não magnéticos Y^{3+} . Em ambas as amostras YIGLa1000 e YIGLa1100 forma-se uma segunda fase de $YFeO_3$. Contudo o

YIGLa1100 apresentou maior tamanho de cristalito que o YIGLa1000, sendo 79,72 nm e 93,76 nm, respectivamente (Tabela 5). Portanto, o aumento dos cristalitos é o possível responsável pelo aumento da M_s comparando as amostras tratadas a 1000 °C e 1100 °C.

A partir do mesmo ajuste foram obtidos os valores do campo anisotropia (H_A) iguais a 213, 193 e 219 Oe para a YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, respectivamente (Tabela 5). Esses valores têm as contribuições da anisotropia magnetocristalina YIG. Além disso, os efeitos de fase secundária, relatados na análise de difração de raios X na Figura 14, são relevantes. O composto $YFeO_3$ é uma ortoferrita antiferromagnética com um fraco ferromagnetismo e antiferromagnetismo (temperatura Néel de 644 K)[118]. Portanto, as variações em M_s e H_A para o composto (YIG + $YFeO_3$) são influenciadas pelas interações entre essas fases.

As medidas por Ressonância Ferromagnética permitem calcular os valores de parâmetros de amortecimento, constantes de troca e anisotropia. Assim, é possível investigar a influência dos aspectos estruturais das amostras sobre seu comportamento magnético. Medidas de FMR são comumente utilizadas para investigações do comportamento magnético de amostras semelhantes às deste trabalho [5, 119–121]. A Figura 23 apresenta os espectros de FMR medidos a temperatura ambiente, com frequência fixa em 9,5 GHz das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.

Foi realizado um ajuste para a obtenção de parâmetros importantes, como o campo de ressonância (H_R) e a largura de linha (ΔH), a função utilizada para os ajustes foi a Lorentziana [122, 123]. Os espectros mostrados na Figura 23 indicam uma possível superposição de duas curvas de ressonância compostas apenas pela parte imaginária da Equação 2.64, assim, a função utilizada para o ajuste é dada por:

$$F(H) = a + bH + c_1 \cdot \frac{\Delta H_1}{(H - H_{R1})^2 + \Delta H_1^2} + c_2 \cdot \frac{\Delta H_2}{(H - H_{R2})^2 + \Delta H_2^2} \quad (4.2)$$

Onde os termos com índice 1 e 2 representam os parâmetros da primeira e da segunda curva de ressonância, respectivamente. a e b são parâmetros de ajustes, C está relacionado com as amplitudes dos picos, H_R é o campo de ressonância e ΔH representa a largura de linha. Os valores dos parâmetros obtidos pelos ajustes estão relatados na Tabela 7.

Na literatura, são relatados valores de H_R próximos a 2,6 kOe para amostras com fase única de YIG excitadas com frequências próximas a 9,5 GHz [93, 119]. Isso indica que a primeira curva de absorção (com menor campo de ressonância) é possivelmente um sinal de FMR do YIG. A segunda curva de absorção ($H_R \approx 3,6$ kOe) é atribuída ao sinal de FMR da fase secundária confirmada pelo DRX.

A análise estrutural por DRX apresentou fase única para a amostra tratada a 900 °C e fase secundária para as amostras tratadas a 1000 °C e 1100 °C, entretanto a análise por FMR mostrou que há uma suposta fase secundária em todas as amostras. A possível discrepância entre os resultados do DRX e FMR pode estar atrelado a maior sensibilidade

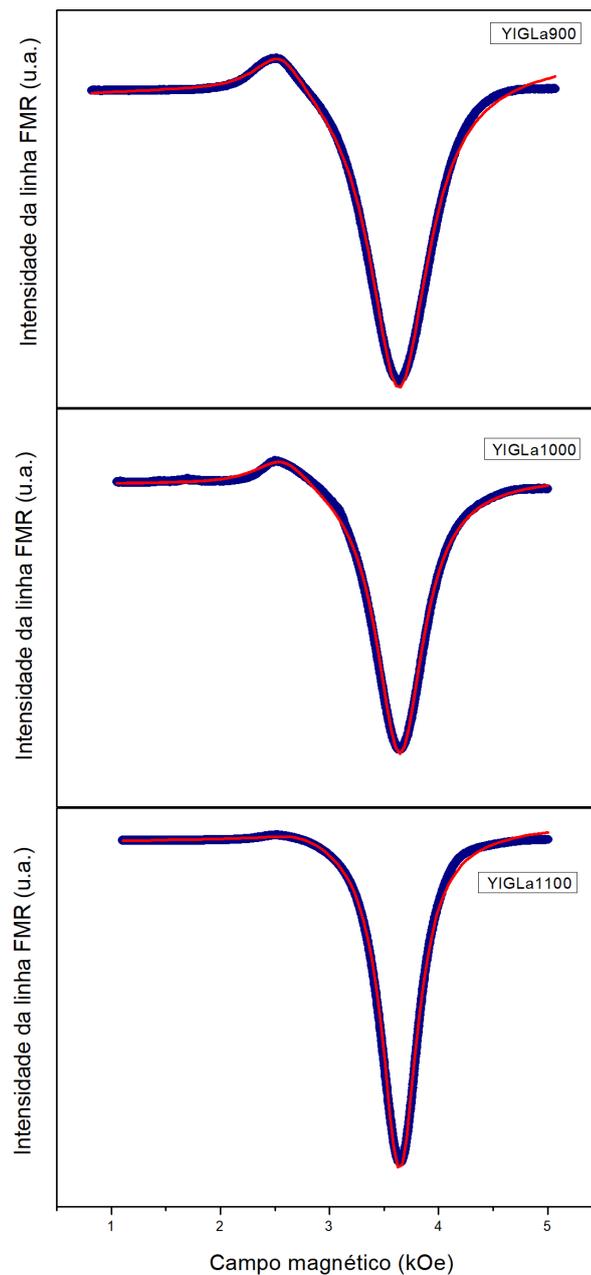


Figura 23 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratados em diferentes temperaturas: 900 °C (YIGLa900), 1000 °C (YIGLa1000) e 1100 °C (YIGLa1100), excitadas a uma frequência fixa de 9,5 GHz. Ajuste dos dados experimentais a partir da função de Lorentz.

da medida magnética. Além disso, é possível observar que, à medida que a temperatura aumenta, a curva de ressonância do YIG fica cada vez menos evidente comparada à curva da fase secundária. Para a amostra tratada a 1100 °C a curva referente a fase do YIG se torna quase imperceptível. Isso indica uma formação maior de fase secundária à medida que a temperatura aumenta, confirmando os resultados obtidos por DRX.

	YIG		Fase secundária ($YFeO_3$)	
	HR_1 (kOe)	ΔH_1 (kOe)	HR_2 (kOe)	ΔH_2 (kOe)
YIGLa900	2,685	0,280	3,685	0,301
YIGLa1000	2,577	0,330	3,645	0,261
YIGLa1100	2,732	0,389	3,641	0,201

Tabela 7 – Parâmetros obtidos através dos ajustes realizados utilizando a Função 4.2 para as amostras YIGLa900, YIGLa1000, YIGLa1100 excitadas com frequência fixa em 9,5 GHz.

A discrepância entre o resultado do DRX e a interpretação do resultado do FMR exigiu uma investigação mais precisa. O DRX indicou fase secundária apenas nas amostras YIGLa1000 e YIGLa1100, contudo, o FMR indicou fase secundária também na amostra YIGLa900. Ambas as medidas indicam que a proporção da fase secundária diminui com a temperatura de preparação. Desta forma seria possível que houvesse a temperatura de preparação abaixo de 900 °C que não apresentasse fase secundária no FMR. Assim foram produzidas e estudadas mais duas amostras preparadas nas temperaturas de 800 °C (YIGLa800) e de 850 °C (YIGLa850).

4.1.3 Caracterização estrutural das amostras YIGLa800 e YIGLa850

A caracterização estrutural das amostras YIGLa800 e YIGLa850 foi realizada a partir das medidas de difratometria de raios X. A Figura 14 mostra os padrões de DRX e o refinamento Rietveld do composto $Y_3Fe_{4,97}La_{0,03}O_{12}$ cristalizado nas temperaturas de 800 °C e 850 °C. Como esperado, as duas amostras apresentaram planos cristalográficos característicos da estrutura de YIG cubica, confirmados pela ficha cristalográfica (ICSD No.:33931). A partir do refinamento, foram obtidos os valores do parâmetro de rede (a) e do volume (V), expressos na Tabela 8.

Os valores obtidos para o parâmetro de rede são 12,4236 Å e 12,4205 Å para YIGLa800 e YIGLa850, respectivamente. Esses valores são próximos aos valores obtidos para as amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, discutidos anteriormente na seção 4.1.1. Comparando os valores dos parâmetros de rede obtidos para todas as amostras é possível notar uma diminuição nos seus valores, apesar disso, a variação é pouco significativa. Da mesma forma, os valores de V variavam de forma pouco significativa.

As amostra YIGLa800 e YIGLa850 apresentaram uma formação YIG monofásica (posições de Bragg, linhas vermelhas), assim como a amostra YIGLa900. Este resultado para a medida de DRX foi o esperado, uma vez que, a amostra tratada a 900 °C já

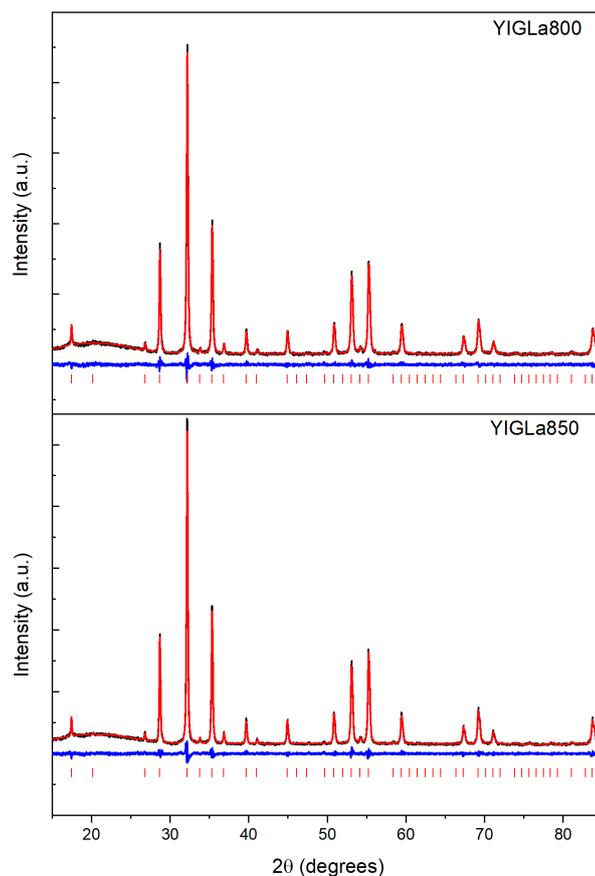


Figura 24 – Padrões de Difratoimetria de Raios-X e refinamento Rietveld das amostras a) YIGLa800 e b) YIGLa900. As posições de Bragg para a fase única do YIG são indicadas pelos traços vermelhos, enquanto que, os traços azuis indicam a posição de Bragg da fase secundária.

Amostra	YIGLa800	YIGLa850
a (Å)	12,4236	12,4205
V (Å ³)	1916	1916

Tabela 8 – Parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld das amostras de YIG dopadas com lantânio tratadas em 800 °C e 850 °C.

havia apresentado fase única pelo DRX. Apenas a medida por FMR foi a responsável por apontar uma possível fase secundária nas amostras YIGLa900, desta forma, apenas a ressonância ferromagnética poderia indicar uma fase secundária nas amostras tratadas a 800 °C e 850 °C.

4.1.4 Caracterização magnética das amostras YIGLa800 e YIGLa850

Para investigar a suposta fase secundária, detectada pelo FMR, em amostras com menores temperaturas foram produzidas amostras com menores temperaturas de síntese. As temperaturas das novas amostras foram 800°C (YIGLa800) e 850 °C (YIGLa850). A Figura 25 apresenta as medidas de FMR das amostras YIGLa80 e YIGLa85.

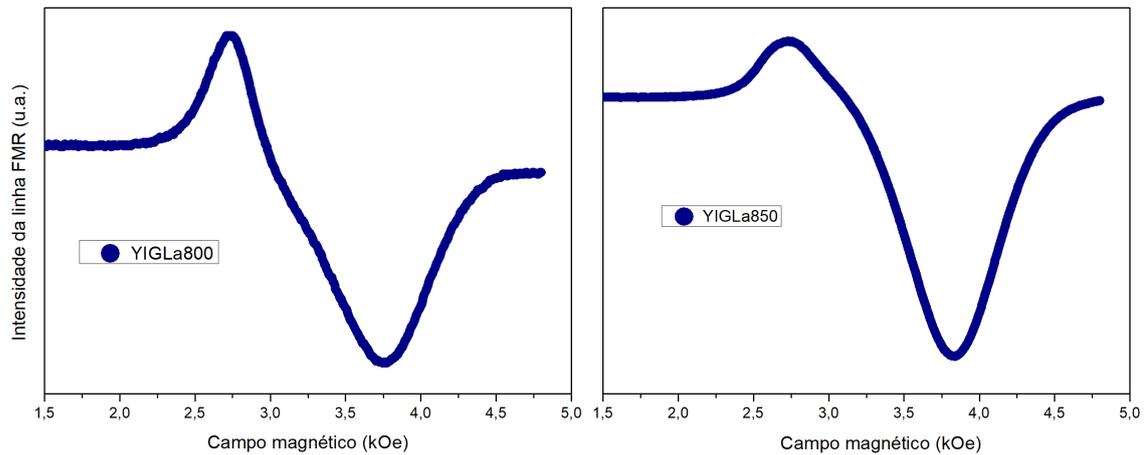


Figura 25 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ tratado a 800 °C (YIGLa800) e 850 °C (YIGLa850), excitadas a uma frequência fixa de 9,5 GHz.

Podemos então observar, na Figura 25, que a curva atribuída à fase secundária se torna proporcional a curva de ressonância atribuída ao YIG, a medida que a temperatura diminui, ou seja, as medidas realizadas nas amostras com menores temperaturas indicariam formação de fase secundária em todas as amostras, porém com um crescimento desta fase com o aumento da temperatura. Confirmando a expectativa gerada pela medida apresentada na Figura 23. Sendo assim, também se confirmaria que a primeira curva de Lorentz (menor Hr) seria a curva de ressonância do YIG e a segunda curva de Lorentz (maior Hr) seria devida a formação da fase secundária.

Entretanto, não foi possível ajustar a medida de FMR das amostras YIGLa800 utilizando a Função 4.2 que foi utilizada para ajustar as medidas das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Isso indica que essa função não ajusta corretamente com os dados experimentais dessas amostras. Da seção 2.4, Sabemos que a absorção de microondas durante a ressonância ferromagnética da amostra é descrita pela parte imaginária da suscetibilidade χ_{yy} , que tem a forma de uma curva simétrica de Lorentz. No entanto, a absorção total é proporcional a uma curva de Lorentz assimétrica porque, além do formato de linha simétrica da absorção, existe um componente dispersivo que, semelhante à parte real de χ_{yy} , possui um formato de linha antissimétrico. A medição dos espectros de FMR é realizada com a ajuda de um amplificador lock-in. Esse método não mede a absorção

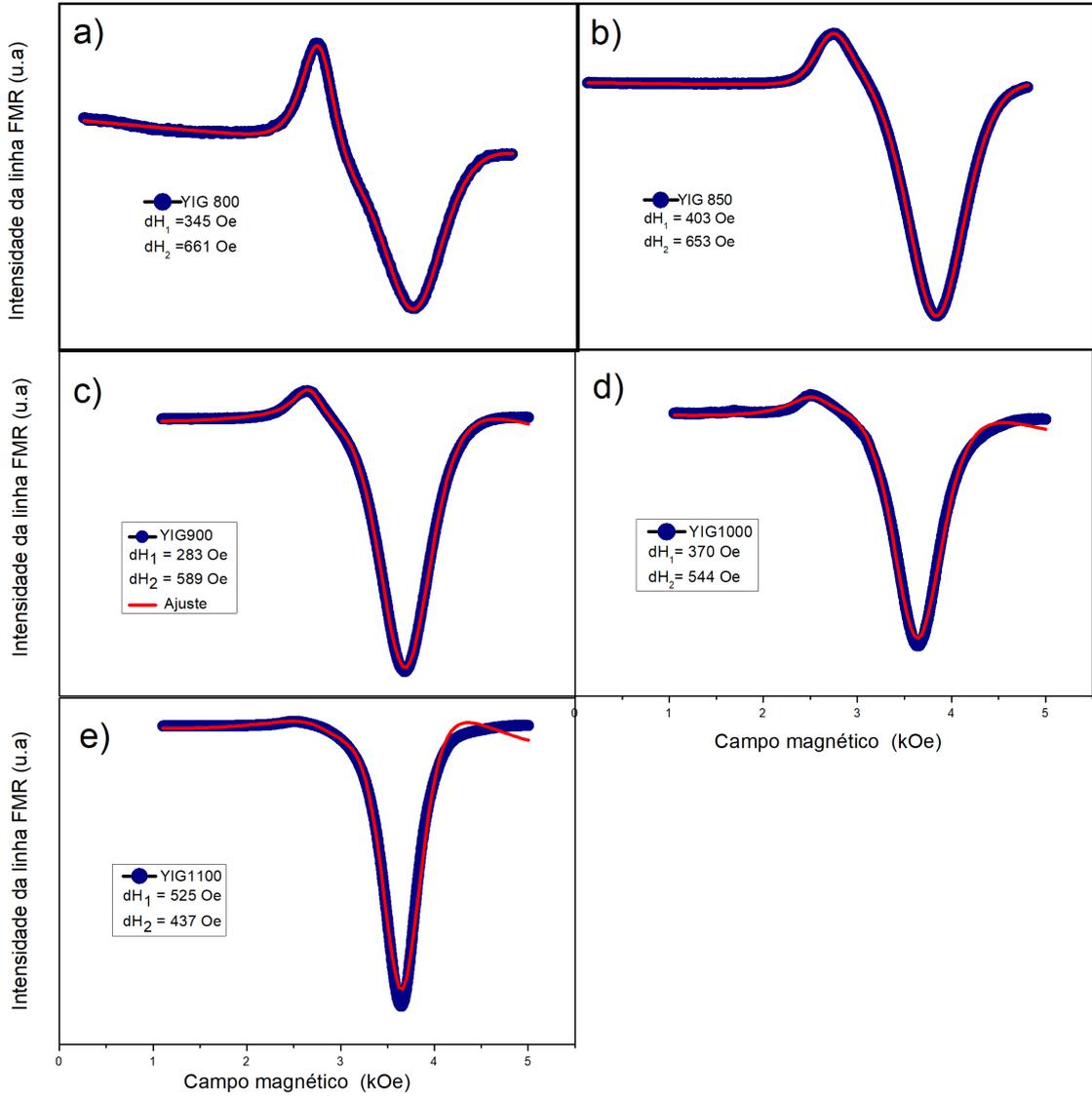


Figura 26 – Espectros de FMR medidos à temperatura ambiente para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, ajustados a partir da função 4.4.

em si, mas a mudança da absorção com o campo magnético DC externo H_0 . Portanto, as curvas medidas correspondem à derivada da absorção com

$$f(H_0) \propto \frac{d}{dH_0} (\Im(\chi_{yy})\cos\varepsilon + \Re(\chi_{yy})\sen\varepsilon) \quad (4.3)$$

$$= a + bH + amp_1 \frac{-2\Delta H_1^3(H - H_{R1})}{((H - H_{R1})^2 + \Delta H_1^2)^2} + amp_2 \frac{\Delta H_2}{((H - H_{R2})^2 + \Delta H_2^2)^2} \quad (4.4)$$

Sendo assim, foi realizado um novo ajuste em todas as medias de FMR utilizando a função 4.4. A Figura 26 apresenta as medições ajustadas. A função 4.4 ajustou a curva de todas as amostras. A partir dos ajustes, podemos obter parâmetros fundamentais

para a interpretação dos resultados. A parte simétrica representa a absorção de FMR e a parte assimétrica representa a dispersão. A composição entre essas duas componentes (absorção e dispersão) é relatado na literatura para YIG dopado com terras raras. Além disso, é possível notar que, à medida que a temperatura aumenta, a parte assimétrica passa a crescer em comparação com a parte simétrica. Isso indica que, quanto maior a temperatura de caracterização das amostras de YIG dopadas com La, maior é a dispersão.

Desta forma, é possível concluir que a interpretação da seção 4.1.2, de que o FMR indicou uma fase secundária na amostra YIGLa900, sugerindo uma possível discrepância entre DRX e FMR, não é procedente. Uma vez que, equação composta pela superposição de duas Lorentzianas 4.2 (cada uma atribuída a uma fase) não ajustou as curvas de FMR das amostras YIGLa800 e YIGLa850. Além disso, a equação 4.4, composta por apenas uma curva, ajustou com excelente precisão não apenas as medidas de FMR das amostras YIGLa800 e YIGLa850, mas também as das amostras YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.

4.2 Comportamento dos parâmetros estruturais e magnéticos em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$

Na seção 4.1 foi discutido como a temperatura de preparação da amostra pode influenciar suas propriedades estruturais e magnéticas. Entretanto, uma amostra, após ser preparada, pode ser submetida a diferentes temperaturas, dependendo da aplicação específica. Nesta seção discute-se como a temperatura pode variar os parâmetros estruturais e magnéticos das amostras. A propriedade estrutural investigada foi o parâmetro de rede, na seção 4.2.1 foi realizado uma análise do comportamento $a \times T$ em todas as amostras. Em relação às propriedades magnéticas, foram investigados o comportamento de $M_S \times T$ na seção 4.2.2 e a largura de linha de FMR em função da temperatura ($dH \times T$) na seção 4.2.3.

4.2.1 Comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$

Nesta seção, discute-se o comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura para as amostras de YIG dopadas com Lantânio, sinterizadas em diferentes temperaturas: YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Para investigar esse comportamento, em cada amostra foram realizadas medidas de DRX, variando a temperatura entre 100 K e 300 K a um passo de 20 K entre as medidas. A Figura 27 apresenta os padrões de DRX das amostras em todas as temperaturas de medida.

É possível observar na Figura 27 que os padrões de DRX se repetem à medida que as amostras são submetidas a diferentes temperaturas de medida. As medidas em baixas temperaturas (de 100 K a 140 K) apresentam um pico anômalo em todas as amostras,

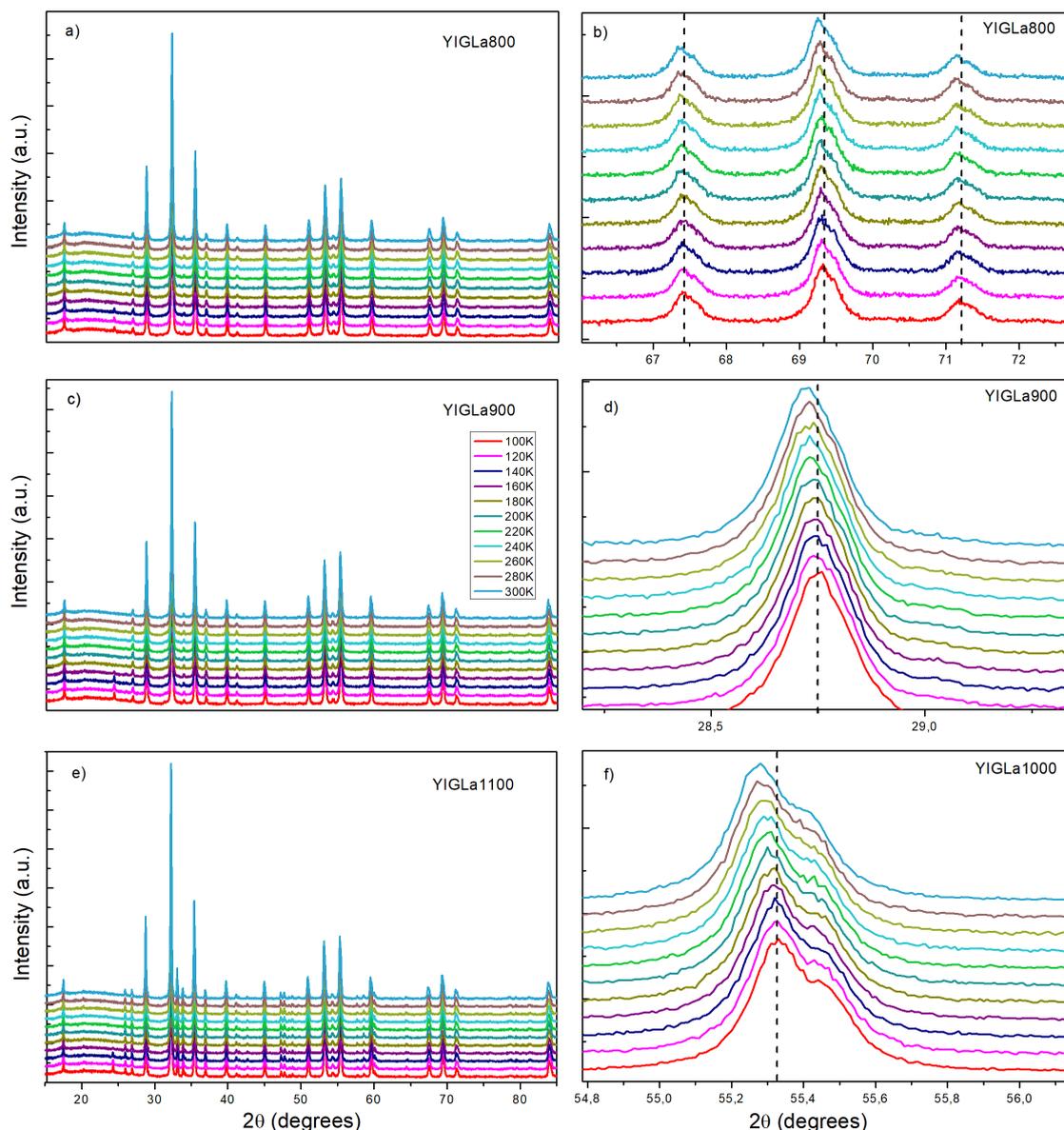


Figura 27 – Padrões de DRX em diferentes temperaturas para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.

como evidenciado para a amostra YIGLa900 na Figura 28A. Este pico surge nessa faixa de temperatura não apenas para as amostras medidas neste trabalho, mas também para qualquer amostra medida no equipamento utilizado. Assim, este pico pode ser atribuído ao equipamento que foi utilizado para realizar as medidas de DRX.

A Figura 28 apresenta alguns dos principais picos dos padrões de DRX em todas as temperaturas de medida. Para todas as amostras é possível notar um deslocamento nos picos a medida que a temperatura varia. As linhas tracejadas na vertical evidenciam ainda mais o deslocamento dos picos. Esses deslocamentos indicam mudanças nas características físicas das amostras a medida que são submetidas a diferentes temperaturas.

durante a medida de DRX. Entre as características físicas que são modificadas destaca-se o parâmetro de rede e a microdeformação da rede.

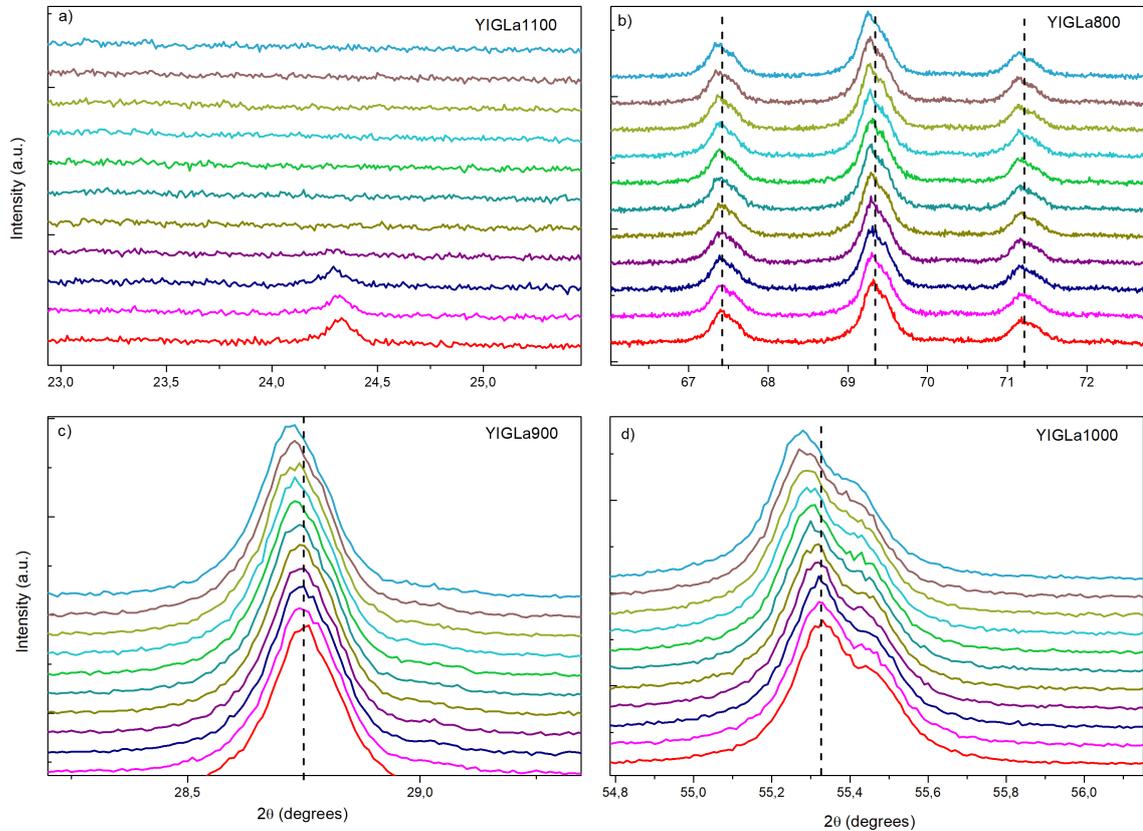


Figura 28 – Padrões de DRX, evidenciando picos específicos, em diferentes temperaturas para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.

A fim de obter o parâmetro de rede em função da temperatura ($a \times T$) foi realizado o refinamento Rietveld em cada padrão de DRX obtido. A partir do refinamento, em cada amostra, foi possível adquirir os valores do parâmetro de rede em cada temperatura entre 100 K e 300 K. A Tabela 9 apresenta os valores de a em 100 K, 200 K e 300 K para todas as amostras. O parâmetro de rede teve um aumento junto com a temperatura de medida em todas as amostras. Além disso, é possível notar que as amostras tratadas a temperaturas mais altas apresentam maiores variações no seu parâmetro de rede.

A partir dos valores de a , obtidos pelo refinamento Rietveld, foi produzido um gráfico $a \times T$ para todas as amostras. A Figura 29 apresenta o comportamento $a \times T$ para a amostra YIGLa800. A partir dos pontos experimentais, é possível notar um crescimento linear para a em função de T , por isso foi realizado um ajuste com uma função linear

$$a(T) = b + cT.$$

Parâmetro de rede (nm)					
	YIGLa800	YIGLa850	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
100 K	12,4169	12,4124	12,4174	12,4144	12,3999
200 K	12,4197	12,4158	12,4218	12,4194	12,4063
300 K	12,4236	12,4205	12,4274	12,4257	12,4142

Tabela 9 – Parâmetros de rede das amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100 em 100, 200 e 300 K.

Visualmente o ajuste linear se adequou bem aos pontos experimentais, com exceção de alguns pontos experimentais que apresentaram uma discrepância com o ajuste teórico como 180 °C, 200 °C e 300 °C.

O comportamento linear para essa dependência foi observado em outros trabalhos relatados na literatura, Paszkowski investigou o comportamento $a \times T$ para o composto $Sr_xBa_{1-x}Nb_2O$ ($0,35 < x < 0,72$), entre 300 K e 600 K[53]. Rao realizou um estudo semelhante para ligas de prata e paládio entre 100 K e 600 K [54]. Ambos os trabalhos apresentam estudos em altas temperaturas.

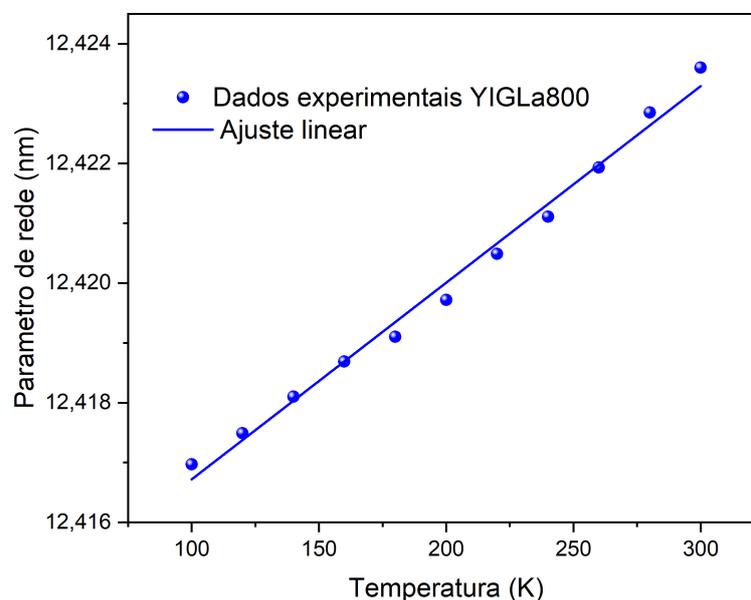


Figura 29 – Parâmetro de rede em função da temperatura para a amostra YIGLa800. Dados experimentais ajustados por uma função linear.

É necessário compreender a discrepância entre modelo teórico linear e os dados experimentais. Uma forma de retratar tal discrepância é utilizando parâmetros numéricos que mostram quão aceitáveis são os ajustes. O parâmetro mais utilizado para verificar a correspondência entre um modelo teórico e dados experimentais é o R^2 [124, 125]. Onde

R^2 é dado por

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (O_i - E_i)^2}{\sum_{i=1}^n (O_i - \bar{O})^2}. \quad (4.5)$$

Na Equação 4.5, O_i o valor observado experimentalmente, E_i o valor esperado pelo ajuste, \bar{O} a média dos valores experimentais, n o número de pontos experimentais e i representa um ponto específico. Os valores de R^2 variam entre 0 e 1. Quanto mais próximo de 1 for esse valor, melhor é a correspondência entre os dados experimentais e o ajuste. A Tabela 10 expõe os parâmetros de ajustes de $a \times T$ das amostras de YIG dopadas com Lantânio tratadas a 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

Parâmetros de ajuste					
	YIGLa800	YIGLa850	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
b (Å)	12,413	12,408	12,412	12,408	12,392
c	$3,286 \cdot 10^{-5}$	$4,014 \cdot 10^{-5}$	$4,972 \cdot 10^{-5}$	$5,631 \cdot 10^{-5}$	$7,125 \cdot 10^{-5}$
R^2	0,989	0,991	0,992	0,994	0,995

Tabela 10 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de $a \times T$ para os dados experimentais das amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Ajuste realizado utilizando modelo teórico linear $a(T) = b + cT$.

O ajuste linear para $a \times T$ da amostra YIGLa800 é considerado um bom ajuste, uma vez que, apresenta um valor de $R^2 = 0,989$, relatado na Tabela 10. A Figura 30 apresenta o comportamento de $a \times T$ das amostras YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, além dos seus respectivos ajustes teóricos. Assim como para a amostra YIGLa800, todas as amostras apresentam um comportamento linear para o parâmetro de rede em função da temperatura. Os parâmetros de ajuste R^2 tem valores 0,989, 0,991, 0,992, 0,994 e 0,995 para YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, respectivamente. Nota-se que, à medida que a temperatura de preparação da amostra aumenta há uma aproximação de R^2 do valor ideal 1. Indicando que, quanto maior a temperatura de preparação desse composto, melhor é a correspondência entre os dados experimentais de $a \times T$ e o ajuste teórico linear.

Os valores obtidos para c , mediante o ajuste, foram $3,286 \cdot 10^{-5}$, $4,014 \cdot 10^{-5}$, $4,972 \cdot 10^{-5}$, $5,631 \cdot 10^{-5}$, $7,125 \cdot 10^{-5}$ para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, respectivamente. Os valores de c estão expostos na Tabela 10. É possível notar que quanto maior a temperatura de preparação das amostras (800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C) maior é o valor de c . Na equação $a(T) = b + cT$, o c expressa a inclinação da reta, ou seja, quanto maior seu valor, maior é a inclinação da reta. Fisicamente, o parâmetro c indica a sensibilidade do parâmetro de rede à temperatura, ou

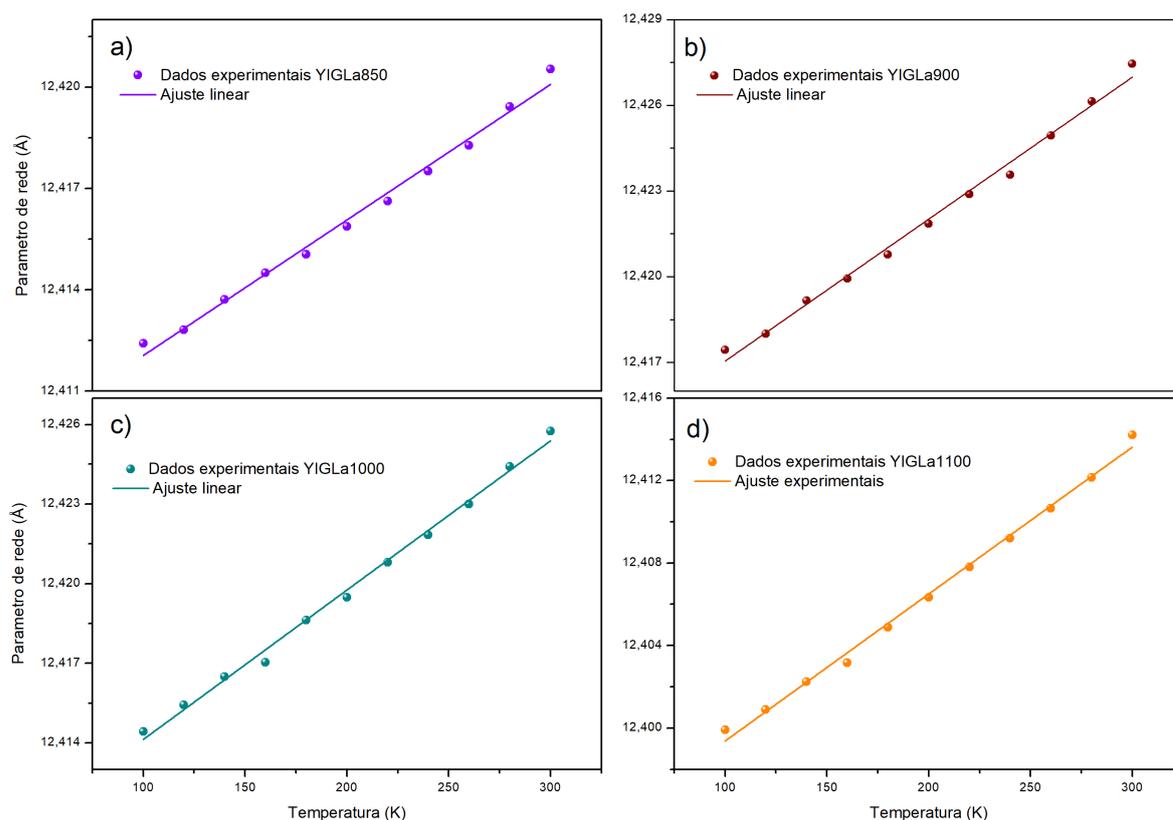


Figura 30 – Parâmetro de rede em função da temperatura para as amostras a) YIGLa850, b) YIGLa900, c) YIG1000 e d) YIGLa1100. Dados experimentais ajustados por uma função linear.

seja, amostras com maiores valores de c variam mais o seu a que as demais, considerando a mesma variação da temperatura.

O valor de c aumenta a medida que a temperatura de preparação das amostras aumenta. Isso significa que amostras com maiores temperaturas de preparação têm parâmetros de redes mais flexíveis a mudanças da temperatura. O Gráfico 31 mostra o valor de c em função da temperatura de preparação. A partir desse gráfico é possível comparar como as amostras variam seu parâmetro de rede quando submetidas a uma variação de temperatura. A constante de variação do parâmetro de rede aparenta crescer de forma linear com a temperatura. Diante disso, foi realizado um ajuste linear ΔT_1 de 800 a 1100 °C, nessa faixa de temperatura alguns pontos não correspondem ao ajuste: 800 °C, 900 °C e 1000 °C. O valor de R^2 o ajuste em ΔT_1 foi 9,972, isso indica que o ajuste pode ser melhorado.

Nota-se, no Gráfico 31, que os três primeiros pontos (800 °C, 850 °C e 900 °) apresentam um crescimento linear, esse comportamento é interrompido entre as temperaturas 900 °C e 1000 °C. A partir dessa temperatura de interrupção inicia-se um novo comportamento linear que abrange os pontos 1000 °C e 1100 °C. Devido a essa análise, foram

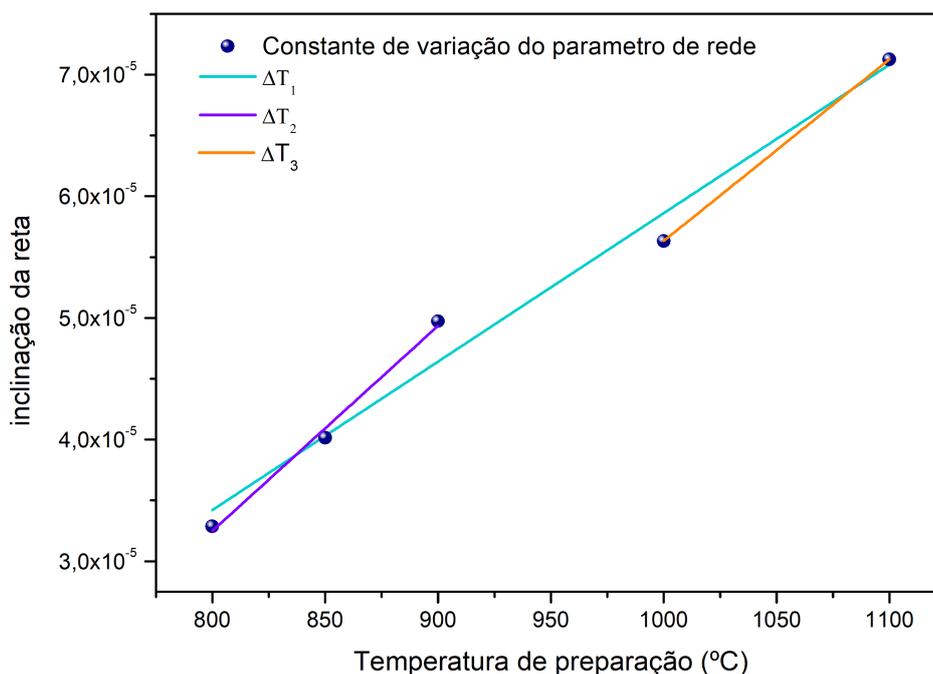


Figura 31 – Constante de variação do parâmetro de rede em função da temperatura de preparação. Ajustes realizados com um modelo teórico linear em três diferentes faixas de temperaturas: ΔT_1 (de 800 a 1100 °C), ΔT_2 (de 800 a 900 °C) e ΔT_3 (de 1000 a 1100 °C).

realizado novos ajustes em novas faixas de temperatura ΔT_2 (de 800 a 900 °C) e ΔT_3 (de 1000 a 1100 °C). Os ajustes nas faixas de temperaturas ΔT_2 ΔT_3 adequaram-se bem aos pontos experimentais. A diferença entre as amostras tratadas na faixa de temperatura ΔT_2 e ΔT_3 é o surgimento de uma fase secundária para as amostras em ΔT_3 , como discutido na seção 4.1.1. Dessa forma, a interrupção no comportamento linear que ocorre entre 900 °C e 1000 °C é atribuída ao surgimento de uma fase secundária. Assim, as amostras de YIGLa monofásicas obedecem o comportamento obtido mediante o ajuste em ΔT_2 , a partir de uma temperatura específica entre 900 °C e 1000 °C surgem as amostras de YIGLa com fase secundária, que obedecem o comportamento linear obtido mediante o ajuste em ΔT_3 .

4.2.2 Comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$

Para obter o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura, foram realizadas medidas de curva de histerese ($M \times H$) em todas as amostras nas seguintes temperaturas: 100 K, 105 K, 110 K, 120 K, 130 K, 140 K, 150 K, 160 K, 170 K, 180 K, 200 K, 220 K, 240 K, 260 K, 280 K, 300 K. Para cada medida de curva de histerese foi obtido o valor de M_s a partir do ajuste pela lei de Approach, descrita anteriormente na seção 4.1.2. A Figura 32 expõe as curvas de histerese da amostra YIGLa800

medidas nas temperaturas 100 K, 200 K e 300 K, além do ajuste pela lei de Approach no quadrante inferior direito. Graficamente há uma clara variação no valor da magnetização de saturação, desta forma, deseja-se compreender este comportamento.

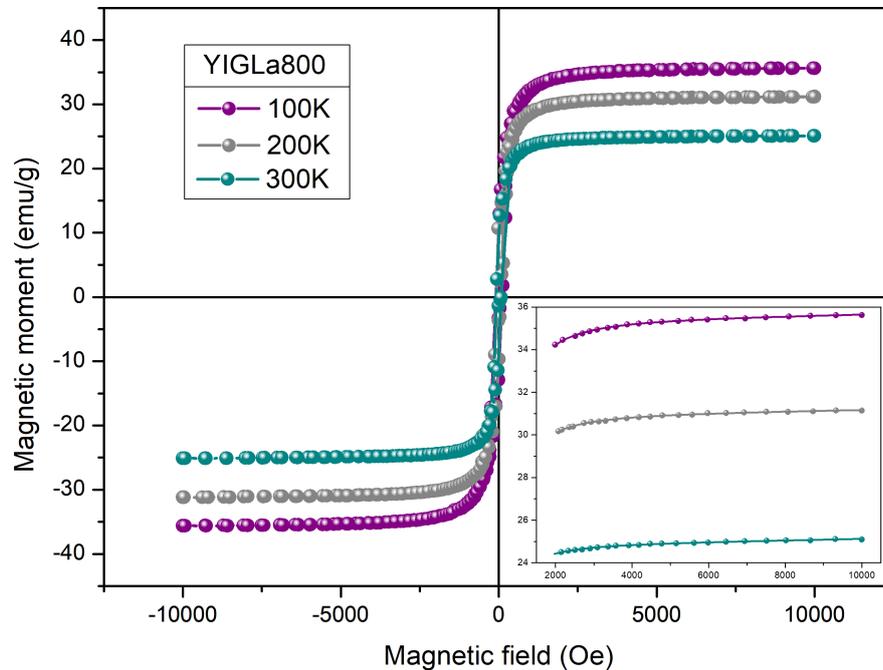


Figura 32 – Medida de magnetização em função do campo aplicado para a amostra YIGLa800 nas temperaturas 100 K, 200 K e 300 K. No quadrante inferior direito é mostrado o ajuste pela lei de Approach.

De posse dos valores de M_S obtidos para cada temperatura, é possível investigar o comportamento de $M_s \times T$ para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Este comportamento é apresentado na Figura 33. Para a variação de temperatura de 100 K à 300 K, o valor de M_s da amostra YIGLa800 variou entre 35,3 e 24,8 emu/g, essa amostra apresentou menor valor de M_s de forma geral. As amostras YIGLa850, YIGLa900 e YIGLa1000 apresentaram variações semelhantes, com valores de M_s entre 38,7 e 26,4 emu/g. A amostra YIGLa1100 possui maior valor de M_s em todas as temperaturas, variando entre 40,7 e 28,7 emu/g. Essa faixa de valores para a magnetização é relatada em outros trabalhos para YIG puro de dopado com outros dopantes [5, 45].

Na seção 2.3 são apresentadas algumas propostas teóricas para $M_s \times T$, duas delas se destacam para amostras semelhantes às deste trabalho [45, 126], uma delas é a lei de Bloch estendida proposta por *Kobler e col.* [8] e a outra proposta por *Cojocararu* [43]. A fim de verificar a validade dessas propostas, para o YIGLa dopado com lantânio, foi realizado um ajuste a partir delas. A Figura 33a apresenta um ajuste baseado na proposta de Kobler, enquanto a 33b na proposta por Cojocararu.

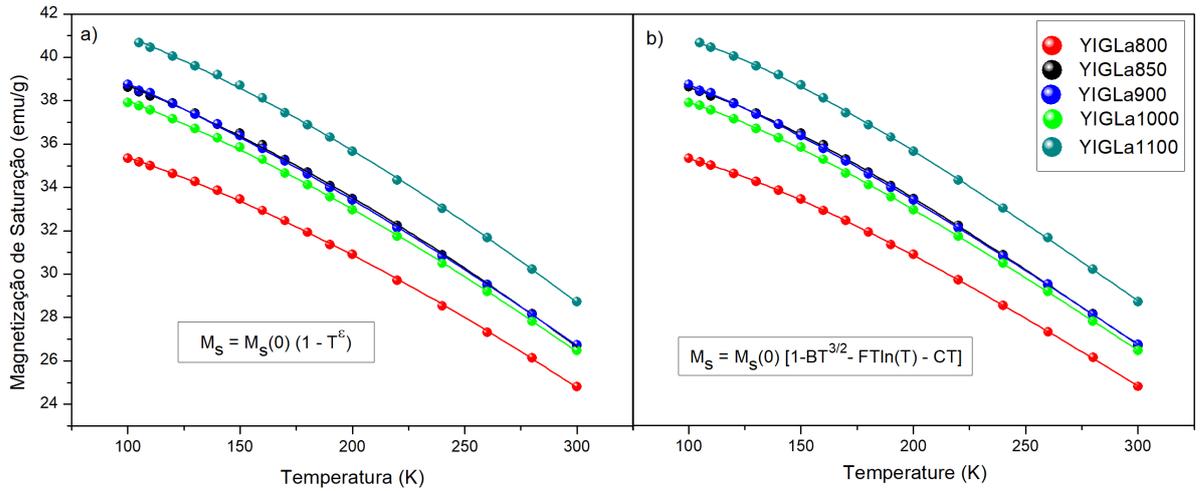


Figura 33 – Magnetização de saturação em função da temperatura para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100. Dois ajustes foram realizados utilizando diferentes propostas: a) lei de Bloch estendida de *Kobler* e b) *Cojocar*.

A proposta por *Kobler* é descrita pela equação 2.22:

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

Esta lei é válida para temperaturas entre 0 K e 85% da temperatura de Curie (T_C). O valor de T_C para o YIG puro é 559 K [64] e não varia muito para o YIG dopado [51,58,127,128]. Dessa forma, a lei de Bloch estendida deve ser válida para o YIG entre 0 K e 475 K, onde as medidas deste trabalho estão inclusas.

Visualmente é possível notar na Figura 33a, uma boa correspondência entre os dados experimentais e o ajuste a partir da proposta do *Kobler*. Além disso, os valores do parâmetro de ajuste R^2 ajustado variaram entre 0,9995 e 0,9998, confirmando um bom ajuste. A Tabela 11 apresenta os valores de R^2 ajustado e o valor do expoente da lei de Bloch estendida (ϵ) obtidos a partir dos ajustes em todas as amostras. Os valores de ϵ são 1,59, 1,56, 1,43, 1,53 e 1,56 para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, respectivamente. Os valores de ϵ são próximos a 3/2, um dos valores propostos por *Kobler*, que foi relatado na Tabela 1. Este valor corresponde a materiais com interação de troca anisotrópicas em três dimensões e número de spin semi-inteiro.

Resultados semelhantes a estes foram obtidos para granada de ítrio e ferro dopada com cobalto, níquel e zinco [129] com diferentes concentrações de dopante. Nesse trabalho foram realizados ajustes a partir da proposta de *Kobler* em diferentes faixas de temperaturas ΔT_0 (de 50 K a 300 K), ΔT_1 (de 50 K a 110 K) e ΔT_3 (de 130 K a 300 K). Na faixa de temperatura ΔT_3 , que é semelhante a do nosso trabalho, os resultados foram similares, isto é, uma boa correspondência entre dados experimentais e o ajuste teórico com valor

Parâmetros de ajuste					
	YIGLa800	YIGLa850	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
ϵ	1,59	1,56	1,43	1,53	1,56
R^2	0,9997	0,9995	0,9998	0,9997	0,9996

Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de M_s x T utilizando a Lei de Bloch estendida proposta por *Kobler* para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.

de $\epsilon = 3/2$. Por outro lado, quando o ajuste envolvia uma faixa com temperatura abaixo de 100 K a proposta do *Kobler* não correspondia aos dados experimentais. Isso indica que, para esse tipo de material, a proposta do *Kobler* não corresponde aos dados experimentais próximo a 0 K.

A proposta realizada recentemente por *Cojocar* se mostrou mais efetiva, em toda a faixa de temperatura para a granada de ítrio e ferro [126]. Com o objetivo de estudar o comportamento M_S x T de forma mais efetiva foi feito um ajuste a partir da equação de *Cojocar* 2.24:

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

O ajuste por *Cojocar* em todas as amostras é exposto na Figura 33b. Esse ajuste retorna os valores das constantes M_0 , B , F e C , que fornecem informações sobre a microestrutura das amostras e estão expostos na Tabela 12. O valor de R^2 ajustado variou entre 0,99984 e 0,99993, indicando que essa função se adequa bem aos dados experimentais para essa família de amostra, inclusive em temperaturas próximas ao 0 K, como mostrado por *Sousa* [126].

Parâmetros de ajuste por Cojocar					
	YIGLa800	YIGLa850	YIGLa900	YIGLa1000	YIGLa1100
M_0 (emu/g)	31,8377	33,0834	36,7251	34,5118	35,8537
$B(10^{-4})$	-1,9813	-3,1102	-1,7413	-2,0596	-2,5164
F	0,00298	0,00417	0,00248	0,00298	0,00354
C	-0,01286	-0,01778	-0,01023	-0,01265	-0,01517

Tabela 12 – Parâmetros obtidos a partir dos ajustes de M_s x T utilizando a Lei de Bloch estendida proposta por *Cojocar* para as amostras YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100.

Alguns trabalhos se limitam a estudar a adequação entre a proposta teórica de *Cojocar* e os dados experimentais, não investigando a relação entre a estrutura da amos-

tra e os valores das constantes M_0 , B , F e C , obtidas mediante o ajuste. Na seção 2.3.3, é mostrado que as constantes trazem informações sobre a estrutura das amostras. Assim, será examinado como elas variam para cada amostra, sendo realizada uma análise das suas microestruturas, com objetivo de estudar não apenas a adequação dos dados experimentais, mas também as propriedades físicas e estruturais relacionadas à proposta. Os valores das constantes M_0 , B , F e C foram plotados em função da temperatura de preparação das amostras, expostos na Figura 34.

A magnetização de saturação no zero absoluto M_0 é um importante parâmetro para obter mediante o ajuste, uma vez que, quanto mais próximo do 0 K, mais difícil se torna de realizar a medida experimental. Os valores obtidos pelo ajuste foram 31,83, 33,08, 36,72, 34,51 e 35,85 para YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000 e YIGLa1100, respectivamente. Esses valores são próximos aos valores relatados na literatura para YIG. *Hosseinzadeh e col.* obtiveram valor de M_0 igual a 26,26 emu/g para o YIG [130], enquanto que *R.D. Sanchez e col.* obtiveram valores para M_0 entre 33 emu/g e 38 emu/g [131].

À medida que a temperatura de preparação das amostras aumenta, há um aumento no valor de M_0 . Isso certamente ocorre devido ao aumento do tamanho médio do cristalito, que cresce com a temperatura de preparação das amostras. Uma diminuição no valor de M_0 ocorre para as amostras YIGLa1000 e YIGLa1100, isso se deve a presença de uma fase secundária nessas amostras. A estrutura magnética do YIG é formada pela composição de subredes que estão alinhadas antiparalelamente; a presença da fase secundária $YFeO_3$ enfraquece o acoplamento entre elas.

Pelas Figuras 34a, b e c, é possível notar que as constantes B , F e C apresentaram uma variação, com a temperatura de preparação, semelhantes entre elas. Entre as amostras tratadas a 800 °C e 850 °C houve um aumento considerável em todas as constantes. Uma diminuição acentuada nas constantes é notada entre as amostras YIGLa850 e YIGLa900. A partir da amostra tratada a 900 °C até a última (1100 °C) há um crescimento linear com menor intensidade.

Os valores obtidos para B neste trabalho estão próximos aos valores obtidos na literatura [130,131]. Pela proposta de Cojocarú, a constante B é inversamente proporcional a constante de efetiva de troca J . Desta forma, essa constante está fortemente relacionada com o valor de M_0 . Comparando as Figuras 34a e b, nota-se que as amostras YIGLa800, YIGLa850 e YIGLa900 apresentaram uma maior variação para o valor de B , assim como para os valores de M_0 .

A constante F busca englobar os aspectos dos formatos das partículas. Na Figura 34c verifica-se que essa constante também apresenta maior variação para as amostras tratadas nas temperaturas 800 °C, 850 °C e 900 °C. Pela imagem de microscopia eletrônica de varredura, expressa na Figura 15, é possível notar que de fato essas amostras apresentam uma alta variação no formato das suas partículas.

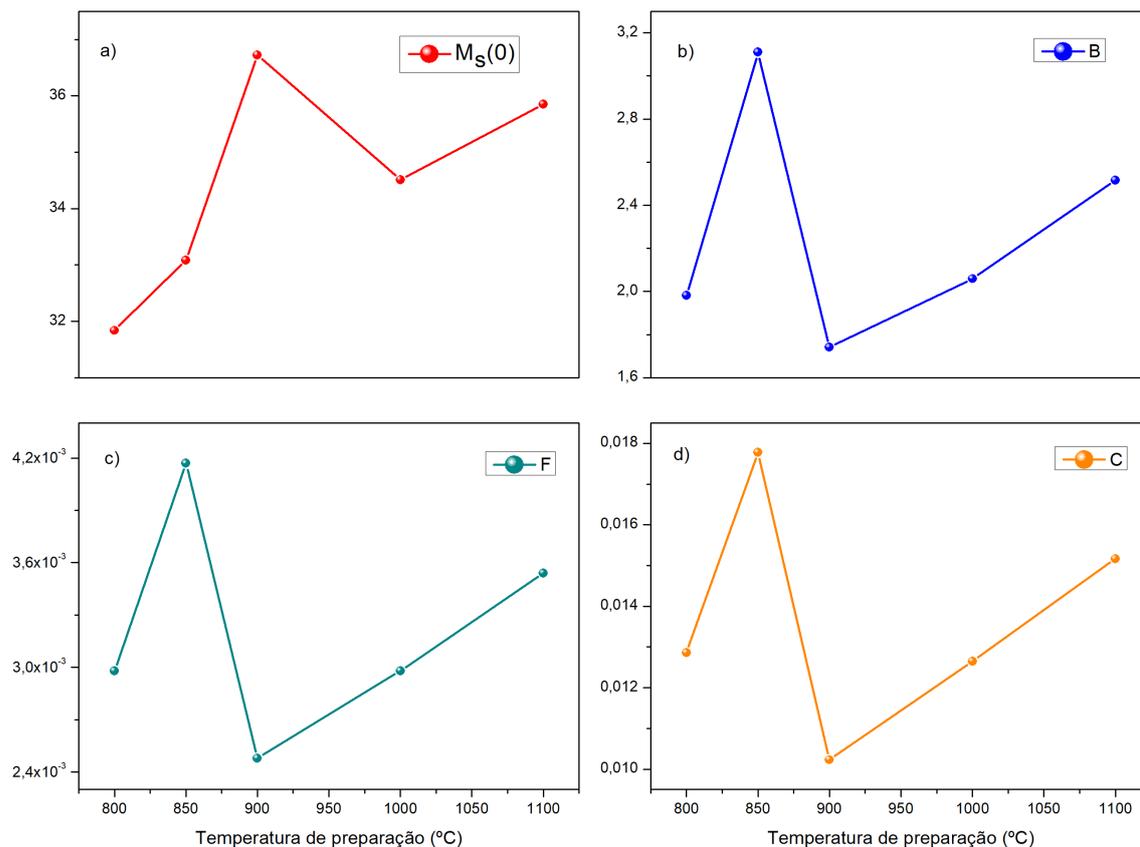


Figura 34 – Variação das constantes obtidas pelo ajuste de Cojocarú em função da temperatura de preparação das amostras.

A Figura 34 apresenta o valor da constante C para cada temperatura de preparação das amostras. Segundo a proposta de Cojocarú, descrita na seção 2.3.3, essa constante é inversamente proporcional ao produto entre a constante de troca efetiva e o volume das partículas. O histograma apresentado na Figura 16 apresenta um estudo sobre o diâmetro das partículas, a partir dele é possível determinar quais amostras apresentam maior volume médio das partículas, assim entender a contribuição do volume para a variação dessa constante. Por outro, o valor da constante de troca efetiva J não é conhecido. Desta forma, se torna impreciso um estudo experimental de quanto o produto entre volume e a constante de troca pode influenciar no resultado obtido para C , nessas amostras.

Por fim, conclui-se desta seção que a proposta de Cojocarú para o comportamento da magnetização de saturação em função da temperatura se adequa melhor para as amostras estudadas, inclusive em temperaturas próximas ao 0 K, onde outras propostas apresentam inconsistências com os dados experimentais. Além disso, foi verificado como as constantes podem representar as características físicas das amostras, conforme sugerido por Cojocarú.

4.2.3 Comportamento da largura de linha FMR em função da temperatura para o composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$

A temperatura de uma amostra pode variar a depender da aplicação desejada para a mesma. Variações na temperatura, após a amostra ser produzida, podem modificar consideravelmente as propriedades magnéticas. Dentre as propriedades que podem sofrer variação está a largura de linha por FMR, que está diretamente relacionada com a propagação de ondas de spins. Recentemente, alguns trabalhos relatados na literatura investigam o comportamento da largura de linha FMR em função da temperatura de medida ($\Delta H \times T$) para YIG [46–48]. Esse estudo é apresentado nessa seção para as amostras para as amostras de YIG dopadas com lantânio, sinterizadas em diferentes temperaturas: YIGLa800, YIGLa850, YIGLa900, YIGLa1000. Para investigar este comportamento, em cada amostra, foram realizadas medidas de FMR variando a temperatura entre 100 K e 300 K com um passo de 20 K entre elas. A Figura 35 apresenta as medidas de FMR das amostras em todas as temperaturas avaliadas.

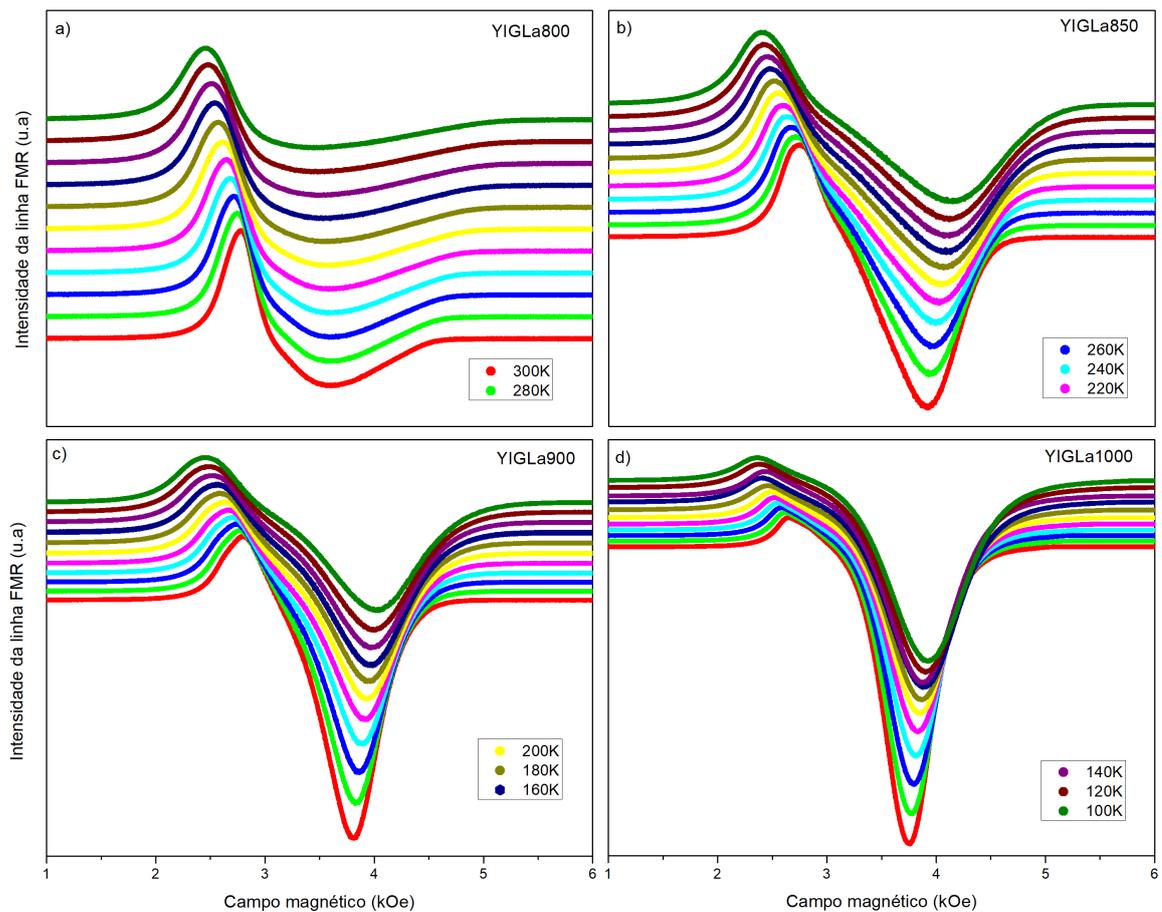


Figura 35 – Medida de FMR em diferentes temperaturas para as amostras a) YIGLa800, b) YIGLa850, c) YIGLa900 e d) YIGLa1000. As temperaturas de medição variaram de 100 K a 300 K com um passo de 20 K.

Na Figura 35 é possível perceber que, à medida que a temperatura aumenta, todas as amostras apresentam variações nas suas amplitudes de ressonância e nas suas larguras de linhas. À medida que a temperatura aumenta há um aumento da amplitude e uma diminuição na largura de linha. A redução na amplitude do sinal é consistente com o aumento da largura de linha, uma vez que se espera que a amplitude seja dimensionada com $(\Delta H)^2$ [49].

Como o objetivo de estudar o comportamento da largura de linha em função da temperatura ($\Delta H \times T$), foi realizado um ajuste em cada medida de FMR a fim de obter o valor de δH em cada temperatura. A Figura 36 apresenta o gráfico do comportamento $\Delta H \times T$ para as amostras a) YIGLa800, b) YIGLa850, c) YIGLa900 e d) YIGLa1000.

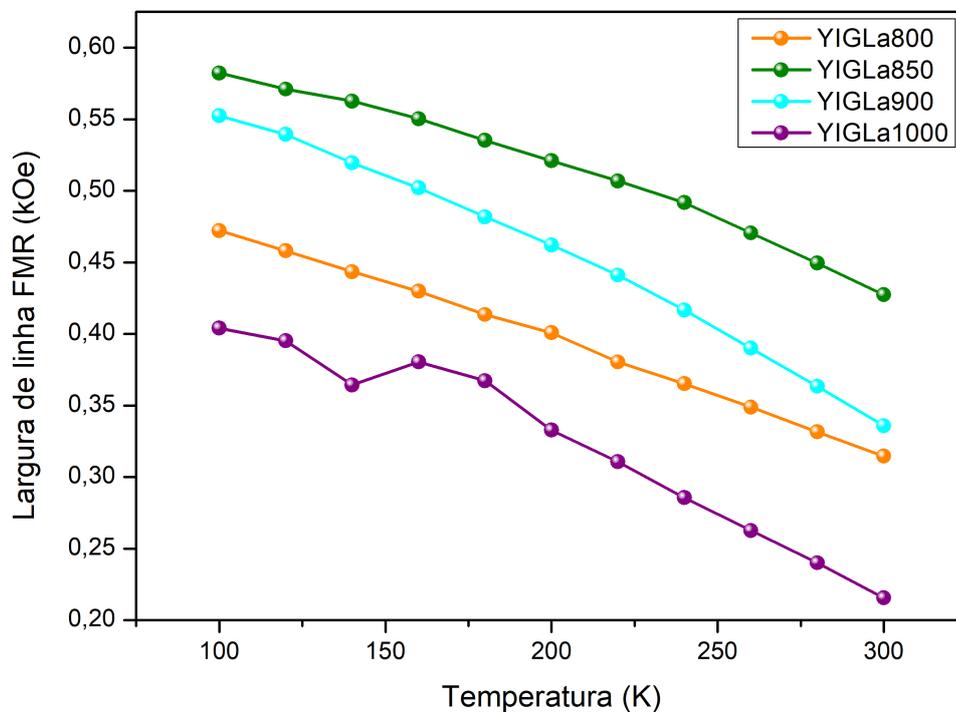


Figura 36 – Comportamento da largura de linha em função da temperatura para as amostras a) YIGLa800, b) YIGLa850, c) YIGLa900 e d) YIGLa1000. A largura de linha diminuiu à medida que a temperatura aumentou.

Todas as amostras apresentaram uma diminuição na largura de linha com o aumento da temperatura de medida até 300 K. Fisicamente, isso indica que as amostras submetidas à temperaturas próximas à ambiente apresentam menor amortecimento para ondas de spins em comparação com amostras próximas submetidas a temperaturas próximas a 0 K, uma vez que a largura de linha é proporcional ao amortecimento. Essa dependência entre temperatura e largura de linha é relatado na literatura por *Jermain e col.* e *Shigematsu e col.* [46, 47]. Entretanto esse comportamento não é universal, pois *Haidar e col.* [48] obtiveram um crescimento por um fator de dois na largura de linha à medida que a temperatura aumentava de 8K a 300 K, em filme de YIG.

A amostra tratada a 850 °C apresentou a maior largura de linha para todas as temperaturas de medida, variando de 0,58 a 0,43 kOe. A amostra com o segundo maior amortecimento foi a amostra YIGLa900, variando a largura de linha entre 0,55 e 0,33 kOe, esta amostra também foi a que apresentou maior variação em sua largura de linha com a temperatura. Dentre as amostras que apresentaram fase única de YIG na sua estrutura, a amostra YIGLa800 apresentou menor largura de linha variando de 0,47 até 0,31 kOe. Isso indica que, neste grupo de amostras, a YIGLa800 apresenta menor amortecimento para propagação de ondas de spin, independente da temperatura à qual a amostra é submetida. A amostra YIGLa1000 teve largura de linha variando entre 0,40 e 0,21 kOe. Diferente das demais amostras, essa apresentou um comportamento não homogêneo entre 120 K e 200 K.

Com o objetivo de investigar a linearidade do decaimento de $\Delta H \times T$ foi realizado um ajuste a partir da expressão

$$\Delta H = \Delta H(0) - aT^\epsilon,$$

onde $\Delta H(0)$ é o valor da largura de linha no zero absoluto, e a e ϵ são parâmetros de ajuste. A amostra YIGLa800 apresentou um valor de ϵ próximo a 1, indicando um decaimento linear. As demais amostras apresentaram valor de ϵ entre 1,5 e 2, evidenciando uma perda de linearidade no comportamento $\Delta H \times T$.

A linearidade apresentada pela amostra YIGLa800 é comum para filmes finos de YIG de alta qualidade [132–134]. Por outro lado a perda da linearidade apresentada pelas demais amostras, é qualitativamente semelhantes ao que se poderia esperar da dispersão de dois magnons de defeitos nas interfaces do filme YIG, embora esse mecanismo não pode explicar as variações muito fortes com a temperatura. Portanto, em vez disso, se destaca que essas mudanças podem ser explicadas pelo relaxamento lento de impurezas, como terras raras, dentro do filme YIG. A taxa de relaxamento dos íons de terras raras é tipicamente modelada por um relaxamento direto de magnon para fônon, um processo de Orbach envolvendo dois fônons, ou uma combinação de ambos [135, 136]. Os íons de terras raras aumentaram o acoplamento entre fônons de spin e rede férrica devido aos seus momentos magnéticos associados aos elétrons 4f.

5 CONCLUSÃO

Nesta tese, foi apresentado a preparação, pelo método sol gel, da amostra de YIG dopado com lantânio a 3% em relação ao ferro, com diferentes temperatura de preparação: 800 °C, 850 °C, 900 °C, 1000 °C e 1100 °C.

A análise estrutural do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ mostrou que as temperaturas ideais para a cristalização do composto encontram-se entre 800 °C e 1000 °C. Uma vez que, o composto tratado nas 800 °C, 850 °C e 900 °C apresentou formação de YIG monofásica, entretanto o composto cristalizado a 1000 °C e a 1100 °C apresentaram fase secundária correspondente à perovskita.

O aumento da temperatura de preparação do composto resultou um aumento no tamanho médio dos cristalitos. Por outro lado o parâmetro de rede e o volume sofreram baixa variação com o aumento da temperatura de preparação, podendo ser considerado desprezível.

Na análise morfológica, realizada por microscopia eletrônica de varredura, observou-se uma variação no formato das partículas com a temperatura de preparação. As amostras tratadas em temperaturas mais baixas apresentaram formato com maior aglomerado.

A caracterização magnética realizada por VSM apresentou uma diminuição na M_s para as amostras tratadas a 1000 °C e 1100 °C, associada à presença de fases secundárias detectadas por DRX. O campo coercitivo aumentou com a elevação da temperatura de preparação.

O valor da largura de linha obtido por FMR apresentou valor relativamente alto comparação com amostras semelhantes às estudadas neste trabalho. Além disso, houve um crescimento desse parâmetro com a temperatura de preparação da amostra.

Além do estudo realizado sobre a influência da temperatura de cristalização no composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$, neste trabalho, foi investigado como a variação da temperatura à qual a amostra é submetida após sua produção pode modificar os parâmetros estruturais e magnéticos desse composto.

As medidas de DRX variando a temperatura entre 100 K e 300 K possibilitaram a análise do comportamento do parâmetro de rede em função da temperatura. Em todas as amostras foi encontrado um crescimento linear. A variação do parâmetro de rede foi mais acentuada nas amostras cristalizadas a temperaturas mais elevadas.

O comportamento de M_s em função da temperatura foi estudado a partir das curvas de histerese realizadas variando a temperatura entre 100K e 300K. Os dados experimentais foram bem ajustados por proposta teóricas, possibilitando uma comparação

razoável entre os parâmetros de ajuste e as características físicas e magnéticas das amostras.

Foi realizado um estudo do comportamento da largura de linha por FMR em função da temperatura. Foi verificado uma proporção inversa entre amplitude do sinal e a largura de linha, resultado previsto teoricamente. Houve um decaimento na largura de linha à medida que a temperatura aumentou, no entanto, esse resultado não é universal para esse tipo de material.

Finalmente, a caracterização estrutural e magnética revelou uma faixa de temperatura adequada para obtenção do composto $Y_3(Fe_{0,97}La_{0,03})_5O_{12}$ em fase única de YIG.

O parâmetro de rede deste composto aumenta de forma linear com a temperatura.

A magnetização de saturação sofre uma diminuição com o aumento da temperatura e as propostas teóricas conhecidas conseguem prever o comportamento experimental com razoável precisão.

A largura de linha decresce com o aumento da temperatura para este composto específico, indicando que em temperaturas próximas à temperatura ambiente há um menor amortecimento para ondas de spins.

6 PERSPECTIVA

Os principais objetivos deste trabalho é a investigação de como certos parâmetros estruturais e magnéticos variam com a temperatura de preparação e de medida, para materiais que apresentam algumas propriedades específicas como o composto estudado. embora o avanço seja evidente, ainda há aspectos a serem compreendidos, por isso, propomos:

1. Formulação de uma proposta teórica capaz de determinar uma faixa de temperatura mais restrita onde ocorre o surgimento de fase secundária no composto.
2. Verificar o comportamento do parâmetro de rede com a temperatura em outros compostos semelhantes ao deste trabalho, a fim de verificar a generalidade do comportamento obtido.
3. Compreender com maior precisão a relação entre os parâmetros de ajuste teóricos e a estrutura e morfologia do material para M_s x T .
4. Generalizar o comportamento da largura de linha em função da temperatura para amostras semelhantes.

REFERÊNCIAS

- 1 SUN, Y.; WU, M. Yttrium iron garnet nano films: Epitaxial growth, spin-pumping efficiency, and pt-capping-caused damping. *Elsevier*, v. 64, p. 157–191, 2013. Citado 3 vezes nas páginas 10, 25 e 26.
- 2 GILLES, M. Ferromagnetic insulators: garnets. *Handbook of Ferromagnetic Materials*, Elsevier, v. 2, p. 1–53, 1980. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 27.
- 3 REZENDE, S. M. *Fundamentals of magnonics*. [S.l.]: Springer, 2020. v. 969. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 29.
- 4 MEIER, T. Ferromagnetische resonanz (fmr). *Technische Universität München*, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 10, 39, 40 e 45.
- 5 GARCIA, R. R. P. *PROPRIEDADES MAGNÉTICAS E ESTRUTURAS DO COMPOSTO $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)O_{12}$* . 1–100 p. Tese (Doutorado) — UFPE, 2017. Citado 5 vezes nas páginas 10, 47, 67, 70 e 83.
- 6 SALA, O. Fundamentos da espectroscopia raman no infravermelho. 1996. Citado 4 vezes nas páginas 10, 50, 51 e 52.
- 7 CHIEH, J. J. et al. Assaying Carcinoembryonic Antigens by Normalized Saturation Magnetization. *Nanoscale research letters*, v. 10, p. 964, 12 2015. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 54.
- 8 KÖBLER, U. et al. On the failure of the bloch–kubo–dyson spin wave theory. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 70, n. 10, p. 3089–3097, 2001. Citado 3 vezes nas páginas 14, 34 e 83.
- 9 JACOBS, I. Role of magnetism in technology. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 40, n. 3, p. 917–928, 1969. Citado na página 20.
- 10 STAMPS, R. L. et al. The 2014 magnetism roadmap. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 47, n. 33, p. 333001, 2014. Citado na página 20.
- 11 BERTAUT, F.; FORRAT, F. Structure des ferrites ferrimagnétiques des terres rares. *Comptes Rendus Hebdomadaires Des Seances De L Academie Des Sciences*, GAUTHIER-VILLARS/EDITIONS ELSEVIER 23 RUE LINOIS, 75015 PARIS, FRANCE, v. 242, n. 3, p. 382–384, 1956. Citado 3 vezes nas páginas 20, 25 e 27.
- 12 ALI, W. F. F. W. et al. Studies on the formation of yttrium iron garnet (yig) through stoichiometry modification prepared by conventional solid-state method. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 1317–1324, 2013. Citado na página 20.
- 13 KHANRA, S. et al. Structural and magnetic studies of $y_3fe_5-xmo_5x_{o12}$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 369, p. 14–22, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 20 e 21.

- 14 RODZIAH, N. et al. Dependence of developing magnetic hysteresis characteristics on stages of evolving microstructure in polycrystalline yttrium iron garnet. *Applied surface science*, Elsevier, v. 258, n. 7, p. 2679–2685, 2012. Citado na página 20.
- 15 NAIK, S.; SALKER, A. Variation in the magnetic moment of indium doped $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{1.9}\text{Fe}_{5}\text{O}_{12}$ garnet relative to the site inversion. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 600, p. 137–145, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 60.
- 16 NAZLAN, R. et al. Indium-substitution and indium-less case effects on structural and magnetic properties of yttrium-iron garnet. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 85, p. 1–12, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 63.
- 17 XU, H. et al. Magnetic properties of bi-doped $\text{Y}_{3}\text{Fe}_{5}\text{O}_{12}$ nanoparticles. *Current Applied Physics*, Elsevier, v. 8, n. 1, p. 1–5, 2008. Citado na página 21.
- 18 FERNÁNDEZ, A. et al. Synthesis of coral-like structures of pr–yb co-doped yig: Structural, optical, magnetic and antimicrobial properties. *Journal of Rare Earths*, Elsevier, v. 42, n. 3, p. 543–554, 2024. Citado na página 21.
- 19 KRISHNAN, R. Resonance properties of nio doped yig single crystals. *IEEE Transactions on Magnetics*, IEEE, v. 2, n. 3, p. 467–470, 1966. Citado na página 21.
- 20 KRISHNAN, R. Ferrimagnetic resonance in Cu^{2+} -doped yig. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 40, n. 3, p. 1557–1558, 1969. Citado na página 21.
- 21 XU, H.; YANG, H. Magnetic properties of yig doped with cerium and gadolinium ions. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Springer, v. 19, p. 589–593, 2008. Citado na página 21.
- 22 PEÑA-GARCIA, R. et al. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. *physica status solidi (a)*, v. 213, n. 9, p. 2485–2491. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201533078>>. Citado 3 vezes nas páginas 21, 22 e 53.
- 23 SOUSA, W. et al. Saturation magnetization as a function of temperature in zn doped yig nanoparticles. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 138, p. 115054, 2022. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 22.
- 24 AKHTAR, M. N. et al. Structural and electromagnetic evaluations of yig rare earth doped (gd, pr, ho, yb) nanoferrites for high frequency applications. *Ceramics International*, Elsevier, v. 43, n. 18, p. 17032–17040, 2017. Citado na página 21.
- 25 CHENG, Z. et al. Effect of lanthanum ions on magnetic properties of $\text{Y}_{3}\text{Fe}_{5}\text{O}_{12}$ nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 11, p. 1185–1192, 2009. Citado na página 21.
- 26 NIMBORE, S. et al. Magnetic and electrical properties of lanthanum substituted yttrium iron garnets. *Journal of materials science*, Springer, v. 41, p. 6460–6464, 2006. Citado na página 21.

- 27 PAUZI, N.; NAZLAN, R. Magnetic characteristics adjustment through rare-earth lanthanum substitution in mechanically alloyed yttrium iron garnet nanoparticles. *International Journal of Nanotechnology*, Inderscience Publishers (IEL), v. 20, n. 11-12, p. 980–991, 2023. Citado na página 21.
- 28 SHARMA, V.; KUANR, B. K. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 748, p. 591–600, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 21 e 64.
- 29 LI, J. et al. Enhanced fmr linewidth and magnetic properties of in^{3+} -doped yig ferrite materials for microwave devices applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 538, p. 168318, 2021. Citado na página 21.
- 30 PAUZI, N. A. M.; NAZLAN, R.; ISMAIL, I. Influence of la-and al-dopant substitutions on morphology and magnetic characteristics of high temperature yttrium iron garnet. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2020. v. 981, p. 11–16. Citado na página 21.
- 31 JIN, L. et al. Temperature dependence of spin-wave modes and gilbert damping in lanthanum-doped yttrium-iron-garnet films. *AIP Advances*, AIP Publishing, v. 9, n. 2, 2019. Citado na página 21.
- 32 BEH, H. et al. Phase evolution and crystallite size of la-substituted yig at different calcination temperatures. *Int. J. Eng. Technol*, Citeseer, v. 9, n. 9, p. 261–265, 2009. Citado na página 22.
- 33 DYSON, F. J. Thermodynamic Behavior of an Ideal Ferromagnet. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 102, p. 1230–1244, Jun 1956. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.102.1230>>. Citado na página 22.
- 34 HEISENBERG, W. Zur Theorie des Ferromagnetismus. *Zeitschrift für Physik*, v. 49, n. 9, p. 619–636, Sep 1928. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/BF01328601>>. Citado 4 vezes nas páginas 22, 28, 29 e 32.
- 35 ZHANG, X. et al. Fabrication and characterization of YIG nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 482, p. 358–363, 2019. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318333419>>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 32 e 34.
- 36 BOUZIANE, K. et al. Site occupancy and magnetic study of al^{3+} and cr^{3+} co-substituted $\text{y}_3\text{fe}_5\text{o}_{12}$. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 320, n. 19, p. 2330–2334, 2008. Citado 3 vezes nas páginas 22, 32 e 34.
- 37 SARMA, S. D.; HWANG, E.; KAMINSKI, A. Temperature-dependent magnetization in diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 15, p. 155201, 2003. Citado na página 22.
- 38 AKHIEZER, I.; SPOL'NIK, A. On the temperature dependence of themagnetization of ferromagnetic metallic glasses. *Soviet Journal of Experimental and Theoretical Physics*, v. 57, n. 3, p. 593, 1983. Citado na página 22.
- 39 KÖBLER, U.; HOSER, A.; SCHÄFER, W. On the temperature dependence of the magnetic excitations. *Physica B: Condensed Matter*, Elsevier, v. 364, n. 1-4, p. 55–70, 2005. Citado na página 22.

- 40 KÖBLER, U.; HOSER, A. Magnetism of powder samples and of single crystals. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 349, p. 88–94, 2014. Citado na página 22.
- 41 COJOCARU, S. Magnon gas and deviation from the bloch law in a nanoscale heisenberg ferromagnet. *Solid state communications*, Elsevier, v. 151, n. 23, p. 1780–1783, 2011. Citado 3 vezes nas páginas 22, 33 e 35.
- 42 COJOCARU, S. Effect of boundary conditions on magnetization of a nano-size ferromagnet. *Romanian Reports in Physics*, p. 1207–1211, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 34.
- 43 COJOCARU, S.; NADDEO, A.; CITRO, R. Modification of the bloch law in ferromagnetic nanostructures. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 106, n. 1, p. 17001, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 83.
- 44 PEÑA-GARCIA, R. et al. The extended bloch's law in yttrium iron garnet doped with zn, ni and co. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, Elsevier, v. 103, p. 354–360, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 22, 48, 57 e 60.
- 45 PEÑA-GARCIA, R. et al. Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. *Ceramics International*, v. 45, n. 1, p. 918–929, 2019. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218327500>>. Citado 3 vezes nas páginas 22, 53 e 83.
- 46 JERMAIN, C. et al. Increased low-temperature damping in yttrium iron garnet thin films. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 17, p. 174411, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 22, 88 e 89.
- 47 SHIGEMATSU, E. et al. Significant reduction in spin pumping efficiency in a platinum/yttrium iron garnet bilayer at low temperature. *Applied Physics Express*, IOP Publishing, v. 9, n. 5, p. 053002, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 22, 88 e 89.
- 48 HAIDAR, M. et al. Thickness-and temperature-dependent magnetodynamic properties of yttrium iron garnet thin films. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 117, n. 17, 2015. Citado 4 vezes nas páginas 22, 23, 88 e 89.
- 49 STANCIL, D. D.; PRABHAKAR, A. *Spin waves: problems and solutions*. [S.l.]: Springer Nature, 2021. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 89.
- 50 LEVINSTEIN, H.; GYORGY, E.; LECRAW, R. Thermal expansion of yig and yig with mn and si additions. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 37, n. 5, p. 2197–2197, 1966. Citado na página 23.
- 51 NGUYET, D. T. T. et al. Temperature-dependent magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles prepared by citrate sol-gel. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 541, p. 18–22, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 84.
- 52 BAÑOS-LÓPEZ, E. et al. Crystal structure and magnetic properties of cerium-doped yig: Effect of doping concentration and annealing temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 730, p. 127–134, 2018. Citado na página 23.

- 53 PASZKOWSKI, R. et al. Temperature dependence of lattice parameters of sbn single crystals in the vicinity of their structural phase transitions. *Crystal Research and Technology*, Wiley Online Library, v. 48, n. 7, p. 413–422, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 79.
- 54 RAO, C. N.; RAO, K. K. Effect of temperature on the lattice parameters of some silver–palladium alloys. *Canadian Journal of Physics*, NRC Research Press Ottawa, Canada, v. 42, n. 7, p. 1336–1342, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 79.
- 55 HENCH, L. L.; WEST, J. K. The sol-gel process. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 90, n. 1, p. 33–72, 1990. Citado na página 23.
- 56 G.MENZER. *Zeitschrift fur Kristallographie*, v. 63, p. 157, 1926. Citado na página 25.
- 57 GELLER, S.; GILLES, M. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet, $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 3, n. 1-2, p. 30–36, 1957. Citado 2 vezes nas páginas 25 e 27.
- 58 GILLES, M.; GELLER, S. Substitution for iron in ferrimagnetic yttrium-iron garnet. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 29, n. 3, p. 380–381, 1958. Citado 3 vezes nas páginas 25, 27 e 84.
- 59 GILLES, M.; GELLER, S. The interaction of magnetic ions in $Gd_3Mn_2Ge_2GaO_{12}$ and related garnets. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 10, n. 2-3, p. 187–190, 1959. Citado na página 25.
- 60 HARRIS, A. B. Spin-wave spectra of yttrium and gadolinium iron garnet. *Physical Review*, APS, v. 132, n. 6, p. 2398, 1963. Citado na página 26.
- 61 WINKLER, G. Magnetic garnets. International Publishers Service, Incorporated, 1981. Citado na página 26.
- 62 ANDERSON, P. Generalizations of the Weiss molecular field theory of antiferromagnetism. *Physical Review*, APS, v. 79, n. 4, p. 705, 1950. Citado na página 27.
- 63 PRINCE, E. Neutron diffraction measurements on yttrium–iron and yttrium–aluminum garnets. *Acta Crystallogr.*, v. 10, n. 78, p. 787–88, 1957. Citado na página 27.
- 64 ANDERSON, E. E. Molecular field model and the magnetization of YIG. *Physical Review*, APS, v. 134, n. 6A, p. A1581, 1964. Citado 3 vezes nas páginas 27, 28 e 84.
- 65 NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. In: *Annales de physique*. [S.l.: s.n.], 1948. v. 12, n. 3, p. 137–198. Citado na página 27.
- 66 SPARKS, M. *Ferromagnetic-relaxation Theory*. McGraw-Hill, 1964. (McGraw-Hill advanced physics monograph series). Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=UEBAAAAIAAJ>>. Citado na página 28.
- 67 GUREVICH, A.; MELKOV, G. *Magnetization Oscillations*. [S.l.]: CRC Press, Boca Raton, 2000. Citado na página 28.

- 68 SONG, Y.-Y.; KALARICKAL, S.; PATTON, C. E. Optimized pulsed laser deposited barium ferrite thin films with narrow ferromagnetic resonance linewidths. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 94, n. 8, p. 5103–5110, 2003. Citado na página 28.
- 69 CELINSKI, Z.; HEINRICH, B. Ferromagnetic resonance linewidth of fe ultrathin films grown on a bcc cu substrate. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 70, n. 10, p. 5935–5937, 1991. Citado na página 28.
- 70 KALARICKAL, S. S. et al. Ferromagnetic resonance linewidth in metallic thin films: Comparison of measurement methods. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 99, n. 9, 2006. Citado na página 28.
- 71 WEISS, P.; FORRER, R. Aimantation et phénomène magnétocalorique du nickel. In: *Annales de Physique*. [S.l.: s.n.], 1925. v. 10, n. 5, p. 153–213. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- 72 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. Introduction to solid state physics, 8 wiley. *New York*, 1976. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 32.
- 73 MARION, J. B.; THORNTON, S. Dinâmica clássica de partículas e sistemas. *Sao Paulo, Ed. Cengage Learning*, v. 5, 2016. Citado na página 30.
- 74 XIAO, G.; CHIEN, C. L. Temperature dependence of spontaneous magnetization of ultrafine Fe particles in FeSiO₂ granular solids. *Journal of Applied Physics*, v. 61, n. 8, p. 3308–3310, 1987. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.338891>>. Citado na página 32.
- 75 LINDEROTH, S. et al. Magnetization and mössbauer studies of ultrafine fe-c particles. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 124, n. 3, p. 269–276, 1993. Citado na página 34.
- 76 MAAZ, K. et al. Temperature dependent coercivity and magnetization of nickel ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 322, n. 15, p. 2199–2202, 2010. Citado na página 34.
- 77 MANDAL, K.; MITRA, S.; KUMAR, P. A. Deviation from bloch $t^{3/2}$ law in ferrite nanoparticles. *Europhysics Letters*, IOP Publishing, v. 75, n. 4, p. 618, 2006. Citado na página 34.
- 78 COJOCARU, S. Green's function of a finite chain and the discrete fourier transform. *International Journal of Modern Physics B*, World Scientific, v. 20, n. 05, p. 593–605, 2006. Citado na página 35.
- 79 PEÑA-GARCIA, R. et al. Local atomic disorder and temperature dependence of saturation magnetization in yttrium iron garnet. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 5, p. 5871–5875, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 35, 59, 60 e 69.
- 80 PEÑA-GARCIA, R. et al. The synthesis of single-phase yttrium iron garnet doped zinc and some structural and magnetic properties. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 4, n. 1, p. 016103, jan 2017. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2F2053-1591/2Faa557a>>. Citado 5 vezes nas páginas 35, 48, 53, 57 e 60.

- 81 GRIFFITHS, J. H. Anomalous high-frequency resistance of ferromagnetic metals. *Nature*, Nature Publishing Group UK London, v. 158, n. 4019, p. 670–671, 1946. Citado na página 35.
- 82 ZAVOISKY, E. Spin magnetic resonance in the decimeter-wave region. *J. Phys. USSR*, v. 10, p. 197–198, 1946. Citado na página 35.
- 83 KITTEL, C. On the theory of ferromagnetic resonance absorption. *Physical review*, APS, v. 73, n. 2, p. 155, 1948. Citado na página 36.
- 84 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. On the theory of the dispersion of magnetic permeability in ferromagnetic bodies. *Phys. Z. Sowjetunion*, v. 8, n. 153, p. 101–114, 1935. Citado 3 vezes nas páginas 36, 38 e 39.
- 85 GILBERT, T. L. A lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field. *Phys. Rev.*, v. 100, p. 1243, 1955. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 39.
- 86 HÄRTINGER, M. O. *Magnetische eigenschaften neuer ferromagnetischer materialien*. Tese (Doutorado), 2011. Citado 6 vezes nas páginas 36, 37, 38, 40, 41 e 42.
- 87 OSBORN, J. A. Demagnetizing factors of the general ellipsoid. *Physical review*, APS, v. 67, n. 11-12, p. 351, 1945. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 37.
- 88 COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 36, 37 e 38.
- 89 WOLTERS DORF, G. *Spin-pumping and two-magnon scattering in magnetic multilayers*. Tese (Doutorado) — Simon Fraser University, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 42.
- 90 HÄRTINGER, M. O. *Untersuchung magnetischer Materialien mit Methoden der Ferromagnetischen Resonanz*. Tese (Doutorado) — Universität Regensburg, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 38 e 42.
- 91 VAQUEIRO, P.; LOPEZ-QUINTELA, M. Influence of complexing agents and ph on yttrium- iron garnet synthesized by the sol- gel method. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 9, n. 12, p. 2836–2841, 1997. Citado na página 47.
- 92 VAQUEIRO, P.; CROSNIER-LOPEZ, M.; LOPEZ-QUINTELA, M. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles. *Journal of solid state chemistry*, Elsevier, v. 126, n. 2, p. 161–168, 1996. Citado na página 47.
- 93 DELGADO, A. et al. Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. *Materials Research Express*, IOP Publishing, v. 5, n. 2, p. 026419, feb 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/2F2053-1591/2Faaaff8>>. Citado 3 vezes nas páginas 48, 53 e 70.
- 94 LEAL, L. et al. Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. *Materials Letters*, Elsevier, v. 236, p. 547–549, 2019. Citado na página 48.
- 95 PEÑA-GARCIA, R. et al. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. *Ceramics International*, v. 44, n. 10, p. 11314–11319, 2018. ISSN 0272-8842. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884218307466>>. Citado 4 vezes nas páginas 48, 53, 57 e 60.

- 96 PEÑA-GARCIA, R. et al. Yig Films With Low Magnetic Damping Obtained By Sol-gel On Silicon (100). *Materials Letters*, v. 161, p. 384–386, 2015. ISSN 0167-577X. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X15305036>>. Citado 2 vezes nas páginas 48 e 53.
- 97 CULLITY, B. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, 1978. (Addison-Wesley series in metallurgy and materials). ISBN 9780201011746. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WpxpAAAAMAAJ>>. Citado na página 48.
- 98 CALLISTER, W. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. Wiley, 2002. ISBN 9780471135760. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=DBRrQgAACAAJ>>. Citado na página 48.
- 99 PAIVA-SANTOS, C. Aplicações do método de Rietveld. *Instituto de Química da UNESP*, 2001. Citado na página 49.
- 100 KNOLL, M. Aufladepotential und sekundäremission elektronenbestrahlter körper. *Z. techn. Phys.*, v. 16, p. 467, 1935. Citado na página 53.
- 101 FONER, S. The vibrating sample magnetometer: Experiences of a volunteer (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 79, n. 8, p. 4740–4745, 1996. Disponível em: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.361657>>. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 54.
- 102 FONER, S. Vibrating Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, v. 27, n. 7, p. 548–548, 1956. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1715636>>. Citado na página 54.
- 103 GAO, J.; CUI, Y.; YANG, Z. The magnetic properties of nixzn1-xfe2o4 films fabricated by alternative sputtering technology. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 110, n. 2, p. 111–114, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 55 e 59.
- 104 REZENDE, S.; AZEVEDO, A. Self-oscillations in spin-wave instabilities. *Physical Review B*, APS, v. 45, n. 18, p. 10387, 1992. Citado na página 55.
- 105 PRABHAKAR, A.; STANCIL, D. D. *Spin waves: Theory and applications*. [S.l.]: Springer, 2009. v. 5. Citado na página 55.
- 106 KHALIFEH, M. et al. The role of dy incorporation in the magnetic behavior and structural characterization of synthetic ce, bi-substituted yttrium iron garnet. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 247, p. 122838, 2020. Citado 3 vezes nas páginas 57, 60 e 63.
- 107 SHANNON, R. D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta crystallographica section A: crystal physics, diffraction, theoretical and general crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 751–767, 1976. Citado na página 59.
- 108 SMIT, J.; WIJN, H. Ferrites, phil. tech. *Library, Eindhoven*, p. 73–75, 1959. Citado na página 59.

- 109 CALAND, J. et al. Preferential site occupancy of ni ions and oxidation state of fe ions in the yig crystal structure obtained by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 849, p. 156657, 2020. Citado na página 61.
- 110 LEAL, L. et al. Competitive effect of dopants on magnetic and structural properties in yttrium iron garnet co-doped with er and cr. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 11, p. 18584–18591, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 61, 62, 63 e 68.
- 111 LEAL, L. et al. Oxidation states and occupation sites of fe and cu ions in the $y_3fe_5-xcuxo_{12},(0.00 \times 0.05)$ compound synthesized via sol gel method. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 915, p. 165417, 2022. Citado 3 vezes nas páginas 62, 63 e 66.
- 112 KONINGSTEIN, J.; MORTENSEN, O. S. Laser-excited phonon raman spectrum of garnets. *Journal of Molecular Spectroscopy*, Elsevier, v. 27, n. 1-4, p. 343–350, 1968. Citado na página 63.
- 113 KISELEVA, T. et al. Size-dependent structural, magnetic and magnetothermal properties of $y_3fe_5o_{12}$ fine particles obtained by scs. *Nanomaterials*, MDPI, v. 12, n. 16, p. 2733, 2022. Citado na página 63.
- 114 FARIA, D. L. A. de; LOPES, F. N. Heated goethite and natural hematite: Can raman spectroscopy be used to differentiate them? *Vibrational spectroscopy*, Elsevier, v. 45, n. 2, p. 117–121, 2007. Citado na página 63.
- 115 RAAD, N. A. et al. Magnetic performance and structural evaluation of la, ce, bi-substituted yttrium iron garnets. *Ceramics International*, Elsevier, v. 46, n. 13, p. 21551–21559, 2020. Citado na página 64.
- 116 LIU, H. et al. High performance of pp heterojunction lafeo₃/yfeo₃ planar electrode sensor for volatile organic compounds under multi-wavelength light illumination. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Elsevier, v. 162, p. 107500, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 64 e 65.
- 117 CULLITY, B. *Introduction to Magnetic Materials*, (1972), 248. [S.l.]: Addison Wesley. Citado 2 vezes nas páginas 68 e 69.
- 118 DURÁN, A. et al. The role of the interface on magnetic properties for yfeo₃@ al₂o₃ core-shell structure. *SN Applied Sciences*, Springer, v. 1, p. 1–8, 2019. Citado na página 70.
- 119 ASSIS, L. et al. The fmr line width and the structure in yig films deposited by mod on silicon (1 0 0). *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 568, p. 170388, 2023. Citado na página 70.
- 120 YUKAWA, T.; ABE, K. Fmr spectrum of magnetostatic waves in a normally magnetized yig disk. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 45, n. 7, p. 3146–3153, 1974. Citado na página 70.
- 121 VITTORIA, C. et al. Fmr linewidth measurements in bismuth-substituted yig. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 57, n. 8, p. 3699–3700, 1985. Citado na página 70.

- 122 BOLA, J. S. et al. Fabrication method, ferromagnetic resonance spectroscopy and spintronics devices based on the organic-based ferrimagnet vanadium tetracyanoethylene. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 31, n. 30, p. 2100687, 2021. Citado na página 70.
- 123 AKHTAR, M. N. et al. Development and synergistic effects of magnetodielectric dygd co-doped yig nanoferrites based meta-absorber for improved absorption applications. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 966, p. 171472, 2023. Citado na página 70.
- 124 BEVINGTON, P.; ROBINSON, D. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill Education, 2003. (McGraw-Hill Higher Education). ISBN 9780072472271. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=0poQAQAIAAJ>>. Citado na página 79.
- 125 TAYLOR, J. *Introduction To Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. University Science Books, 1997. (A series of books in physics). ISBN 9780935702750. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=giFQcZub80oC>>. Citado na página 79.
- 126 SOUSA, W. J. d. Influência da temperatura nas propriedades magnéticas de nanopartículas de yig dopadas e co-dopadas. Universidade Federal de Pernambuco, 2023. Citado 2 vezes nas páginas 83 e 85.
- 127 ANDERSON, E. E. The magnetizations of yttrium and gadolinium iron garnets. *Ph. D. Thesis*, 1964. Citado na página 84.
- 128 PAUTHENET, R. Experimental verification of spin-wave theory in high fields. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 53, n. 11, p. 8187–8192, 1982. Citado na página 84.
- 129 QUIRINO, F. R. d. S. *Lei de Bloch estendida e efeitos de desordem atômica em YIG dopado com Zn, Ni e Co*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Pernambuco, 2019. Citado na página 84.
- 130 HOSSEINZADEH, S. et al. High saturation magnetization, low coercivity and fine yig nanoparticles prepared by modifying co-precipitation method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 476, p. 355–360, 2019. Citado na página 86.
- 131 SANCHEZ, R. D. et al. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol–gel method. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 247, n. 1, p. 92–98, 2002. Citado na página 86.
- 132 KELLY, O. d’Allivy et al. Inverse spin hall effect in nanometer-thick yttrium iron garnet/pt system. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 103, n. 8, 2013. Citado na página 90.
- 133 WANG, H. et al. Scaling of spin hall angle in 3d, 4d, and 5d metals from y 3 fe 5 o 12/metal spin pumping. *Physical review letters*, APS, v. 112, n. 19, p. 197201, 2014. Citado na página 90.
- 134 SUN, Y. et al. Growth and ferromagnetic resonance properties of nanometer-thick yttrium iron garnet films. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 101, n. 15, 2012. Citado na página 90.

135 MAIER-FLAIG, H. et al. Temperature-dependent magnetic damping of yttrium iron garnet spheres. *Physical Review B*, APS, v. 95, n. 21, p. 214423, 2017. Citado na página 90.

136 SEIDEN, P. Ferrimagnetic resonance relaxation in rare-earth iron garnets. *Physical review*, APS, v. 133, n. 3A, p. A728, 1964. Citado na página 90.

ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS

Artigo científico relacionado com o trabalho:

- **de Souza, F. R.**, et al. "Influence of the Sintering Temperature of $Y_3Fe_{4.97}La_{0.03}O_{12}$ Nanoparticles on the Resulting Structural and Magnetic Properties." *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* (2024): 1-10.

Artigos científicos realizados em colaboração durante o período do doutorado:

- Carvalho, A. S., Santos, A. R., Cabral, D. C. O., Oliveira, D. M., Assis, L. K. C. S., França, E. L. T., **de Souza, F. R.** & Padrón-Hernández, E. (2024). Binder-free ultrathin pellets of nanocomposites based on $Fe_3O_4@$ nitrogen-doped reduced graphene oxide aerogel for electromagnetic interference shielding. *Journal of Alloys and Compounds*, 978, 173329.
- Peña-García, R., Guerra, Y., Milani, R., Oliveira, D. M., **de Souza, F. R.**, & Padrón-Hernández, E. (2019). Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. *Optical Materials*, 98, 109427.