



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO  
UNIDADE ACADÊMICA DO CABO DE SANTO AGOSTINHO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA FÍSICA

CRELISON NELSON HERMENGILDO ALVES

Influência da inclusão de cátions de  $\text{La}^{3+}$  nas propriedades cristalográficas,  
magnéticas e óticas do sistema  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Cabo de Santo Agostinho – PE

2023

CRELISON NELSON HERMENGILDO ALVES

Influência da inclusão de cátions de  $\text{La}^{3+}$  sobre nas propriedades  
cristalográficas, magnéticas e óticas do sistema  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Dissertação apresentada ao programa  
de Pós-Graduação em Engenharia  
Física da Unidade Acadêmica do  
Cabo de Santo Agostinho da  
Universidade Federal Rural de  
Pernambuco para a obtenção do título  
de mestre em Engenharia Física

Área de concentração: Materiais

Orientador: Prof. Dr. Ramón Raudel  
Peña Garcia

Coorientador: Prof. Dr. Marcos  
Gomes Ghislandi

Cabo de Santo Agostinho – PE

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal Rural de Pernambuco  
Sistema Integrado de Bibliotecas  
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

A474i

Alves, Crelison Nelson Hermenegildo

Influência da inclusão de cátions de La<sup>3+</sup> sobre as propriedades cristalográficas, magnéticas e óticas do sistema Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / Crelison Nelson Hermenegildo Alves. - 2023.  
74 f. : il.

Orientador: RAMON RAUDEL PENA GARCIA.

Coorientador: MARCOS GOMES GHISLANDI.

Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2024.

1. YIG. 2. terras raras. 3. refinamento Rietveld. 4. propriedades magnéticas. 5. propriedades óticas. I. GARCIA, RAMON RAUDEL PENA, orient. II. GHISLANDI, MARCOS GOMES, coorient. III. Título

CDD 621

---

CRELISON NELSON HERMENEGILDO ALVES

Influência da inclusão de cátions de  $\text{La}^{3+}$  nas propriedades cristalográficas,  
magnéticas e óticas do sistema  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da  
Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho da Universidade Rural de  
Pernambuco para obtenção do título de Mestre em Engenharia Física

Aprovada em: 21 de dezembro de 2023.

Banca Examinadora

---

RAMON RAUDEL PENA GARCIA

Orientador

---

MARCOS GOMES GHISLANDI

Coorientador

---

EDUARDO PADRON HERNANDEZ

Examinador externo

---

MOHAMMAD REZA DOUSTI

Examinador interno



## DEDICATÓRIA

Aos meus pais  
Rafael Ursulino Alves e  
Maria José Hermenegildo (*In memoriam*),  
filho  
Tobias Emanuel Dias Alves,  
esposa  
Sibelle Wiliane Dias dos Santos Inocência Alves  
e a Deus.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jesus Cristo pelo apoio em todas as etapas deste trabalho. A minha família pela compreensão e motivação.

Ao Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia (orientador), que contribuiu de forma ativa no meu desenvolvimento como pesquisador, pela orientação, pela colaboração e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Marcos Gomes Ghislandi (coorientador), pela amizade, pela ajuda na realização deste trabalho e também pela dedicação e paciência nas orientações.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física da UACSA/UFRPE, por ter oportunizado esta pesquisa.

As agência de fomento CAPES, CNPq e FACEPE, por contribuir no desenvolvimento desta pesquisa científica.

A todos que de alguma forma, diretamente e indiretamente me ajudaram para a realização deste trabalho de mestrado e em especial a equipe do Laboratório de Síntese de Nanoestruturas Aplicadas (LabSiNaP) da UACSA/UFRPE.

*O coração do entendido adquire o conhecimento,  
e o ouvido dos sábios busca a sabedoria.*

*(Provérbios 18:15)*

## RESUMO

Neste trabalho, investigou-se a influência da inserção de cátions de  $\text{La}^{3+}$  sobre as propriedades cristalográficas, morfológicas, óticas e magnéticas do composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ , ( $x = 0,00$  e  $0,03$ ) obtido pelo método sol-gel. Para confirmar a substituição dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  e quantificar os parâmetros estruturais, foi utilizado o método de refinamento de Rietveld. A análise quantitativa confirmou que a inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG modifica significativamente a constante de rede, tamanho do cristalito, micro deformação, ocupação de sítios, ângulos e comprimento de ligação. Os espectros Raman à temperatura ambiente confirmaram a estrutura monofásica do YIG. Usando uma função Gaussiana foi realizado o ajuste dos espectros Raman, que apontaram deslocamentos para menores números de onda na amostra contendo cátions  $\text{La}^{3+}$ , especificamente na região entre  $400$  e  $800\text{ cm}^{-1}$ , correlacionados com os sítios octaédricos e tetraédricos. A morfologia do formato coral foi confirmada pelas microscopias eletrônicas de varredura e transmissão. As medições magnéticas à temperatura ambiente demonstraram que a inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG provoca um aumento na magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e anisotropia magnetocristalina ( $K_1$ ) de  $24,8$ ,  $17,5$  e  $9,3\%$ , respectivamente, em relação aos valores obtidos para amostra de YIG não dopada. Finalmente, o estudo ótico revelou que na faixa do espectro visível a refletância difusa da amostra dopada se apresentou até  $3\%$  superior a do YIG puro e que o gap de energia da amostra pura e dopada foram de  $2,839(2)$  eV e  $2,834(2)$  eV, respectivamente. A presente dissertação é importante porque demonstra que é possível substituir cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{La}^{3+}$ , em sítios octaédricos do composto ferrimagnético  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , o qual é amplamente usado em dispositivos de gravação magnética. Além disso, esta pesquisa abre uma nova linha de investigação, permitindo explorar a inserção de outros cátions de terras raras em sítios ocupados pelos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG, sendo importante para descoberta de novas aplicações.

Palavras-chave: YIG; terras raras; refinamento Rietveld; propriedades magnéticas; propriedades óticas.

## ABSTRACT

In this work, investigated the influence of the insertion of  $\text{La}^{3+}$  cations on the crystallographic, morphological, optical, and magnetic properties of the material  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ , ( $x = 0.00$  and  $0.03$ ) obtained by the sol-gel method. To confirm the replacement of  $\text{Fe}^{3+}$  cations by  $\text{La}^{3+}$  and quantify the structural parameters, the Rietveld refinement method was used. Quantitative analysis confirmed that the insertion of  $\text{La}^{3+}$  cations into the YIG crystal structure significantly modifies the lattice constant, crystallite size, microstrain, site occupancy, angles, and bond length. Room temperature Raman spectra also confirmed the single-phase structure of YIG. Using a Gaussian function, the Raman spectra were adjusted, which indicated shifts towards lower wave numbers in the sample containing  $\text{La}^{3+}$  cations limited in the region between  $400$  and  $800\text{ cm}^{-1}$ , correlated with the octahedral and tetrahedral sites. The morphology of the coral shape was confirmed by Scanning and Transmission Electron Microscopies. Magnetic measurements at room temperature demonstrated that the insertion of  $\text{La}^{3+}$  cations into the YIG crystal structure causes an increase in saturation magnetization ( $M_s$ ), remanent magnetization ( $M_r$ ), and magnetocrystalline anisotropy ( $K_1$ ) of  $24.8$ ,  $17.5$ , and  $9.3\%$ , respectively, about the values obtained for the undoped YIG sample. Finally, the optical study revealed that in the visible spectrum range the diffuse reflectance of the doped sample was up to  $3\%$  higher than that of pure YIG and that the energy gap of the pure and doped sample were  $2.839(2)\text{ eV}$  and  $2.834(2)\text{ eV}$ , respectively. The present dissertation is important because it demonstrates that it is possible to replace  $\text{Fe}^{3+}$  cations with  $\text{La}^{3+}$  cations, in octahedral sites of the ferrimagnetic compound  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ; which is widely used in magnetic recording devices. Furthermore, this research opens a new line of investigation, allowing us to explore the insertion of other rare earth cations in sites occupied by  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the YIG crystal structure, which could be important in discovering new applications.

Keywords: YIG; rare earths; Rietveld refinement; magnetic properties; optical properties.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Concentração em massa dos principais elementos nas camadas da Terra.....	21
Figura 2 - Representação dos íons de oxigênio e ítrio no sítio Dodecaedro:.....	25
Figura 3 - Representação do sítio Octaedro.....	25
Figura 4 - Representação do sítio do Tetraedro.....	26
Figura 5 - Célula cúbica unitária da YIG, representação.....	27
Figura 6 - Interação entre os sítios da YIG.....	27
Figura 7 - Distribuição dos íons da YIG na célula unitária.....	28
Figura 8 - Momento angular de um objeto de massa m.....	30
Figura 9 - Comportamento diamagnético do ítrio.....	34
Figura 10 - Comportamento paramagnético do Gadolínio.....	35
Figura 11- Comportamento ferromagnético do Ferro, onde os dipolos magnéticos estão alinhados devido o acoplamento magnético neste tipo de material.....	36
Figura 12 - Comportamento antiferromagnético do MnO, onde os dipolos magnéticos estão dispostos de forma antiparalelas devido o acoplamento magnético destrutivo.....	36
Figura 13 - Distribuição dos sítios octaedros, tetraedros e dodecaedros no primeiro octante..	37
Figura 14 - Curva de magnetização para materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos.....	37
Figura 15 - Curva de histerese de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos de uma amostra inicialmente desmagnetizada.....	38
Figura 16 - Sintetização do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ pelo método Sol-Gel.....	42
Figura 17 - Padrão de difração de raio-X.....	46
Figura 18 - Refinamento Rietveld do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	47
Figura 19 - Mapas bidimensionais de Fourier obtidos da síntese de Fourier nos planos xy...	52
Figura 20 - Espectros Raman normalizados para as amostras YFO e YFLO. Todos os espectros foram ajustados usando uma função Lorentziana. Curvas de cores distintas representam ajuste de pico individual.....	55
Figura 21 - Imagens MEV do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . a) YFO e b) YFLO.....	57

Figura 22 - Imagens de MET do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . a) YFO e b) YFLO.....	57
Figura 23 - Espectros EDS para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . a) YFO e b) YFLO.....	58
Figura 24 - Laço de histerese em temperatura ambiente da magnetização (M) com o campo magnético aplicado (H) de -4 a 4 kOe.....	59
Figura 25 - Laços de histerese ampliados das amostras YFO e YFLO.....	60
Figura 26 – Curva de ajuste de magnetização das amostras, a) YFO e b) YFLO.....	60
Figura 27 - Espectroscopia UV-Vis das amostras da YIG pura e dopada.....	64
Figura 28 - Análise ótica do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades químicas dos elementos da YIG e dopantes.....	22
Tabela 2 - Propriedades físicas dos elementos da YIG e dopantes.....	23
Tabela 3 - Distâncias interatômicas entre os íons vizinhos na YIG.....	24
Tabela 4 - Ângulos interatômicos entre os íons na YIG.....	24
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas dos precursores.....	41
Tabela 6 - Parâmetros estruturais e estatísticos determinados a partir do refinamento de Rietveld utilizando o software Fullprof Suite para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	48
Tabela 7 - Posições atômicas e distribuição de carga por célula unitária para YIG ICSD-23855 (Modelo), $Y_3Fe_5O_{12}$ (YFO) e $Y_3Fe_{4.97}La_{0.03}O_{12}$ (YFLO) solução sólida.....	49
Tabela 8 - Parâmetros geométricos de poliedros de oxigênio; distância média, índice de distorção, número de coordenação efetivo, ângulos de ligação e índice de instabilidade global e por local determinado pelo software Bond/Str, para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	50
Tabela 9 - Posições atômicas e densidades eletrônicas determinadas a partir da síntese de Fourier utilizando o software GFOURIER, para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	52
Tabela 10 - Valores médios de comprimento de ligação determinados pela síntese de Fourier para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	53
Tabela 11 - Modelo de valência de ligação. SiBV: valência de ligação única, CBV: valência ligada calculada por íons no sítio cristalográfico, SuBV: soma de valência, $r_1$ : desvio da regra da soma de valência e desvio padrão ( $\sigma\%$ ), $r_2$ : desvio da regra de valência igual, todos calculados para o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	54
Tabela 12 - Propriedades magnéticas à temperatura ambiente obtidas a partir dos dados experimentais de magnetização (magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ )), e outras propriedades magnéticas (magnetização de saturação ( $M_s$ ) e constante de anisotropia cúbica ( $K_1$ )), parâmetros de ajuste (A, B, C) e parâmetros de ajuste estatístico ( $R^2$ e $\chi^2$ ), obtidos a partir do ajuste dos dados de magnetização utilizando a lei de aproximação à saturação: $M = M_s[1-A/H-B/H^2]+CH$ , na faixa de $700 \text{ Oe} \leq H \leq 4000 \text{ Oe}$ , para composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	61



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$a$	Comprimento da aresta de uma célula unitária cúbica
$D$	Tamanho do cristalito
$E$	Energia
$E_g$	Largura de banda proibida, situada entre a banda de valência e condução
EED	Espectroscopia de Energia Dispersiva
$H$	Operador Hamiltoniano
$H_c$	Campo coercitivo
$K_1$	Anisotropia magnetocristalina
$m$	Massa
$M_r$	Magnetização remanente
$M_s$	Magnetização de saturação
MAV	Magnetômetro de Amostra Vibrante
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
P.E.	Ponto de ebulição
P.F.	Ponto de fusão
$T_c$	Temperatura Curie
u.a.	Unidade arbitrária/adimensional
UV-Vis	Luz ultravioleta e visível
$V$	Operador potencial
YIG	Granada de Ferro Ítrio

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\text{\AA}$	Unidade de medida Angstrom, onde $1\text{\AA}$ equivale a $0,1\text{nm}$
$\vec{B}$	Vetor de indução magnética ou densidade de fluxo magnético
$^{\circ}\text{C}$	Unidade de Temperatura em graus Celsius
$e$	Carga do elétron
Fe	Elemento químico Ferro
$\text{Fe}^{3+}$	Cátion de Ferro
$\vec{H}$	Campo magnético
$\hbar$	Constante de Planck $h$ dividido por $2\pi$
$i$	Número imaginário
$\vec{J}$	Somatório do momento angular orbital
$\vec{L}$	Momento angular
La	Elemento químico Lantânio
$\text{La}^{3+}$	Cátion de Lantânio
$\vec{M}$	Magnetização de um corpo, momento magnético por unidade de volume
O	Elemento químico Oxigênio
$\text{O}^{2-}$	Ânion de Oxigênio
$\vec{r}$	Raio
$\vec{S}$	Momento angular de spin
$V$	Volume da rede
Y	Elemento químico Ítrio
$\text{Y}^{3+}$	Cátion de Ítrio
$\varepsilon$	Micro deformação da rede
$k$	Constante elétrica
$\vec{\mu}$	Momento magnético ou momento de dipolo magnético
$\mu_0$	Permeabilidade magnética no vácuo
$\vec{\mu}_s$	Momento magnético de spin
$\vec{\mu}_{orb}$	Momento magnético orbital
$\vec{v}$	Velocidade
$\pi$	Número irracional pi
$\chi$	Suscetibilidade magnética
$\psi$	Função de onda

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>16</b>
1.1	Objetivo geral.....	19
1.2	Objetivos específicos.....	19
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE.....</b>	<b>20</b>
2.1	Propriedades físico-químicas e abundância dos elementos constituintes do YIG e seus dopantes.....	20
2.2	Estrutura cristalina e imperfeições ou defeitos na YIG.....	22
2.3	Efeitos da dopagem e co-dopagem em YIG.....	28
2.4	Materiais Magnéticos, Ferromagnetismo e curvas de histereses, Interações de troca e Super Troca.....	29
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>39</b>
3.1	Matérias-primas usadas para síntese do composto $Y_3Fe_{4.97}La_{0.03}O_{12}$ .....	39
3.1.1	Procedimento experimental utilizado para sintetizar o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	40
3.2	Técnicas de Caracterização.....	42
3.2.1	Difração de raio-X.....	42
3.2.2	Refinamento de Rietveld.....	42
3.2.3	Espectroscopia Raman.....	43
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
3.2.5	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	43
3.2.6	Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM - vibrating sample magnetometry).....	44
3.2.7	Espectroscopia UV-Vis.....	44
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>45</b>
4.1	Investigação por DRX dos efeitos do $La^{3+}$ sobre a estrutura cristalina do YIG.....	45
4.2	Análise estrutural a partir da deconvolução do espectro Raman à temperatura ambiente.....	53
4.3	Investigação morfológica do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	55
4.4	Propriedades magnéticas do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	57
4.5	Propriedades óticas do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .....	62
<b>5</b>	<b>CONCLUSSÕES.....</b>	<b>65</b>
<b>6</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Alguns materiais apresentam propriedades magnéticas que podem ser úteis para fixar objetos em quadros de aviso, construção de motores elétricos, armazenamento de dados, etc. Dentre estes materiais temos as ferritas granadas que tem estrutura geral de  $R_3Fe_5O_{12}$ , onde R corresponde aos cátions trivalentes,  $R^{3+} = Y, Dy, Gd, Nd, \text{ etc.}$  (DEWI, MULYAWAN, et al., 2022). No entanto este trabalho tem como foco o estudo da Granada de Ferro Ítrio ( $Y_3Fe_5O_{12}$ , YIG - *Yttrium Iron Garnet*). O número do registro desta substância química CAS (*Chemical Abstracts Service*) é 12063-56-8, e conforme consulta a *American Chemical Society* (2023) também pode ser conhecida como óxido de ferro e ítrio, granada de ítrio de ferro, óxido de ítrio e ferro e granada de ferrite de ítrio. Do ponto de vista dos materiais o YIG é classificado como um material cerâmico por ser composto por elementos metálicos (Y e Fe) e não metálicos(O), e mais, de acordo com Callister (2020) no que se refere as aplicações é considerado um material cerâmico avançado, devido as suas propriedades ópticas e magnéticas. Em relação a propriedade magnética é classificado como um material ferromagnético mole e desde a sua descoberta até hoje é objeto de estudo de várias investigações, devido a sua versatilidade em aplicações tecnológicas. Propriedades como elevada resistência elétrica, baixa coercitividade e perdas magnéticas o tornam um bom candidato para aplicações em dispositivos de microondas. Além disso, é altamente estável quimicamente e apresenta baixas perdas quando exposto a campos eletromagnéticos (BHARGAVI, SHAIKESH, et al., 2023).

Devido a crescente demanda de maior potência e menores perdas em sistemas de microondas, tornam a YIG promissora nestes tipos de aplicações, como demonstrado por (LI, NI, et al., 2023), dopando a YIG com  $Gd^{3+}$ . O que torna possível a alta performance da granada é a largura de linha estreita de ressonância ferrimagnética, grande largura de linha de onda de spin e alta temperatura Curie. Alguns estudos apontam que o aumento da dopagem iônica (Al, Mn e Cr), diminuiu o ponto de transição da temperatura Curie ( $T_c$ ) (WU, LIU, et al., 2022).

Coma a YIG é um material ferromagnético mole, uma aplicação tradicional é o armazenamento de dados (NOUREDDINE, SROUR, et al., 2023), onde por meio da dopagem o parâmetro coercitividade pode ser ajustado para atender a especificação desejada e/ou tolerada. Além disso tem potencial para ser usado em spintrônica, que é uma técnica em se tira proveito do spin dos elétrons para armazenamento de informações e computação quântica (BHARGAVI, SHAIKESH, et al., 2023).

A morfologia observada para a YIG podem ser formas de corais (GUERRA, LEAL, et al., 2023) ou nanotubos (JANUSKEVICIUS, STANKEVICIUTE, et al., 2022). No caso dos corais, o comportamento destas nanopartículas pode estar associado a altas energias superficiais e a uma interação magnética de longo alcance do tipo dipolo-dipolo.

Helina Hasan *et al* (2018) demonstraram que a inserção de filmes finos de YIG em dispositivos Microchip de Correção de Antenas (*Microstrip Patch Antennas* -MPA) pode melhorar sua eficiência. Um dielétrico Ressonador de (*Antena Dielectric Resonator Antenna* - DRA) a base do compósito ferromagnético  $GdID_x$ -YIG $_{1-x}$  foi obtido por Fehine *et al*. Em outro trabalho, Ustinov *et al*. reportou a sintonização de um filtro passa-baixas usando uma arquitetura de filme epitaxiais de YIG, que pode ser usada na sintonia de microondas de dispositivos na fotônica. Além disso, os materiais a base de YIG são apropriados para a fabricação de sensores ótico-magnéticos. Quando um feixe de laser polarizado linearmente passa através de um cristal magneto-óptico, é constatada uma rotação angular do vetor de polarização e isto constitui o mecanismo físico fundamental para os sensores de corrente elétricas baseadas no efeito Faraday. Um estudo realizado por Hayashia *et al*. (2002) sugere que a técnica de deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* – PLD) pode ser útil para obter filmes finos Bi:YIG ( $Bi_1Y_2Fe_5O_{12}$ ) de alta qualidade para sensores de corrente elétrica.

A dopagem é a introdução de elementos com concentrações controladas em um material (CALLISTER, 2022), esta técnica é frequentemente utilizada para alterar as propriedades físicas/mecânicas dos materiais, com o intuito de torná-los adequados para uma aplicação específica. E sabendo que a estrutura cristalina descrita pelo grupo espacial centrossimétrico cúbico Ia3d, onde os cátions  $Fe^{3+}$  ocupam cinco sítios intersticiais não equivalentes (sendo três tetraédricos e dois octaédricos), e três cátions  $Y^{3+}$  ocupando as posições de coordenação dodecaédrica por fórmula unitária, estas características tornam o YIG um material versátil, que permite a inserção de uma ampla variedade de cátions dopantes. Os cátions de terras raras são os mais utilizados com estas finalidades, devido ao comportamento magnético e elétrico diversificado, e à semelhança com alguns elementos constituintes da YIG, em termos de configuração eletrônica. Particularmente, a influência nas propriedades estruturais e magnéticas devido a substituição parcial dos cátions  $Y^{3+}$  pela  $La^{3+}$ , na posição dodecaédrica da estrutura cristalina do YIG, foi relatado por diferentes autores. Em geral, devido ao raio iônico relativamente grande (1,160 Å), a inserção do cátion  $La^{3+}$  nos sítios dodecaédricos causa distorções na estrutura da rede local da YIG, repercutindo nas propriedades magnéticas do material dopado. Dewi *et al*. (2022)

sintetizaram o composto  $Y_{3-x}La_xFe_5O_{12}$  ( $x = 0.0, 0.1, 0.3, \text{ e } 0.5$ ), por meio do método de reação no estado sólido. Estes autores relatam um aumento na constante de rede de 12,373 para 12,421 Å e uma diminuição no tamanho do cristalito de 78 para 63 nm com o dopante  $La^{3+}$ . Além disso, o aumento dos valores de saturação e remanência magnética para as amostras dopadas com La em relação à amostra da YIG pura, foi associado às mudanças no ângulo de ligação  $Fe_d-O-Fe_a$ . A maioria dos trabalhos que relatam a inserção de  $La^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG, estão focados na substituição dos cátions  $Y^{3+}$  por  $La^{3+}$  nos sítios dodecaédricos e poucos investigam a substituição parcial de íons  $Fe^{3+}$  por  $La^{3+}$  nas posições tetraédricas e/ou octaédricas da YIG. Neste sentido, a composição química  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$  ( $x = 0.0-0.5$ ) obtida por Nimbore *et al.* (2006) pelo método cerâmico tradicional, sugere que os íons  $Fe^{3+}$  foram parcialmente substituídos por íons  $La^{3+}$ . No entanto, de acordo com o nosso entendimento, falta uma investigação detalhada sobre a estrutura cristalina, distribuição de cátions, propriedades eletrônicas e morfológicas do composto  $Y_3La_xFe_{5-x}O_{12}$  para preencher esta lacuna na literatura. Tendo em vista que vários trabalhos já estudaram detalhadamente a influência de algumas terras raras, incluindo cátions  $La^{3+}$  nas propriedades estruturais, magnéticas e elétricas de óxidos magnéticos.

A dopagem e co-dopagem podem ser obtidos por diversos métodos, podemos citar o método *in situ* (ABOUK, BAHARI e GHOLIPUR, 2023), reação em estado sólido (MAKDAH, GHOUGH, et al., 2023), co-precipitação, síntese hidrotérmica, síntese de combustão induzida por microondas, epitaxia em fase líquida de baixa temperatura, deposição de laser pulsado, combustão (NORKUS, LAURIKENAS, et al., 2022) e sol-gel (PORMEHR, NIYAIFAR, et al., 2022); neste trabalho foi usado a técnica de síntese sol-gel, que é baseado em uma reação de oxirredução muito exotérmica entre os sais metálicos oxidantes e os combustíveis como agentes quelantes/combustão para a obtenção de pós de óxidos finos com maior homogeneidade e pureza que possuam as características estruturais desejadas (BORHAN, IULIAN, et al., 2023). A escolha deste método decorre da sua eficiência energética, fácil controle estequiométrico das amostras e a reprodutibilidade na preparação de ferritas com nanoestruturas.

Em investigação realizada por Mantas Norkus *et al.* (2022), verificou-se os efeitos de substituição dos lantanídeos (La, Ce, Pr e Nd) na granada de ferro e ítrio. As amostras foram preparadas pelo método sol-gel aquoso, mantendo-se o pH próximo de 1 e aquecimento a uma temperatura de 80 °C por duas horas, o gel resultante foi colocado em forno a 150°C e seco por 24 horas. O xerogel formado foi triturado em almofariz de ágata e os pós foram colocados em cadinho de porcelana com tampa e recozidos por 5 horas a 1000 °C com taxa

de aquecimento de 5 °C/min. Seguindo esta metodologia demonstrou-se a substituição dos cátions de ítrio pelo dopante, visto que as substituições ocorrem nos sítios dodecaedros.

Apesar das múltiplas investigações relatadas na literatura, pouco se conhece sobre o efeito da inclusão de íons de  $\text{La}^{3+}$  em sítios ocupados pelos íons de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina da granada de ferro ítrio. Com base nesses argumentos, a presente dissertação, tem como objetivos:

### 1.1 Objetivo geral

- Investigar a influência da substituição de cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{La}^{3+}$  nas propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas e óticas do composto ferrimagnético granada de ferro ítrio ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ). Nesta pesquisa, a concentração fixa de  $\text{La}^{3+}$  (3%) foi selecionada para não exceder o limite de solubilidade. Além disso, buscamos entender os efeitos que esta concentração intermediária causa sobre o YIG do ponto de vista de propriedades físicas.

### 1.2 Objetivos específicos

- Sintetizar pelo método sol gel o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ , ( $x = 0,00$  e  $0,03$ ).
- Verificar a influência do método dos parâmetros de sínteses e da concentração fixa de  $\text{La}^{3+}$  sobre a estrutura cristalina do YIG.
- Investigar o impacto do  $\text{La}^{3+}$  sobre a morfologia e propriedades vibracionais do sistema usando as microscopias eletrônica de varredura e de transmissão e medições de espectros Raman a temperatura ambiente, respectivamente.
- Estudar a partir de medições magnéticas a temperatura ambiente, o efeito da substituição de cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{La}^{3+}$  sobre as propriedades magnéticas, com ênfase na magnetização de saturação, coercividade, remanência e anisotropia magnetocristalina do composto.
- Elucidar, a partir de medições de refletância difusa, a influência do  $\text{La}^{3+}$  sobre as propriedades óticas (absorção) do composto, especificamente sobre o gap de energia.

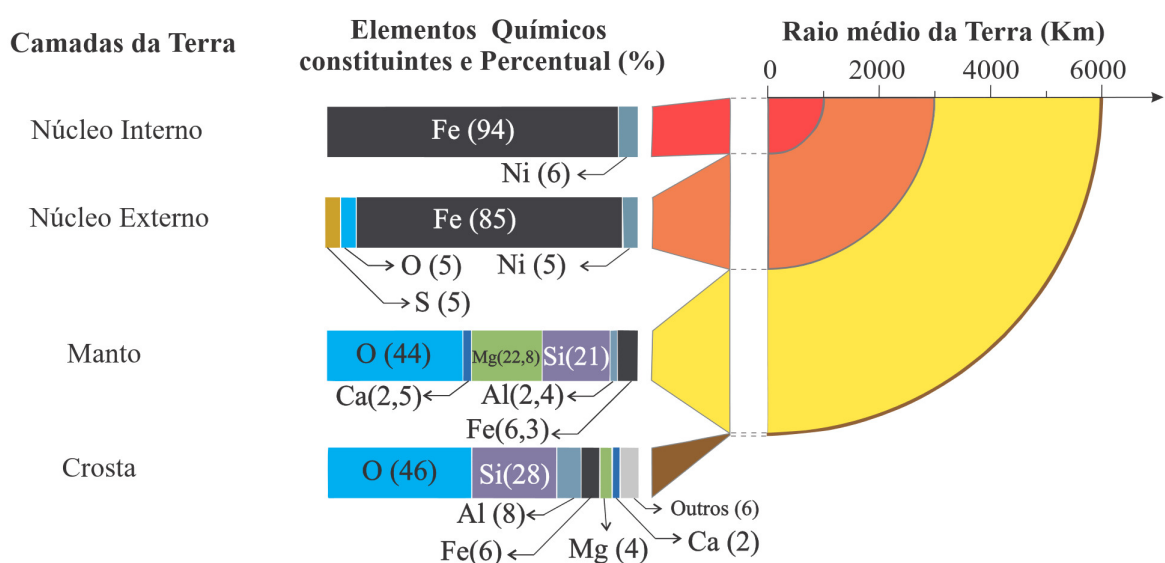
## 2 ESTADO DA ARTE

### 2.1 Propriedades físico-químicas e abundância dos elementos constituintes do YIG e seus dopantes.

Para os geólogos um mineral é uma substância de ocorrência natural, sólida, cristalina, geralmente inorgânica, com uma composição química específica (GROTZINGER, 2019). Dentre os minerais encontram-se as granadas, que ocorrem de forma abundante em algumas rochas metamórficas e como um constituinte acessório em algumas rochas ígneas. O nome granada é derivada da palavra latina *granatus*, que significa como um grão. Granadas geralmente são reconhecidas pelos seus cristais com formas isométricas, suas durezas, cores, densidade relativa, índice de refração e dimensão da cela unitária, todas estas características permitem distinguir membros de um grupo (LEE, 1999).

Do grupo granada vamos estudar a Granada de Ferro e Ítrio (YIG – *Yttrium Iron Garnet*), que é composta pelos elementos químicos: Ferro (Fe), Oxigênio (O) e Ítrio (Y), sua fórmula química é  $Y_3Fe_5O_{12}$  ou  $Y_3Fe_2(FeO_4)_3$ . Esta última fórmula deixa explícito a existência de dois sítios para os cátions de  $Fe^{3+}$ , podendo causar a falsa impressão de que os íons de  $O^{2-}$  interagem apenas com um grupo de cátions  $Fe^{3+}$ , o que não é verdade. A YIG foi descrita pela primeira vez por Bertaut e Forrat em 1956 (CALLISTER, 2020). Neste trabalho iremos dopar o YIG com Lantânio (La) para investigar os efeitos do dopante na estrutura cristalina, propriedades magnéticas e óticas.

**Figura 1-** Concentração em massa dos principais elementos nas camadas da Terra.



Fonte: adaptado de GROTZINGER, 2019.

Da Figura 1 podemos observar que o oxigênio é o elemento mais abundante na crosta



terrestre, o ferro é o quarto mais abundante, no entanto os demais elementos constituintes da YIG e seus dopantes não são tão abundantes. Mas este fato não inviabiliza a proposta da YIG dopada com Gd e La, pois os percentuais em termos de massa de Y, Gd e La são inferiores à 36,14%, 3,17% e 1,70%, respectivamente; além disso, estes elementos não são tão raros conforme Tabela 1.

**Tabela 1** - Propriedades químicas dos elementos da YIG e dopantes

Elemento	Configuração Eletrônica	Valência	Raio covalente (Å)	Raio iônico M <sup>2-</sup>	Raio iônico M <sup>2+</sup>	Raio iônico M <sup>3+</sup>	Abundância em massa na crosta terrestre
O	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>4</sup>	-II e (-I)*	0,74	1, 40			1°
Fe	[Ar] 3d <sup>6</sup> 4s <sup>2</sup>	II, III, (IV)*, (V)* e (VI)*	1,17		0,78; 0,61	0,645; 0,55	4°
La	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	III	1,69			1,032	28°
Y	[Ar] 4d <sup>1</sup> 5s <sup>2</sup>	III	1,62			0,900	29°
Gd	[Xe] 4f <sup>7</sup> 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>	III	1,618			0,938	41°

Fonte: adaptado de Lee, 1999.

O elemento químico oxigênio tem caráter predominantemente iônico, devido a sua eletronegatividade, pois é o segundo elemento mais eletronegativo da tabela periódica. Apresenta a cor azul-pálido no estado líquido e sólido, isto devido as transições eletrônicas do estado fundamental (um estado tripleto) para o estado singleto. A molécula do gás oxigênio O<sub>2</sub> é paramagnética, o que sugere a existência de elétrons desemparelhados.

O ferro puro é um metal de cor prateada em temperatura ambiente, devido a faixa da banda de energia proibida ser muito curta o mesmo apresenta um elevado índice de reflexibilidade na faixa do espectro visível (CALLISTER, 2020; LEE, 1999). Ocupa a posição de quarto elemento mais comum na crosta terrestre, veja Tabela 1. Devido sua configuração eletrônica com elétrons desemparelhados e acoplamento magnético, apresentam propriedades ferromagnéticas. Dentre suas aplicações podemos elencar a fabricação do aço e o transporte de oxigênio em organismos biológicos.

O lantânio, ítrio e gadolínio são metais transparentes, com estado de oxidação +III que

\* Estados de oxidação entre parênteses são instáveis.

formam compostos de caráter iônico, tradicionalmente conhecidos como “terras raras”, no entanto não são tão raros assim, pois ocupam as posições de 28º, 29º e 41º elementos mais abundantes na crosta terrestre, respectivamente, conforme Tabela 1. O lantânio é empregado na fabricação de vidros ópticos para proteção contra radiação ultravioleta e compostos fosforescentes (LEE, 1999). O ítrio também é empregado na composição de substâncias fosforescentes e em granadas sintéticas. A remoção dos três últimos elétrons do ítrio e lantânio explicam a cor incolor e as propriedades diamagnéticas. Observe na Tabela 1 que ao serem removidos a mesma quantidade de elétrons do gadolínio, o subnível f apresentará todos os orbitais semicheios, o que concede propriedades paramagnéticas, conforme listada na Tabela 2.

**Tabela 2** - Propriedades físicas dos elementos da YIG e dopantes

Elementos	Nome	P.F.(°C)	P.E.(°C)	Cor	Magnéticas
O	Oxigênio	-229	-183	Azul	Paramagnético
Fe	Ferro	1.535	2.750	Prateada	Ferromagnético
La	Lantânio	920	3.420	Incolor	Diamagnético
Y	Ítrio	1.530	3.264	Incolor	Diamagnético
Gd	Gadolínio	1.310*	3.000*	Incolor	Paramagnético

Fonte: adaptado de Lee, 1999; \* Atkins, 2018.

## 2.2 Estrutura cristalina e imperfeições ou defeitos na YIG

Desde a descoberta das granadas de Ferro e Terras Raras em 1956 por BERTAUT e FORRAT (KLEIN, 2007; GELLER e GILLES, 1957), este grupo vem sendo pesquisado devido suas propriedades ferrimagnéticas. E mais, apresentam estrutura cristalina do tipo cúbica, fazendo parte do grupo  $O_h^{10}Ia3d$  e que apresentam magnetização espontaneamente.

As propriedades magnéticas da YIG foram elucidadas por BERTAUT *et. all.* com a técnica de difração de nêutron (GELLER e GILLES, 1957).

A uma temperatura constante, por meio de fotografia foi obtido o comprimento da rede de 12.376 Å com uma incerteza de 0.004 Å (MINGZHONG, 2010; GELLER e GILLES, 1957). Como a célula unitária é cúbica a densidade do grão é de 5.17 g/cm<sup>3</sup>.

Cada cátion, presente na estrutura da granada, está disposto no centro de cada poliedro e coordenado por ânions de oxigênio, onde a célula unitária é constituída por 24 sítios *c* (também chamado dodecaedro) contendo Y<sup>3+</sup>, 16 sítios *a* (ou octaédricos) formado por Fe<sup>3+</sup> e 24 sítios *d* (conhecidos como tetraédricos) centrado no cátion de Fe<sup>3+</sup> (MINGZHONG, 2010). Já os ânions de oxigênios totalizam 96 na célula unitária e ocupam as posições (*h*). As arestas

dos poliedros não são regulares, no entanto para o octaedro e tetraedro a distância do cátion e do vértice é constante, sendo que esta quantidade para o primeiro poliedro é de 2,00 Å e para o segundo é 1,88 Å, veja a Tabela 3.

**Tabela 3** - Distâncias interatômicas entre os íons vizinhos na YIG

Íons	Íons							
	Y <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+(a)</sup>		Fe <sup>3+(d)</sup>		O <sup>2-</sup>	
	Quant.	Distância (Å)	Quant.	Distância (Å)	Quant.	Distância (Å)	Quant.	Distância (Å)
Y <sup>3+</sup>	-	-	4	3,46	2	3,09	4	2,37
Fe <sup>3+(a)</sup>			-	-	6	3,46	6	2,00
Fe <sup>3+(d)</sup>	4	3,79			-	-	4	1,88
	4	2,43					2	2,68
O <sup>2-</sup>							1	2,81
							1	2,87
							1	2,96
							2	2,99
							2	3,16

Fonte: adaptado de Geller e Gilleo, 1957.

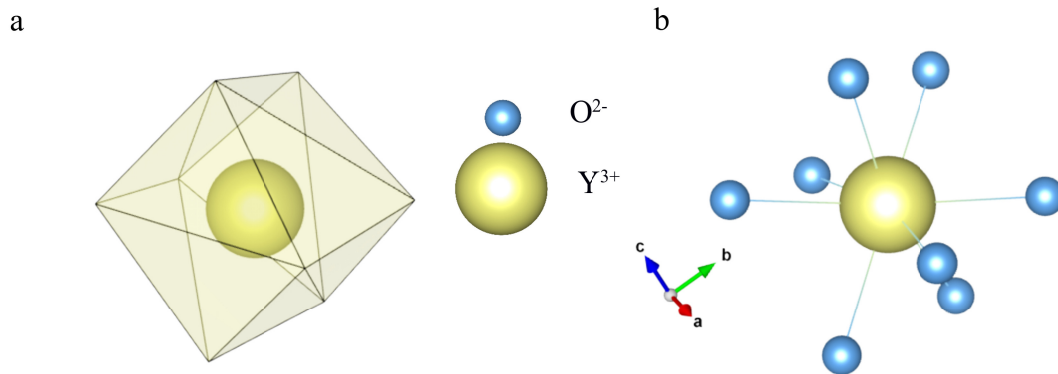
**Tabela 4** - Ângulos interatômicos entre os íons na YIG

Ligação	Íons		
	Y <sup>3+</sup> Ângulo (°)	Fe <sup>3+(a)</sup> Ângulo (°)	Fe <sup>3+(d)</sup> Ângulo (°)
Y <sup>3+</sup> - O <sup>2-</sup>	104,7	104,7	122,2
Fe <sup>3+(a)</sup> - O <sup>2-</sup>	102,8	147,2	126,6
Fe <sup>3+(d)</sup> - O <sup>2-</sup>	92,2	126,6	86,6
			78,8
			74,7
			74,6

Fonte: adaptado de Geller e Gilleo, 1957.

**Figura 2** - Representação dos íons de oxigênio e ítrio no sítio Dodecaedro:

a) geométrica, b) Modelo de esfera e bastão

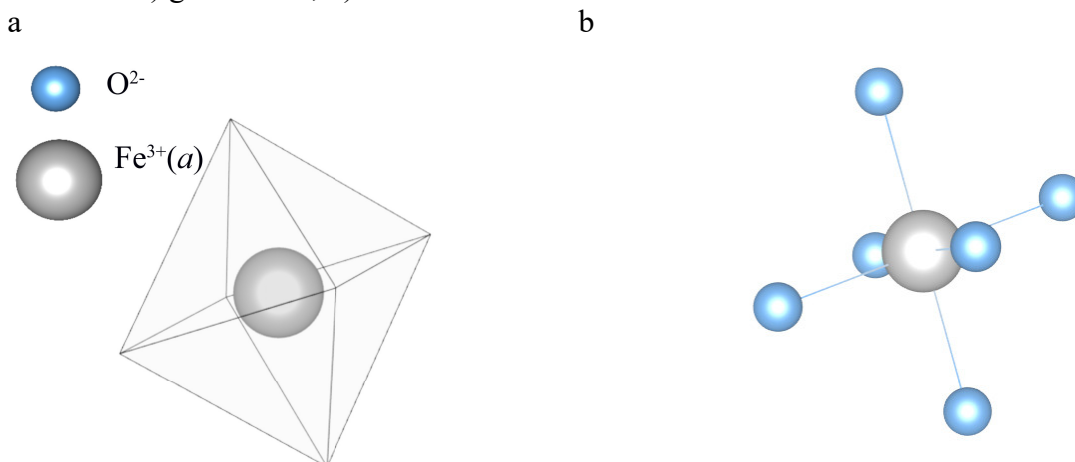


Fonte: Wu, 2015; VESTA (*Visualization Electronic and Structural Analysis*) Momma e Izumi, 2011 e autor, 2023.

Da Figura 2a podemos observar no centro do dodecaedro um cátion de ítrio de valência III interagindo com oito ânions de  $O^{2-}$ , onde estes estão dispostos nos vértices do polígono. Cada íon de oxigênio interage com outros cátions no entorno de seu campo de alcance. De acordo com as Tabelas 3 e 4, temos que dos oito ânions, a distância entre o  $Y^{3+}$  e o  $O^{2-}$ , quatro são  $2,37 \text{ \AA}$  e as outras valem,  $2,43 \text{ \AA}$ ; mas em todos eles os ângulos entre  $O^{2-} - Y^{3+} - O^{2-}$  é sempre  $104,7^\circ$ .

**Figura 3** - Representação do sítio Octaedro

a) geométrica, b) modelo de esfera e bastão.

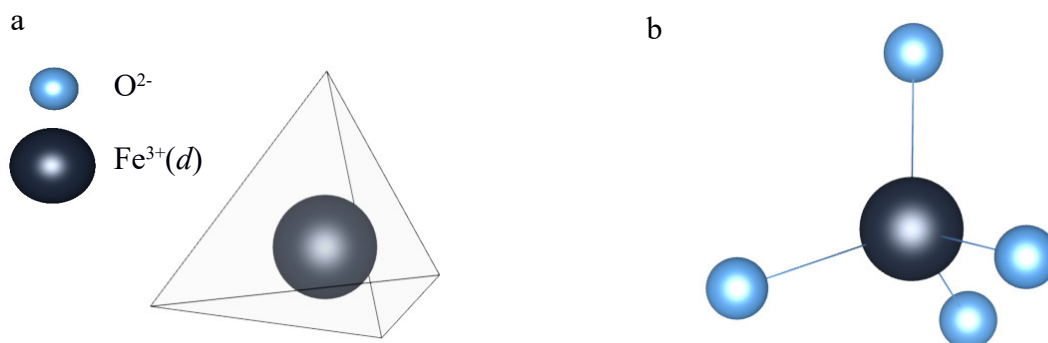


Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Na Figura 3 temos a disposição dos íons de oxigênio no entorno do cátion de  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio octaedro, observe que em cada um dos seis vértices temos ânion de  $\text{O}^{2-}$  e no centro da figura geométrica está situado o cátion. Conforme a Tabela 3 e Tabela 4 a distância entre o cátion e o ânion é sempre igual a 2,00 Å, e mais, os ângulos entre os íons é constante e igual a  $147,2^\circ$ .

**Figura 4** - Representação do sítio do Tetraedro

a) geométrica, b) modelo de esfera e bastão.



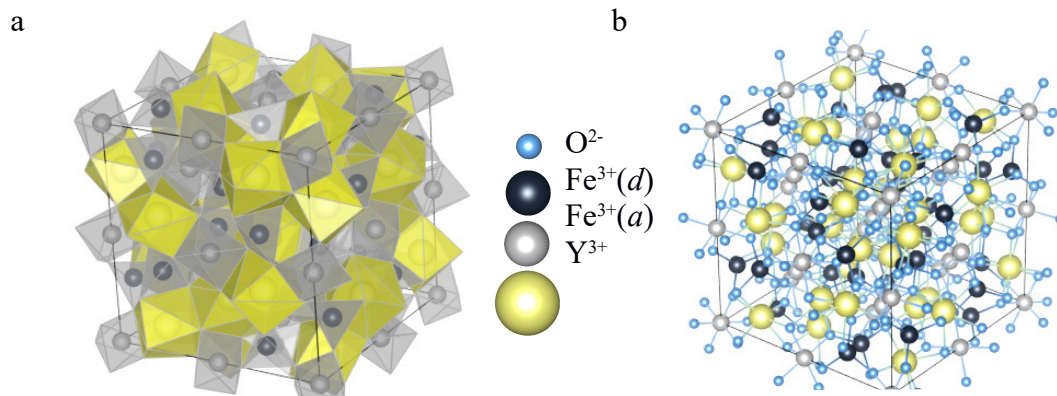
Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Observe na Figura 4 a disposição de quatro íons de  $\text{O}^{2-}$  nos respectivos vértices do sítio tetraédrico centrado no cátion  $\text{Fe}^{3+}$ . O tipo da ligação é predominantemente iônica, e que os ânions também interagem com outros cátions vizinhos. De acordo com a Tabela 3 e Tabela 4 a distância entre o  $\text{Fe}^{3+}$  e o  $\text{O}^{2-}$  é constante e igual a 1,88 Å; mas os ângulos distintos, sendo  $86,6^\circ$ ;  $78,8^\circ$ ;  $74,7^\circ$  e  $74,6^\circ$ .

Segundo Callister (2022) a célula cúbica é a menor unidade de um material que pode representá-lo devido a sua periodicidade na rede, na Figura 5 podemos constatar que a estrutura cristalina da YIG é cúbica, que há interação entre os sítios dodecaedros, octaedros e tetraedros, pois os vértices desses sítios coincidem e, portanto, evidenciado a presença de ânions em comum. Na representação geométrica, os sítios dodecaedros estão em coloração amarelada, já os sítios octaedros e tetraédricos estão em tons de cinza, o que diferencia visualmente um do outro é que no sítio octaédrico o  $\text{Fe}^{3+}$  apresenta tonalidade cinza e na tetraédrica a cor preta. Na Figura 5a, é observado a presença de vinte octaedros e apenas quatorze tetraedros, dando uma falsa impressão de que existem mais sítios octaédricos que tetraédricos. No entanto, deve ser considerado que os sítios octaédricos estão mais dispostos na fronteira da célula unitária e, portanto, compartilhado por outras células vizinhas, já os sítios tetraédricos estão mais concentrados no interior da célula, e tendo uma participação

mais efetiva na célula unitária. Tanto o ítrio como o oxigênio estão distribuídos de forma mais homogênea, seja na fronteira, ou no interior. Veja que os íons de oxigênios são abundantes na célula unitária. Vale ressaltar que a representação não está em escala real, pois como citado na Tabela 1, o raio iônico do  $O^{2-}$  é o maior de todos os íons na estrutura da YIG.

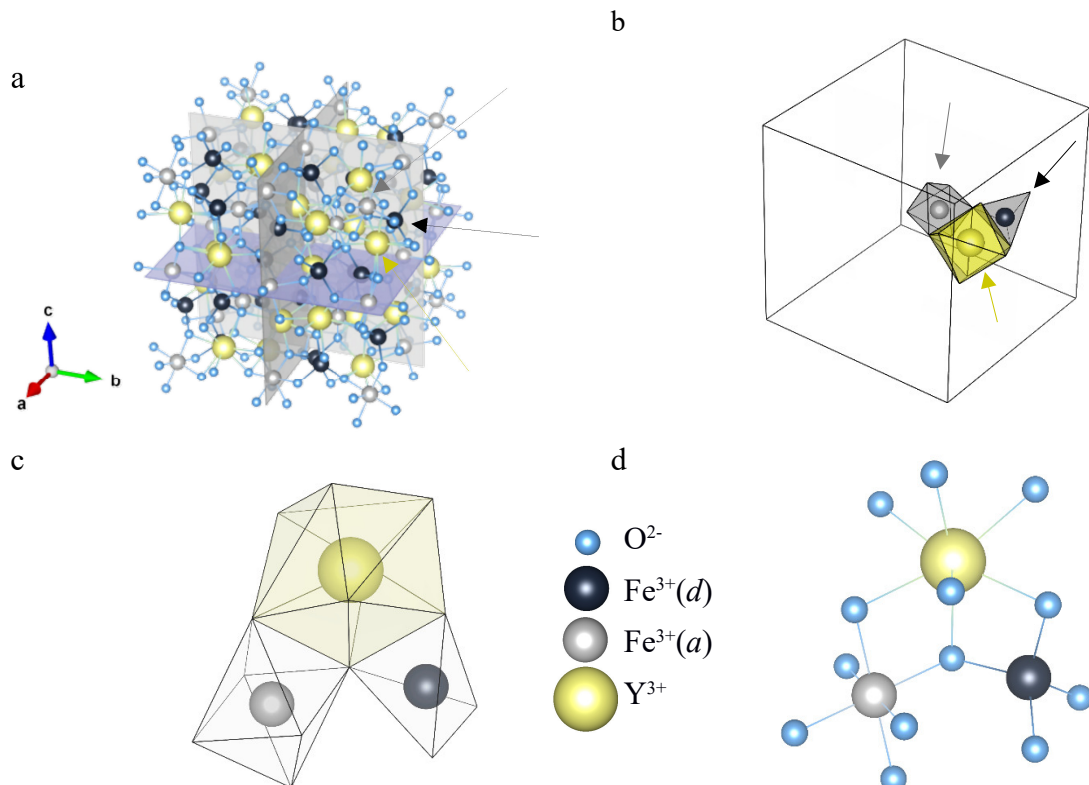
**Figura 5** - Célula cúbica unitária da YIG, representação a) geométrica, b) modelo de esfera e bastão.



Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi 2011; autor, 2023.

**Figura 6** - Interação entre os sítios da YIG

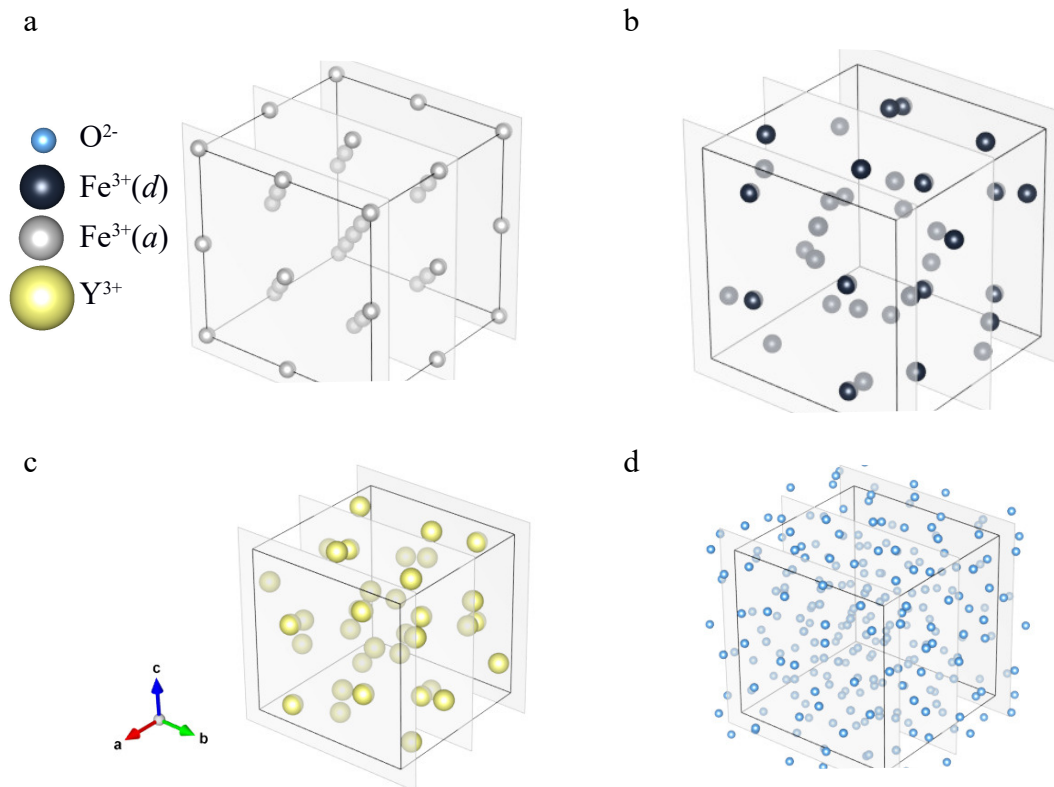
a) célula unitária com destaque aos cátions de interesse, b) recorte de três sítios da YIG, c) representação geométrica, d) representação do modelo de esfera e bastão.



Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Na Figura 6 podemos observar a interação dos íons de  $O^{2-}$  com os cátions no seu entorno, veja que temos um recorte de três sítios vizinhos localizados no octante superior mais próximo do leitor. Podemos perceber que alguns vértices e arestas são compartilhadas e, portanto, os ânions interagem com cátions distintos.

**Figura 7** - Distribuição dos íons da YIG na célula unitária  
a)  $Fe^{3+}_a$ , b)  $Fe^{3+}_d$ , c)  $Y^{3+}$ , d)  $O^{2-}$ .



Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Na Figura 7a podemos observar a simetria cartesiana na distribuição dos íons  $Fe^{3+}$ , no sítio  $a$ , é maior que nos demais sítios. É constatado a participação de 35 cátions  $Fe^{3+}$  na célula unitária, apenas 9 nove estão completamente contidos no interior da célula unitária, os demais estão na fronteira e distribuídos espacialmente da seguinte forma: 6 com uma célula vizinha, 12 com outras três células e 8 com mais sete célula unitária; então a quantidade efetiva de cátions  $Fe^{3+}_a$  na célula unitária é de 16 o que justifica a existência de dezesseis sítios octaédricos.

Pode-se observar na Figura 7b a presença de 36 íons de  $Fe^{3+}$  na célula unitária, onde 24 são compartilhados com duas células e 12 não são compartilhados, desta forma a contribuição efetiva dos sítios tetraédricos é de 24 sítios. Observando a Figura 7c pode-se inferir a participação de 36 íons de  $Y^{3+}$  em cada célula unitária, deste total 12 não são compartilhados com outras células vizinhas e 24 são compartilhados por duas células

unitárias, então tem-se a participação efetiva de 24 sítios dodecaedro na célula unitária da YIG. Portanto, se fracionarmos a célula unitária da YIG em oito regiões, de forma semelhante a Figura 6a, em cada octante ter-se-ia uma quantidade do complexo iônico  $Y_3Fe_5O_{12}$ .

### 2.3 Efeitos da dopagem e co-dopagem em YIG

Como já foi dito no início deste capítulo, o dopante que será estudado é o Lantânio. Sendo assim os efeitos que este elemento pode causar na YIG são deformações e/ou alteração na estrutura, modificação nas propriedades ópticas e magnéticas. Neste tópico serão sugeridas as possíveis mudanças e as causas na YIG.

A princípio o dopante pode ser introduzidos nos espaços vazios existentes na YIG, mas estes íons devem ser da ordem destas lacunas, causando assim deformações na rede do tipo autointersticial, no entanto se estes cátions “forasteiros” forem grandes o suficiente para não serem inseridos nestas regiões livres, poderia ocorrer defeitos substitucionais, onde um dos cátions, dos três sítios poderiam ser expulsos pelos elementos dopantes/co-dopantes ou lacunas seriam preenchidas (CALLISTER, 2020).

Passeado pela Tabela 1 percebe-se que todos os cátions os cátions apresentam estado de oxidação III, permitindo assim a substituição dos dopantes e co-dopantes por qualquer um dos cátions localizados nos sítios dodecaédricos, octaédricos ou tetraédricos. Mas levando em consideração o raio do cátion  $M^{3+}$ , pode-se perceber que o raio dos dopantes é mais semelhante ao do ítrio, o que sugere que os dopantes terão uma probabilidade maior de expulsar o cátion dos sítios dodecaédricos do que nos demais sítios. Se isto ocorrer uma evidência seria que não haveria alteração nas propriedades magnéticas quando a YIG estivesse dopada por lantânio, pois tanto este quanto o ítrio são diamagnéticos (veja Tabela 1); já no caso do gadolínio poderia ser constatadas leves alterações, tendo em vista que o cátion deste dopante é paramagnético.

Já numa perspectiva da estrutura apresentada na Figura 5a pode-se constatar que embora todos os vértices sejam comuns a pelo menos dois sítios distintos, nem todas as arestas dos polígonos são compartilhadas, com isto tem-se espaços não preenchidos na rede cristalina que somando-se aos volumes ocupados pelos sítios tetraédricos ou octaédricos poderia viabilizar a acomodação dos cátions dopantes nestas regiões. Caso isto ocorra ter-se-ia mudanças significativas nas propriedades magnética.

Considerando a Tabela 2 pode-se constatar que não ocorrerá alteração na cor da YIG dopada caso os cátions substituintes se instalem nos sítios dodecaedros pois todo os elementos



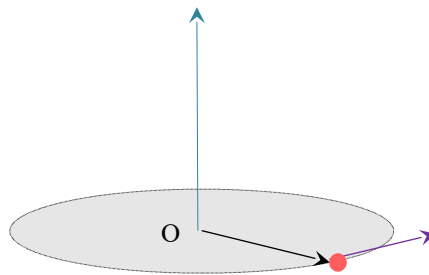
do grupo das terras raras estudados neste trabalho são transparentes, mas poderiam apresentar um aumento na absorção no espectro do ultravioleta. Caso os dopantes ocupem os sítios octaédricos ou tetraédricos a granada dopada seria mais clara que a YIG pura, pois o  $\text{Fe}^{3+}$  tem coloração prateada e a remoção destes íons se comportaria com uma descoloração. A probabilidade de que os dopantes substituam os íons de  $\text{O}^{2-}$  é pouco provável por três motivos, sendo eles: valência distinta; o raio iônico do dopante é pelo menos 26% menor que o do ânion e a substituição de um ânion por um cátion na rede poderia colapsar o sistema devido a repulsão eletrostática.

## 2.4 Materiais Magnéticos, Ferromagnetismo e curvas de histereses, Interações de troca e Super Troca

Para compreender alguns fenômenos magnéticos é necessário recorrer a mecânica quântica, então para facilitar o entendimento partiremos da mecânica clássica e em seguida será realizada a transição para a mecânica quântica.

Na mecânica Newtoniana o momento angular é uma grandeza vetorial que quantifica o giro de um objeto em relação a um ponto O de referência, depende do vetor  $\vec{r}$  que parte do ponto O e finda no objeto, da massa  $m$  e velocidade  $\vec{v}$  deste (BARCELOS, 2013).

**Figura 8** - Momento angular de um objeto de massa  $m$ .



Fonte: Autor, 2023.

$$\vec{L} = m\vec{r} \times \vec{v} \quad (1)$$

Considerando que o objeto da Figura 8 seja um elétron, então de acordo com a teoria do eletromagnetismo clássico no ponto O será produzido um vetor de indução magnética  $\vec{B}$  (JACKSON, 1998), dado pela seguinte relação:

$$\vec{B} = ke \frac{\vec{r} \times \vec{v}}{|\vec{r}|^3} \quad (2)$$

onde  $e$  é a carga do elétron e  $k$  é uma constante.

Das equações 1 e 2 temos que:

$$\vec{B} = k \frac{e}{m} \frac{\vec{L}}{|\vec{r}|^3} \quad (3)$$

Então do ponto de vista da física clássica pode-se concluir que um elétron com um momento angular é capaz de produzir um dipolo magnético com a mesma direção do momento angular, mas com sentido contrário devido a carga negativa do elétron e que a intensidade deste dipolo no centro do eixo de rotação decai com o inverso do quadrado da distância. Mas a física clássica não dá conta de elucidar as propriedades magnéticas dos materiais, pois o elétron nem sempre se comporta como uma partícula. Sendo assim recorreu-se a Mecânica Quântica para explicar a origem do campo magnético oriundo do giro do elétron em torno de si mesmo e entender que o orbital está associado a uma função de densidade de probabilidade (HALLIDAY, RESNIK e WALKER, 2021).

Partindo da equação de Shrödinger em coordenadas esféricas (HALLIDAY, RESNIK e WALKER, 2021)

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = H\psi \quad (4)$$

Onde:  $\hbar$  é a constante de Planck  $h$  dividido por  $2\pi$ ,  $\psi$  é a função de onda que descreve o comportamento da partícula e  $H$  é o operador hamiltoniana que extrai a energia da partícula (pode ser obtido da física clássica). Então temos que a hamiltoniana terá duas componentes, a energia cinética ( $E$ ) e a energia potencial ( $V$ ):

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi \quad (5)$$

Se o potencial é independente do tempo podemos escrever:

$$\psi = \xi(\vec{r}) e^{-iEt/\hbar} \quad (6)$$

onde:  $\vec{r}$  é o vetor espacial,  $\xi$  é uma função das coordenadas espaciais, e a quantidade  $E$  a energia. Das equações 5, 6, e usando o artifício de separação de variáveis em coordenadas esféricas, tomando  $r$  como o raio,  $\theta$  o ângulo polar e  $\phi$  o ângulo azimutal,  $\xi = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi)$  obtém-se que:

$$\begin{cases} \Phi(\phi) = e^{im\phi} \\ \Theta(\theta) = A P_l^m(\cos\theta) \\ R(r), \text{ depende do potencial} \end{cases} \quad (7)$$

onde:  $m$  é um número inteiro,  $l$  é um número inteiro não negativo,  $P_l^m$  é o polinômio de Legendre. Para o átomo de hidrogênio podemos arbitrar três números quânticos:  $n$  número quântico principal,  $l$  e  $m$  relacionados ao momento angular orbital. Para cada valor de  $l$  existem  $2l + 1$  valores de  $m$ , veja que os estados são quantizados. Além do momento angular orbital, objetos em escala subatômica possuem a propriedade de girar em torno de si mesmo ao qual é dito spin  $\mathcal{S}$ , para o elétron o seu valor pode ser  $1/2$ .

Uma partícula carregada e com um spin não nulo produz um dipolo magnético  $\mu$ , que por sua vez é proporcional ao giro desta partícula, ou seja  $\mu = \gamma \mathcal{S}$ , onde  $\gamma$  é uma constante de proporcionalidade (HALLIDAY, RESNIK e WALKER, 2021). Sendo assim os materiais possuem duas contribuições para as propriedades magnética, as decorrentes do momento angular orbital e do spin, que diferente da física clássica manifestam valores quantizados (HALLIDAY, RESNIK e WALKER, 2021).

Então o momento angular  $\vec{L}$  tem seu módulo dado por  $\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , onde  $l$  é o número quântico orbital e pode assumir os seguintes valores  $0, 1, 2, \dots, n-1$ ; sendo  $n$  o número quântico principal, conforme dito anteriormente. No entanto  $\vec{L}$  não tem uma direção definida, mas pode ser observado. Quando se observa esta quantidade na direção do eixo  $z$  temos a projeção  $L_z$  que traz a informação  $m_l\hbar$ , onde  $m_l$  é o número quântico magnético orbital e pode assumir os valores de  $-l, -l+1, \dots, 0, \dots, l-1, l$  [12].

Conhecendo o momento angular orbital  $\vec{L}$  pode-se extrair o valor do momento magnético orbital  $\vec{\mu}_{orb}$ , onde o módulo é dado por  $\frac{e}{2m}\sqrt{l(l+1)}\hbar$ , onde  $e$  é a carga e  $m$  a massa do elétron. Como  $\vec{L}$  não tem uma direção definida é mais apropriado observar sua componente no eixo  $z$ , onde esta quantidade  $\mu_{orb,z}$  é dada por  $m_l\mu_B$ , que por sua vez  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $\frac{e\hbar}{2m}$ , em números têm-se  $9,274 \times 10^{-24}$  J/T.

O momento angular de spin  $\vec{S}$  tem seu módulo dado por  $\sqrt{s(s+1)}\hbar$ , onde  $s$  é o número quântico de spin. Veja que seu módulo é bem definido, o mesmo não pode ser dito de sua direção, para contornar este problema, pode-se observar a projeção de  $\vec{S}$  no eixo  $z$ , onde  $S_z$  é dado por  $m_s\hbar$ , onde  $m_s$  é o número quântico magnético de spin e pode assumir os seguintes

valores  $\pm s$ , sendo  $s$  o spin. Sabendo que o momento magnético de spin  $\vec{\mu}_s$  é dado por:

$$\vec{\mu}_s = \frac{e}{m} \vec{S} \quad (8)$$

Então o módulo de  $\vec{\mu}_s$  é dado por  $\frac{e}{m} \sqrt{s(s+1)} \hbar$ , e sua respectiva componente no eixo  $z$ ,  $\mu_{s,z}$  é dada por  $-2m_s \mu_B$ . Também é definido a grandeza  $\vec{j}$  que é o somatório das contribuições do momento angular orbital e do spin. Onde a partir deste pode-se obter o momento magnético efetivo  $\vec{\mu}_{ef}$ . Geralmente o balanço líquido em um átomo ou íon é zero, pois devido as simetrias se cancelam e o valor predominante são os dos elétrons na camada de valência (HALLIDAY, RESNIK e WALKER, 2021). Os efeitos magnéticos de um ímã no meio material podem ser caracterizados pela grandeza  $\vec{B}$ , conhecida como indução magnética ou densidade de fluxo magnético. A unidade de  $\vec{B}$  pode ser dado em tesla (T), weber por metro quadrado ( $\text{Wb/m}^2$ ), Newton segundo por metro Coulomb ( $\text{Ns/mC}$ ) ou Gauss (G ou Gs). Onde 1 T corresponde a 1  $\text{Wb/m}^2$  ou a 1  $\text{Ns/mC}$ ; e um Gauss corresponde a  $10^{-4}$  T (GRIFFITHS, 2018).

Sabendo que a grandeza física  $\vec{H}$  é o campo magnético e que independe do meio material (JACKSON, 1998; GUIMARÃES, 2009; WEINER e NUNES, 2017; CULLITY e GRAHAM, 2009), sua unidade pode ser dada em oersteds (Oe). Outra grandeza usada para caracterizar a magnetização nos materiais é  $\vec{\mu}$  o momento magnético ou momento de dipolo magnético, sua unidade é dada em Joule por Tesla (J/T), ampère metro quadrado ( $\text{Am}^2$ ) ou ergs por Gauss (erg/G). Têm-se também  $\vec{M}$  que é a magnetização de um corpo e definido como o momento magnético por unidade de volume, e sua unidade pode ser dada por ampère por metro (A/m), webers por metro quadrado ( $\text{Wb/m}^2$ ) ou em oersteds (Oe).

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V} \quad (9)$$

onde:  $V$  é o volume total do corpo e portanto tem-se uma aliação considerando toda a extensão do objeto em que está sendo examinado. A correlação entre  $\vec{H}$ ,  $\vec{B}$  e  $\vec{M}$  é dada por:

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad (10)$$

onde:  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. Da equação 10 têm-se que a indução magnética é composta por duas parcelas, uma proporcional ao campo magnético e a outra a magnetização. Então podemos reescrever a equação 10 se seguinte forma:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \mu_0 \vec{M} \quad (11)$$

onde:  $\mu_0 \vec{M}$  é também chamado de polarização  $\vec{J}$ , e sua unidade é dada é tesla(T). A quantidade que compara as contribuições de  $\vec{H}$  e  $\vec{M}$  na indução magnética é chamada de susceptibilidade magnética  $\chi$ , que é uma grandeza adimensional e dada pela razão  $\vec{M}$  e  $\vec{H}$ .

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (12)$$

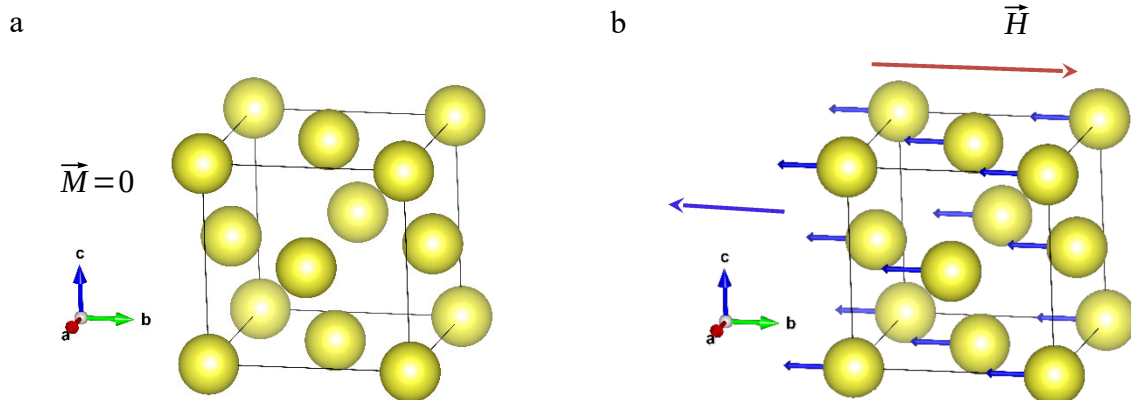
A quantidade que correlaciona o campo magnético com a indução magnética em um meio material é a permeabilidade magnética.

$$\vec{B} = \mu \vec{H} \quad (13)$$

Em relação as propriedades magnéticas podem-se classificar os materiais em diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e ferrimagnéticos.

**Figura 9** - Comportamento diamagnético do ítrio.

a) na ausência de  $\vec{H}$ , b) na presença de  $\vec{H}$

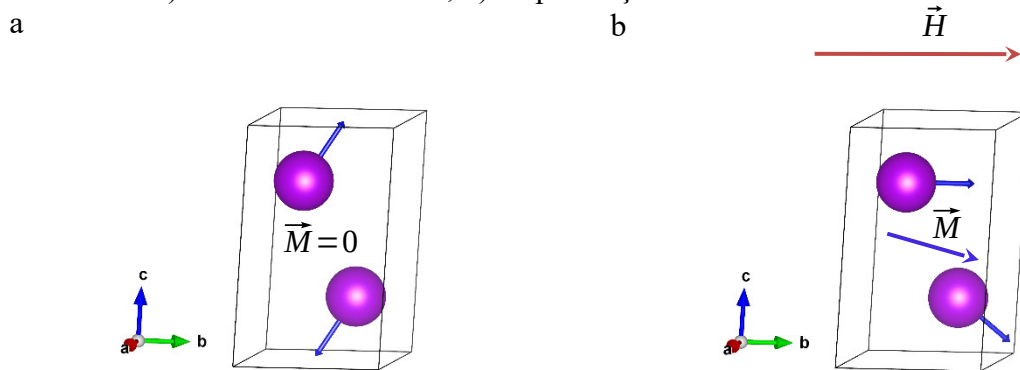


Fonte: Nimbore *et al.*, 2006; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Os materiais diamagnéticos são aqueles que não apresentam uma magnetização espontânea e quando submetido a um campo magnético externo culminam em dipolos magnéticos que se opõe ao campo aplicados e, portanto, tem uma susceptibilidade magnética  $\chi$  negativa. Na ausência de  $\vec{H}$  a magnetização  $\vec{M}$  do material é nula, isto devido apresentarem elétrons emparelhados, não formando dipolos magnéticos, como observado na Figura 9. Este fenômeno é explicado com a lei de Lenz do eletromagnetismo, onde quando há uma mudança no fluxo magnético, uma corrente é induzida para gerar um campo magnético que se opõe a esta variação (KITTEL, 2018). A relação de  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  é linear, ou seja, a permeabilidade

magnética  $\mu$  no meio é constante.

**Figura 10** - Comportamento paramagnético do Gadolínio  
a) na ausência de  $\vec{H}$ , b) na presença de  $\vec{H}$ .



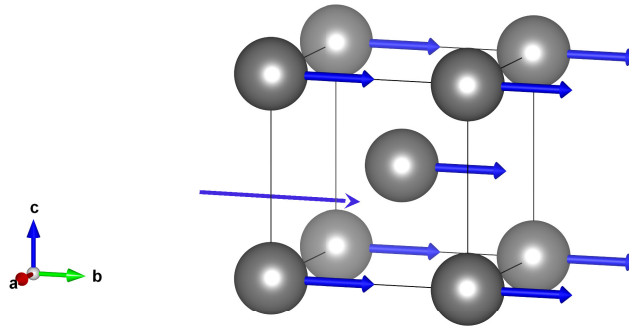
Fonte: Sakthipandi *et al.*, 2022; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Para os casos em que na ausência de um campo  $\vec{H}$  o material manifesta a presença de dipolos magnéticos  $\vec{\mu}$  distribuídos com orientações aleatórias, de sorte que a magnetização líquida  $\vec{M}$  é desprezada, onde os dipolos magnéticos de baixa intensidade se estabelecem devido a existência de poucos elétrons desemparelhados. E na presença de um campo magnético externo ocorre o alinhamento entre  $\vec{H}$  e  $\vec{\mu}$ , o material é dito paramagnético (ver Figura 10). A suscetibilidade magnética  $\chi$  é positiva e a relação de  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  é linear. Devido à ação do torque magnético produzido pela interação entre o campo  $\vec{H}$  imerso no material e os dipolos magnéticos intrínsecos deste, ocorre o alinhamento entre  $\vec{\mu}$  e  $\vec{H}$ , tornando a magnetização  $\vec{M}$  relevante e assim incrementando a indução magnética  $\vec{B}$  se comparada o comportamento desta nas mesmas condições e modificando o meio como o vácuo.

Quando uma grande magnetização  $\vec{M}$  em um material é exibida mesmo na ausência de um campo externo  $\vec{H}$ , onde têm-se um momento magnético espontâneo, o material é classificado como ferromagnético (ver Figura 11), isto ocorre devido a existência de elétrons desemparelhados e devido ao acoplamento magnético dos átomos/íons resultado em uma mesma orientação magnética (CALLISTER, 2020). Mas esta propriedade depende da temperatura, quando esta é elevada a agitação térmica inviabiliza o alinhamento espontâneo dos dipolos magnéticos tornando o material paramagnético. A temperatura onde ocorre esta transição de comportamento é conhecida como temperatura de Curie (KITTEL, 2018). Existem materiais que os átomos/íons apresentam dipolos magnéticos mesmo na ausência de campo magnético  $\vec{\mu}$ , mas que o arranjo cristalino é tal que os dipolos são antiparalelos e que a

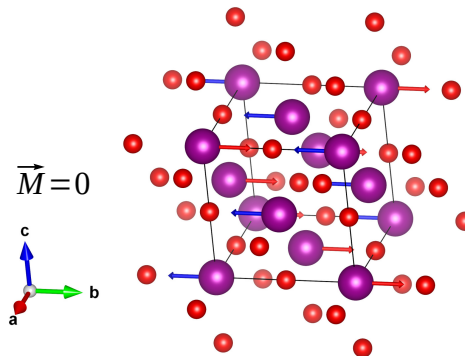
magnetização  $\vec{M}$  é nula, neste caso o acoplamento magnético é destrutivo, e o material é dito antiferromagnético, como por exemplo o óxido de manganês (MnO) (Figura 12).

**Figura 11-** Comportamento ferromagnético do Ferro, onde os dipolos magnéticos estão alinhados devido o acoplamento magnético neste tipo de material.



Fonte: Wood *et al.*, 2008; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

**Figura 12 -** Comportamento antiferromagnético do MnO, onde os dipolos magnéticos estão dispostos de forma antiparalela devido o acoplamento magnético destrutivo.

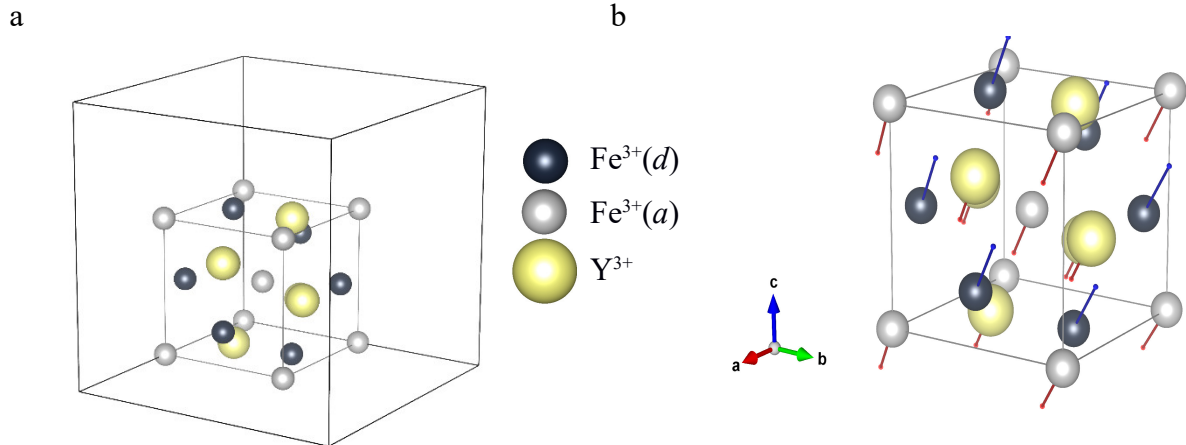


Fonte: Trukhanov *et al.*, 2007 e Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Quando um material possui dipolos magnéticos  $\vec{\mu}$  na ausência de campo magnético externo e que estes dipolos estão dispostos na estrutura de forma antiparalela, mas que não se anulam completamente, produzindo assim uma magnetização  $\vec{M}$ , ele é dito ferromagnético. Como exemplo temos a granada de ferro ítrio (veja Figura 13). Analisando a sub-célula na Figura 13 temos um íon central de  $\text{Fe}^{3+}_a$  e os oito restante estão nos vértices da sub-célula; já os seis cátions  $\text{Fe}^{3+}_d$ , quanto os seis íons de  $\text{Y}^{3+}$  estão inseridos nas faces delas. Na Figura 13b pode-se inferir que os dipolos magnéticos dos dois sítios são antiparalelos, embora a quantidade de íons seja maior no sítio octaédricos que nos tetraédricos, o campo magnético predominante será o do sítio tetraédrico, isto ocorre porque a contribuição efetiva do campo magnético nos íons  $\text{Fe}^{3+}_d$  é maior pois estão todos na face da sub-célula. Como os íons de ítrio

são diamagnéticos a magnetização é reduzida, ainda assim a contribuição magnética dos sítios tetraédricos é majoritária.

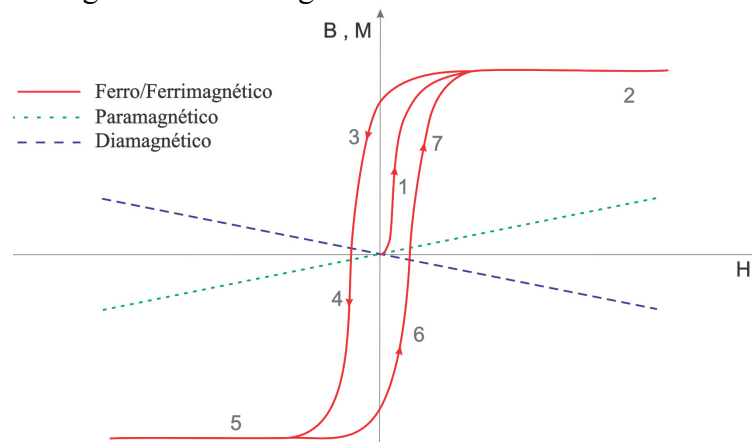
**Figura 13** - Distribuição dos sítios octaedros, tetraedros e dodecaedros no primeiro octante. a) modelo de esfera, b) magnetização dos sítios.



Fonte: Wu, 2015; Momma e Izumi, 2011; autor, 2023.

Para materiais diamagnéticos e paramagnéticos a magnetização  $\vec{M}$  é linearmente proporcional ao campo externo  $\vec{H}$  aplicado, apresentando um coeficiente linear muito pequeno e que na magnetização de nos materiais diamagnéticos este coeficiente é sempre negativo, pois a magnetização tem sentido contrário ao campo magnético aplicado. Diferente dos materiais diamagnéticos em que a magnetização é sempre favorável a  $\vec{H}$ , e, portanto, o coeficiente linear desta curva é positiva. Já em materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos esta relação é não linear, ela depende do sentido e da intensidade da magnetização, formando uma curva de histerese, e que a taxa de variação da magnetização e o campo aplicado é variável, apresentando um módulo maior no centro, e menor nas extremidades (Figura 14).

**Figura 14** - Curva de magnetização para materiais ferromagnéticos, ferrimagnéticos, paramagnéticos e diamagnéticos.

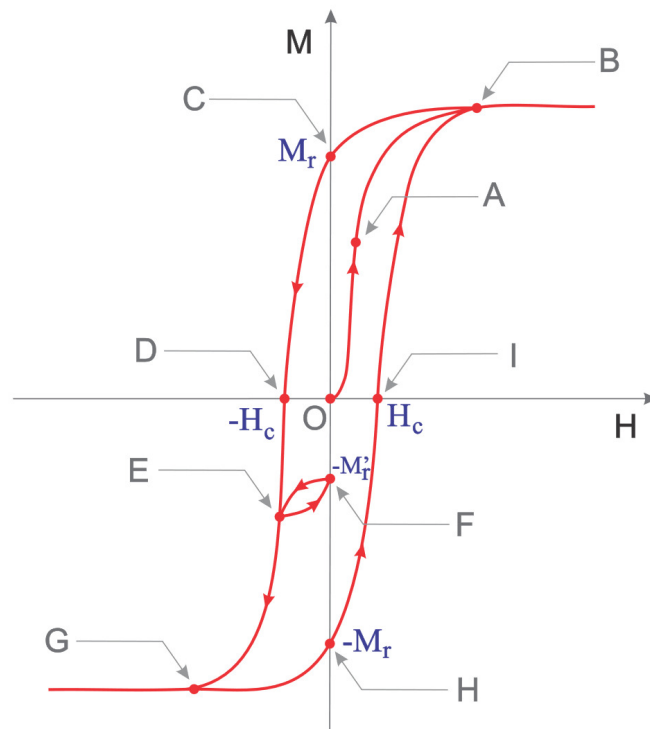


Fonte: Autor, 2023.



Nos materiais ferromagnéticos tem-se os seguintes estágios 1: magnetização inicial, partindo do material totalmente desmagnetizado, 2: região linear onde o material apresenta comportamento paramagnético, 3: processo de desmagnetização, 4: magnetização do material com inversão de polos, 5: região linear, 6: desmagnetização do material, 7: magnetização do material. Os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos produzem um ciclo de histerese, ou seja, não forma uma função e o próximo estado depende do estado anterior e do tipo de excitação  $\vec{H}$  ao qual o material está sendo submetido. Na Figura 15, temos dois parâmetros importantes a magnetização remanescente  $M_r$ , que é a magnetização residual que o material manifesta na ausência de  $\vec{H}$ , e o campo coercitivo  $H_c$  que é o campo magnético que deve ser aplicado para desmagnetizar o material. Do trecho OA é aplicando um campo magnético que força o alinhamento dos domínios magnéticos na direção de  $\vec{H}$ .

**Figura 15** - Curva de histerese de materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos de uma amostra inicialmente desmagnetizada.



Fonte: Autor, 2023.

Ainda na Na Figura 15 no ponto A têm-se que a permeabilidade magnética  $\mu$  é máxima, no trecho AB  $\mu$  vai reduzindo à medida que a intensidade do campo magnético aumenta, até que satura e a partir do ponto B  $\mu$  estabiliza e assume um valor constante, no trecho BC o campo magnético é reduzido até zero, no ponto C o material assume uma

magnetização residual, no trecho CD é aplicado um campo que desmagnetiza o material, no ponto D o material não apresenta nenhuma magnetização residual, no trecho DE o material é magnetizado com uma orientação oposta a anterior, no trecho EF é reduzido o campo aplicado até o valor zero, no ponto F têm-se uma magnetização residual, no trecho FE e de EG o material é novamente magnetizado, no trecho GH o campo externo é retirado e é observado uma magnetização residual, já no trecho HI o material é desmagnetizado, e por fim no trecho IB o material é magnetizado. A permeabilidade magnética pode ser calculada como o coeficiente angular da reta tangente na curva da histerese (JACKSON, 1998; GUIMARÃES, 2009).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Matérias-primas usadas para síntese do composto $Y_3Fe_{4,97}La_{0,03}O_{12}$

Para a síntese dos compostos  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$  (com  $x = 0,00$  e  $0,03$ ) foram usados materiais com grau de pureza superior ou igual a 98,5% e adquiridos na Sigma Aldrich Brasil, sendo eles: nitrato de ítrio [ $Y(NO_3)_3$ ] hexahidratado, nitrato de ferro [ $Fe(NO_3)_3$ ], nitrato de lantânio [ $La(NO_3)_3$ ], ácido cítrico [ $C_6H_8O_7$ ]. Também foi aplicada água destilada no processo de síntese como solvente e para manter o pH em 2 foi usado o hidróxido de amônia.

Os dados físico-químicos dos precursores são disponibilizados por MERCK (2023) e CAS (2023). O nitrato de ítrio hexahidratado tem o Serviço de Resumo Químico (CAS - *Chemical Abstract Service*) nº 13494-98-9, fórmula química  $Y(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ , massa molecular 383,01 g/mol, densidade 1.100 kg/m<sup>3</sup>, ponto de fusão 51.8 °C, ponto de ebulição 83°C/760 mmHg, e valor do pH 3.5 (50 g/l, H<sub>2</sub>O, 20 °C).

De acordo com MERCK (2023) e CAS (2023) o Nitrato de ferro nonahidratado tem CAS nº 7782-61-8, fórmula química  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9 H_2O$ , massa molecular 404,00 g/mol, densidade 1.680,00 kg/m<sup>3</sup>, ponto de fusão 47 °C, ponto de ebulição 125°C, valor do pH 1,5 (20 °C).

Segundo MERCK (2023) e CAS (2023) o nitrato de lantânio hexahidratado tem CAS nº 10277-43-7, fórmula química tem fórmula química  $La(NO_3)_3 \cdot 6 H_2O$ , massa molecular 433,01 g/mol, densidade 1.300,00 kg/m<sup>3</sup>, ponto de fusão 69,9 °C, ponto de ebulição 126 °C/760 mmHg (decomposição), valor do pH 3,4 (25 °C, 50 g/L em H<sub>2</sub>O).

De acordo com MERCK (2023) e CAS (2023) o ácido cítrico monohidratado tem CAS nº 77-92-9, fórmula química  $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ , massa molecular 210,139 g/mol, densidade 1.540 kg/m<sup>3</sup>, ponto de fusão -152 °C, ponto de ebulição 56 °C/760 mmHg.

Considerando que no processo de síntese é realizado o aquecimento a 90°C da solução dos precursores dissolvido em água, as propriedades físicas listadas na Tabela 5 e que de acordo com Brown (2017) o ponto de ebulição da solução é superior ao do solvente puro, então não haverá perda de material durante esta etapa da sintetização. Veja na Tabela 5 que a temperatura de ebulição do solvente é de 100 °C e com a adição dos precursores a temperatura de ebulição na solução esta temperatura será maior. Este fenômeno irá beneficiar o nitrato de ítrio que sofre ebulição à 83 °C, temperatura inferior a síntese. Portanto, dentre outros fatores, a escolha do solvente deve levar em consideração temperatura da síntese, condições de ebulição do solvente e a solubilidade dos precursores.

**Tabela 5** - Propriedades físico-químicas dos precursores

Substância	Fórmula química	P.F.(°C)	P.E.(°C)	Solubilidade e em água	Massa Molecular (g/mol)
Nitrato de Ítrio hexahidratado	$Y(NO_3)_3(H_2O)_6$	51,8	83	solúvel	383,01
Nitrato de ferro nonahidratado	$Fe(NO_3)_3(H_2O)_9$	47	125	solúvel	404,00
Nitrato de lantânio hexahidratado	$La(NO_3)_3(H_2O)_6$	69,9	126	solúvel	433,01
Água(solvente)	$H_2O$	0,0	100,0	-	18,02

Fonte: adaptado de MERCK, 2023 e CAS, 2023.

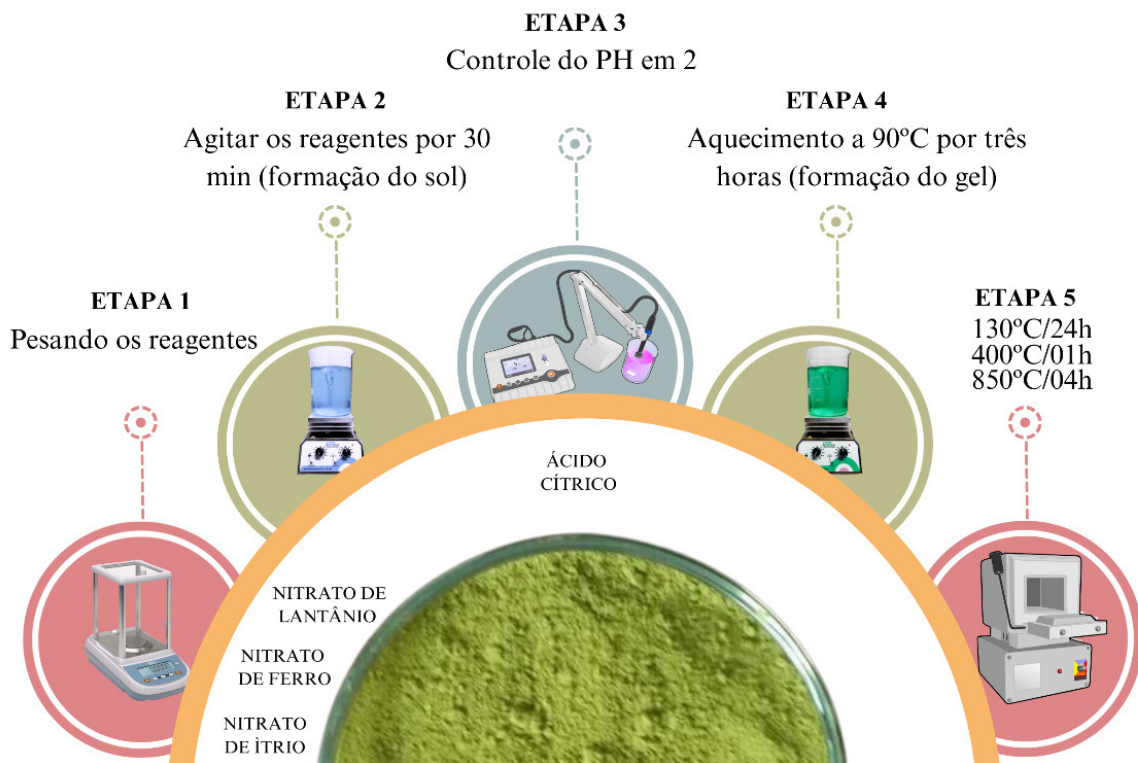
### 3.1.1 Procedimento experimental utilizado para sintetizar o composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$

O método sol-gel foi utilizado para sintetizar o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ , com  $x = 0,00$  e  $0,03$ . A Figura 16 mostra o procedimento seguido para obtenção da estrutura YIG dopada com  $La^{3+}$ . A síntese pelo método sol-gel pode ser usado em escala industrial, com alta qualidade de pureza, baixa temperatura (70 - 320 °C), é um processo relativamente simples (BOKOV, JALIL, et al., 2021), de baixo custo e versátil, pois os produtos que podem ser obtidos são o gel, pó, filmes finos e nanopartículas. Os fatores que influenciam nesta técnica são o pH, concentração dos reagentes, solvente usado e a temperatura. Então modificando estes parâmetros do processo pode-se obter diferentes morfologias. Após ser arbitrado a quantidade de produto a se produzida é calculado a quantidade em mol de cada elemento químico necessária para a reação. Com este dado e conhecendo-se a massa molar dos precursores é calculado a quantidade dos precursores necessários para a realização da síntese. Em seguida é realizada a pesagem dos precursores sólidos e quantificação de volume dos líquidos.

Os precursores devem ser misturados em um solvente. Este pode ser constituído por água, álcool, solventes orgânicos, ou até mesmo uma combinação deles. Após a mistura obtém-se uma solução homogênea, o que justifica o termo sol que compõe o nome da técnica. Logo em seguida a solução deve ser mantida em agitação e aquecida para fornecer a energia de ativação necessária das reações químicas envolvidas, formando coloides até obter-se o gel.

Conforme a Tabela 5 os nitratos de ferro e lantânio não evaporam a 90°C, que foi a temperatura usada na formação do gel, desta forma não há perda destes materiais durante o aquecimento. As perdas podem ocorrer nas transferências de recipientes, que podem ser mitigadas com sucessivas lavagens para que não fiquem resíduos no recipiente anterior. Devido a emissão de gases durante o processo de aquecimento é recomendado realizar o procedimento em uma capela exaustora para evitar a inalação de substâncias tóxicas, irritação nos olhos, odores indesejáveis ou redução de visibilidade no local. Em seguida a amostra é levada para estufa onde é extraído o pó, caso se deseje este tipo de produto.

**Figura 16** - Sintetização do composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$  pelo método Sol-Gel



Fonte: Autor, 2023 e Software Canva.

Neste trabalho, os precursores foram pesados nas proporções molares desejadas para obter-se uma solução de 0,04 mol/L em 50 mL de água destilada. Posteriormente, a solução foi exposta a agitação contínua durante 30 min e adicionou-se hidróxido de amônio gota a gota na solução para manter o pH fixo em 2. A solução resultante (sol) foi aquecida a 90°C por 3 h até a formação do gel, que posteriormente foi envelhecido por 48 h. Os géis foram secos a 130 °C durante 24 h, seguidos de tratamento térmico a 400 °C durante 1 h para queimar os matérias-primas orgânicas e depois calcinados a 850 °C durante 4 h para formar o

composto YIG não dopado e dopado com 3 % de  $\text{La}^{3+}$ . As amostras foram rotuladas como: YFO ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , amostra não dopada) e YFLO ( $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_{12}$ , amostra dopada). Detalhes mais específicos do processo de síntese podem ser encontrados em trabalhos anteriores reportados (GONÇALVES, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; LEAL, MILANI, et al., 2020).

### 3.2 Técnicas de Caracterização

Foi realizado um estudo detalhado sobre as propriedades cristalográficas, morfológicas e magnéticas dos compostos  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  e  $\text{Y}_3\text{Fe}_{4.97}\text{La}_{0.03}\text{O}_{12}$  obtidos pelo método sol-gel. A investigação cristalográfica das amostras foi realizada por meio do método de refinamento de Rietveld dos dados de difração de raios X, enquanto a distribuição de cátions por sítio foi determinada a partir das cargas elétricas, calculadas utilizando a síntese de Fourier e o modelo de soma de valência de Brown (1992). Como complemento, medições de Raman à temperatura ambiente foram utilizadas para verificar a estrutura cristalina e a distorção da rede local induzida pela inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$ . A morfologia das amostras foi identificada e caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de Transmissão (TEM). Além disso, dados de magnetização à temperatura ambiente foram obtidos para investigar a saturação ( $M_s$ ), remanência ( $M_r$ ), coercividade ( $H_c$ ) e constante de anisotropia cúbica ( $K_I$ ) das amostras estudadas.

#### 3.2.1 Difração de raio-X

O raio-X combinado com a difração é usado para investigar a estrutura fina da matéria (CULLITY e STOCK, 2014). Esta técnica é útil para investigar a estrutura do material em nível atômico e conseqüentemente extrair parâmetros de rede como: constante de rede ( $a$ ), deformação da rede ( $\epsilon$ ), densidade de discordância ( $\delta$ ) e tamanho de cristalito. Os padrões de difração de raios X foram obtidos em difratômetro de raios X, modelo D8 Advance da Bruker com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ) com monocromador e geometria Bragg-Betano na faixa  $10^\circ \leq \theta \leq 80^\circ$ . O DRX está instalado no Centro Multiusuários de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), localizado na UACSA.

#### 3.2.2 Refinamento de Rietveld

Esta técnica foi proposta por Hugo M. Rietveld em 1967 e consiste em obter

propriedades estruturais dos materiais cristalinos, partindo da intensidade dos picos de difração de neutrons de amostras em estado de pó (RIETVELD, 1967), posteriormente foi adaptado para difração de raio-X. Segundo Dinnebier *at all* (2019) as intensidades dos picos de Bragg fornecem informações detalhadas sobre a composição da fase e estrutura de fases de uma amostra. O ajuste é realizado por meio da interação entre um padrão de difração teórico e o observado experimentalmente, usando um *software* que implementa o método dos mínimos quadrados entre os valores dos picos teóricos e observados. A cada nova interação se deseja que o modelo teórico esteja o mais próximo possível do experimental. Neste trabalho foi utilizado o programa FullProf Suite.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

É uma técnica não destrutiva, utilizada para investigar os modos vibracionais e rotacionais de um sistema, ou seja, pode-se caracterizar as ligações químicas presentes na amostra; pode-se também obter informações relacionadas as fases cristalinas, grau de pureza, concentração e identificação de substâncias (LARKIN, 2018). O espectro Raman foi medido no espectrômetro Raman, modelo Santerra (Bruker), com microscópio Olympus BX50 acoplado. O Raman, está instalado no Laboratório Multidisciplinar de Materiais Avançados (LIMAF), na Universidade Federal de Piauí.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Esta técnica pode ser usada para obter a topografia da superfície, composição e cristalografia da amostra (ZHOU e WANG, 2010). A influência dos dopantes na morfologia foi investigada por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), modelo TESCAN MIRA3 com detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EED) acoplado. O MEV está instalado no Laboratório Multidisciplinar de Materiais Avançados (LIMAF), na Universidade Federal de Piauí.

### 3.2.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Quando se deseja obter a composição química, orientação de cristais e a estrutura eletrônica a microscópio eletrônica de transmissão é indicada (CARTER e WILLIAMS, 2016). A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi realizada em um microscópio

modelo Jeol JEM-1200 EX-II, aplicado uma energia eletrônica de 120 keV e usando um sistema de captura CCD digital Gatan Orius. O microscópio está instalado na Universidade Federal do Pará. YFO

### 3.2.6 Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM - *vibrating sample magnetometry*)

Para caracterizar as propriedades magnéticas dos materiais é recomendado o uso do magnetômetro, que é um instrumento de medição de magnitude e direção do campo magnético. Dentre as técnicas conhecidas, uma das mais populares é a magnetometria de amostra vibrante, onde podem ser medidas propriedades magnéticas de materiais magneticamente macios (baixa coercividade) ou duros (alta coercividade) nas mais diversas formas, como sólidos, pós, monocristais, filmes finos e líquidos; bem como realizar as medições em uma ampla de temperaturas (FRANCO e DODRILL, 2012). Neste trabalho as propriedades magnéticas foram analisadas à temperatura ambiente a partir dos laços de histerese magnética obtidos usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) Microsense Modelo EV7.

### 3.2.7 Espectroscopia UV-Vis

Para analisar as propriedades óticas e o gap de energia é apropriado o uso da técnica de espectroscopia de luz na faixa do ultravioleta e visíveis, tendo em vista que as energias envolvidas estão intimamente ligadas as energias de banda dos elétrons de banda de condução e valência. As amostras do YIG puro e dopada com 3% de Lantânio foram submetidas a caracterização de propriedades óticas no equipamento de UV-Vis, modelo UV-2700 240V EN da Shimadzu. O equipamento está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC), localizado na UACSA.



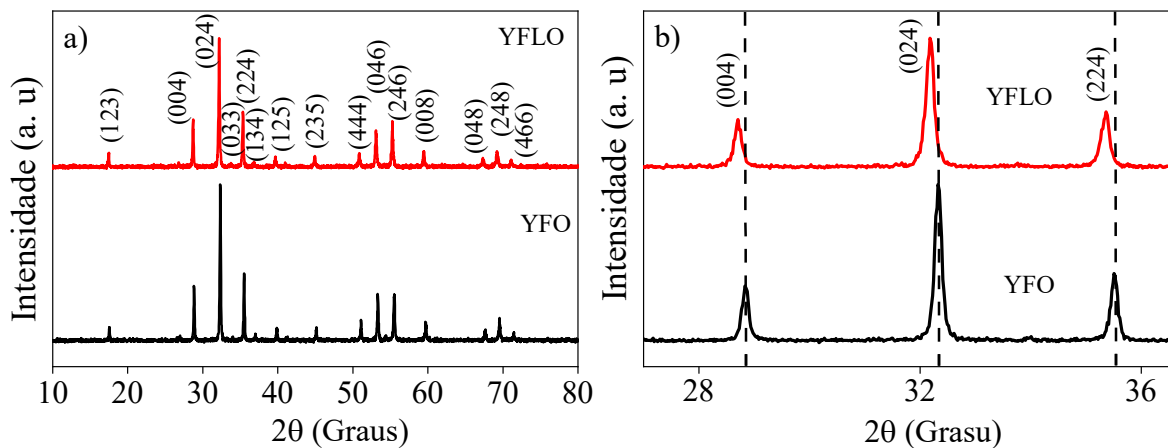
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Investigação por DRX dos efeitos do $\text{La}^{3+}$ sobre a estrutura cristalina do YIG

Para identificar a amostra pura foi usado a sigla YFO e para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,97}\text{La}_{0,03}\text{O}_{12}$  foi adotado YFLO. A Figura 2a ilustra os difratogramas de raios X para as amostras YFO e YFLO sintetizadas pelo método sol-gel e a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 horas. A partir da identificação de fase realizada no software Qualx2, apenas a fase cúbica YIG com grupo espacial de simetria  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$  (No-230) foi encontrada para as duas amostras. Além disso, uma mudança para ângulos menores dos planos principais (004), (024) e (224) foi observada na amostra YFLO (ver Figura 2b). Esta mudança é um indicativo das possíveis variações no parâmetro da rede cristalina ( $a$ ) devido às substituições dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cúbica.

**Figura 17** - Padrão de difração de raio-X

a) Padrões de XRD para as amostras YFO e YFLO. b) Mudança para ângulos menores do pico associado aos planos (400), (420) e (422) para amostra dopada (YFLO) em relação à amostra não dopada (YFO).



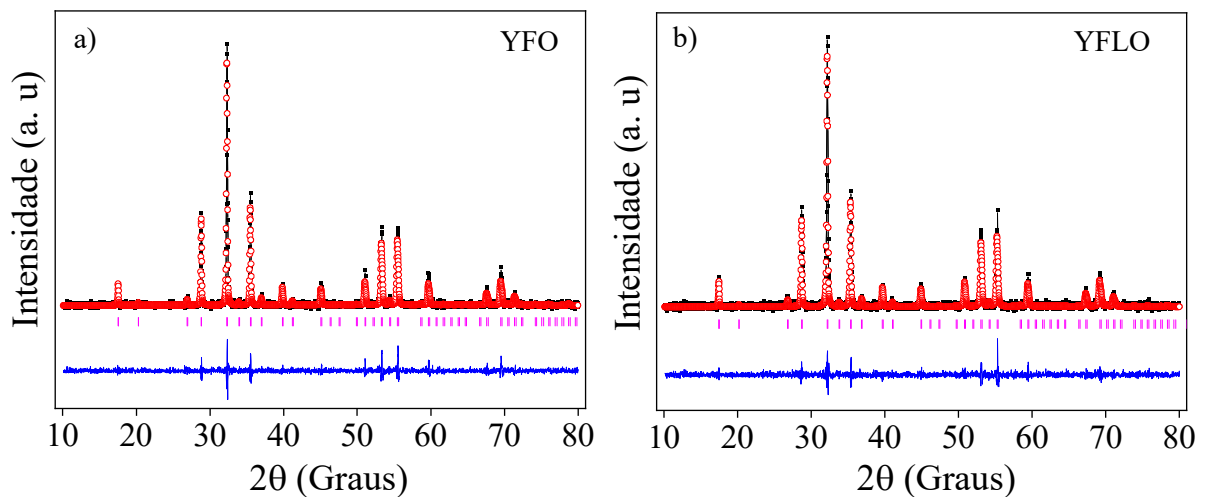
Fonte: Autor, 2023.

As modificações estruturais, causadas pela inserção dos cátions dopantes  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG, foram determinadas por meio do método de refinamento de Rietveld utilizando o software Fullprof Suite (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993). No projeto de refinamento, assumiu-se que os cátions  $\text{La}^{3+}$  podem ocupar os sítios octaédricos dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (sítios a), os sítios dodecaédricos dos cátions  $\text{Y}^{3+}$  (sítios d) ou ambos por sua vez. Os parâmetros foram refinados usando o padrão calculado de  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  com grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$

com código ICSD 33931 (WU, HUANG, et al., 2021). O ajuste de fundo e o perfil de pico foram realizados com função polinomial de 6 coeficientes e pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings com função de assimetria de divergência axial, respectivamente. A Figura 18 exibe os padrões refinados para as amostras YFO e YFLO. A partir das considerações de ajuste, foi corroborado que, para a amostra YFLO, a otimização do ajuste foi alcançada, considerando que os cátions  $\text{La}^{3+}$  substituem os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos.

**Figura 18** - Refinamento Rietveld do composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ .

a) amostra YFO e b) amostra YFLO. As linhas pretas indicam o padrão experimental ( $Y_{\text{obs}}$ ), as bolas vermelhas o padrão calculado ( $Y_{\text{calc}}$ ), enquanto as linhas azuis e rosa representam a diferença entre as posições  $Y_{\text{obs}}-Y_{\text{calc}}$  e Bragg.



Fonte: Autor, 2023.

Geralmente, quando o YIG é dopado com alguns cátions de terras raras, os cátions  $\text{Y}^{3+}$  são parciais ou totalmente substituídos pelos cátions de terras raras em sítios dodecaédricos. Então, a partir dos resultados acima, numa primeira aproximação podemos sugerir que também é possível inserir cátions de terras raras nos sítios cristalográficos de  $\text{Fe}^{3+}$  da estrutura cristalina do YIG. Espera-se que a inclusão de cátions provoque variações estruturais importantes, que refletirão nas propriedades magnéticas dos compostos sintetizados. Os parâmetros da célula unitária são apresentados na Tabela 6. Como pode ser visto, a constante de rede ( $a$ ) aumenta quando os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  são substituídos por cátions  $\text{La}^{3+}$ . O aumento no valor do parâmetro de rede para a amostra YFLO, conforme Tabela 1, está relacionado ao fato de haver uma diferença maior entre os raios iônicos do  $\text{La}^{3+}$  (1,032 Å) em relação ao íon  $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å) nos sítios de coordenação octaédrica (SHANNON, 1976). Comportamento

semelhante do parâmetro de rede foi obtido por Dewi *et al.* (2022). A Tabela 6 também mostra o tamanho do cristalito ( $D$ ), micro deformação ( $\varepsilon$ ) e volume ( $V$ ) da rede, calculado a partir do refinamento de Rietveld. Observe que a inserção do dopante na célula cristalina reduz o tamanho do cristalito (YFLO,  $D = 74,9(6)$  nm) em comparação com a amostra YIG pura (YFO,  $D = 104,5(1)$  nm). Isto sugere que as terras raras  $\text{La}^{3+}$  usadas como dopantes na estrutura cristalina do YIG podem atuar como inibidores do crescimento de grãos.

**Tabela 6** - Parâmetros estruturais e estatísticos determinados a partir do refinamento de Rietveld utilizando o software Fullprof Suite para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ .

Parâmetros de Refinamento	YFO	YFLO
$a$ (Å)	12,3872	12,435
$V$ (Å <sup>3</sup> )	1901,6(3)	1922,9
$D$ (nm)	104.5	74.9
$\varepsilon$ (%)	$11,89 \pm 0,01$	$14,53 \pm 0,02$
$R_{\text{wp}}$ (%)	15,9	14,3
$R_{\text{exp}}$ (%)	9,59	7,3
$R_{\text{B}}$ (%)	4,2	3,9
$\chi^2$	1,20	1,41

Fonte: Autor, 2023.

Muitas análises foram levantadas sobre os efeitos do dopante no tamanho do cristalito (LEAL, MILANI, et al., 2020; GONÇALVES, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; ROCHA, ARAUJO, et al., 2023; CASTRO-LOPES, GUERRA, et al., 2020). Aqui, a rede hospedeira ( $\text{Fe}^{3+}$ ) e os cátions dopantes ( $\text{La}^{3+}$ ) apresentam os mesmos estados de oxidação, ou seja, aparentemente não há excesso de cargas positivas ou negativas. Porém, estudos recentes mostraram que, em compostos YIG sinterizados sem atmosferas controladas, ocorre a formação de vacâncias de oxigênio ( $V_{\text{O}}$ ) e a redução de  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  (LEAL, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; CALAND, MEDRANO, et al., 2020). Sabe-se que as vacâncias de oxigênio desempenham um papel significativo na mobilidade da estrutura (BAN, XU, et al., 2023; CHENG, BAN, et al., 2021). Nesse sentido, assim como os compostos aqui apresentados foram calcinados sem atmosfera controlada, o que pode levar à formação de defeitos estruturais (no caso,  $V_{\text{O}}$ ) e considerando que os cátions dopantes (com raios iônicos

maiores que os cátions originais da rede) pode provocar uma força retardadora nas fronteiras móveis, é esperada uma inibição dos mecanismos de nucleação e crescimento e redução no tamanho médio do cristalito para os compostos, porque a força retardadora é maior que a força motriz para o crescimento (LEAL, MILANI, et al., 2020; GONÇALVES, MATILLARIAS, et al., 2022; ROCHA, ARAUJO, et al., 2023; COSTA-SILVA, ARAUJO, et al., 2022). Por outro lado, também pode ser observado que a micro deformação ( $\varepsilon$ ) e o volume da rede ( $V$ ) aumentam com a inserção do  $\text{La}^{3+}$  (Tabela 6), o que está associado aos maiores raios iônicos do dopante e aos sítios que eles ocupam. Os parâmetros estatísticos de refinamento (também listados na Tabela 2);  $R_{wp}$ ,  $R_{exp}$ ,  $R_B$  e  $\chi^2$  confirmam a qualidade aceitável do refinamento.

Por outro lado, a Tabela 7 mostra as posições atômicas do átomo de oxigênio, que foi a única coordenada refinada nesta análise. Como pode ser observado, os valores de x, y, z deste átomo são constantes, considerando o desvio padrão. A partir das posições atômicas e do fator de ocupação, foi aplicado o modelo de soma de valência de Brown (1992). Em todos os casos, o valor absoluto das diferenças entre cargas positivas e negativas na célula unitária assimétrica é inferior a 0,1, indicando neutralidade total de carga. Este critério de neutralidade de carga foi um dos indicadores para decidir a possível ocupação de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. Quando foi considerada a substituição de  $\text{La}^{3+}$  nos sítios  $\text{Y}^{3+}$ , a neutralidade de carga não é atendida, com valor de  $|-0,27| > 0,1$  que não satisfaz a condição de neutralidade (BROWN, 1992). Este critério de neutralidade também foi aplicado ao modelo teórico utilizado com código ICSD: 33931 e relatado na Tabela 7. Por fim, o pequeno excesso de carga negativa pode estar relacionado às possíveis vacâncias de oxigênio que surgem durante o processo de calcinação.

**Tabela 7** - Posições atômicas e distribuição de carga por célula unitária para YIG ICSD-23855 (Modelo),  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (YFO) e  $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,97}\text{La}_{0,03}\text{O}_{12}$  (YFLO) solução sólida

Amostras	Posições atômicas			Distribuição de carga por célula unitária		
	x	y	z	Unidade assimétrica de carga positiva	Unidade assimétrica de carga negativa	Carga total Eletro-neutralidade
Modelo	-0,0270(4)	0,0569(5)	0,1505(5)	2,0000	-2,0000	0,0000
YFO	-0,026(1)	0,057(1)	0,152(2)	1,9919	-2,0600	-0,0681
YFLO	-0,027(1)	0,058(1)	2,0075	2,0075	-2,0231	-0,0156

Fonte: Autor, 2023.

Além disso, os parâmetros geométricos dos poliedros que formados pelos átomos de oxigênio ao redor dos cátions foram determinados para confirmar os sítios de substituição do dopante.

**Tabela 8** - Parâmetros geométricos de poliedros de oxigênio; distância média, índice de distorção, número de coordenação efetivo, ângulos de ligação e índice de instabilidade global e por local determinado pelo software Bond/Str, para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$

Poliédrica	Parâmetros	Modelo	YFO	YFLO
Fe1- Octaedro  (O1-Fe1-O1)	Distância média (Å)	2,019(2)	2,0321(1)	2,0256(1)
	Índice de distorção $\times 10^{-4}$	0,000	0,001	0,002
	Coordenação eficaz N.	6,00	6,18	6,18
	Ângulos (°)	83,6(4)	82,9(1)	83,38(1)
		180,0(6)	180,00(2)	180,00(2)
		96,4(4)	97,04(1)	96,62(1)
Fe2- Tetraedro  (O1-Fe2-O1)	Distância média (Å)	1,866(3)	1,8711(1)	1,8848(1)
	Índice de distorção $\times 10^{-4}$	0,000	0,000	-0,001
	Coordenação eficaz N.	4,00	4,12	4,12
	Ângulos (°)	115,0(5)	115,6(1)	114,71(1)
		98,9(5)	97,8(1)	99,43(1)
Y- Dodecaedro  (O1-Y-O1)	Distância média (Å)	2,395(2)	2,3863(1)	2,4039(1)
	Índice de distorção $\times 10^{-4}$	2,623	3,839	1,463
	Coordenação eficaz N.	8,00	8,24	8,24
	Ângulos (°)	68,4(3)	68,6(8)	68,16(1)
		96,8(4)	96,9(1)	97,12(1)
		161,8(4)	162,2(2)	161,98(2)
		74,0(3)	74,1(1)	74,52(1)
		125,2(4)	125,5(1)	125,06(2)
		71,0(3)	70,3(1)	70,96(1)
		109,0(3)	108,8(1)	108,42(2)
		75,4(3)	76,2(1)	75,23(1)

Fonte: Autor, 2023.

A Tabela 8 apresenta os valores médios da distância de ligação, índice de distorção e

número de coordenação efetiva determinados utilizando o software Bond/Str do pacote Fullprof suite (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 1993). Como pode ser observado, para a amostra YFO, a distância média de ligação do octaedro Fe1 e do tetraedro Fe2 aumenta e para o sítio dodecaédrico  $Y^{3+}$  diminuiu ligeiramente, em relação ao modelo. Além disso, o índice de distorção do poliedro mais afetado (Y) aumentou. Comparando os resultados da amostra não dopada com a dopada, é possível notar que, para a amostra contendo  $La^{3+}$ , a distância média de ligação diminuiu nos sítios Fe1 e aumentou para os sítios Fe2 e Y. Além disso, o índice de distorção diminuiu com a inclusão do dopante nos sítios  $Y^{3+}$ . Entretanto, observe que nos sítios octaédricos o índice de distorção aumenta de  $0,001 \times 10^{-4}$  (YFO) para  $0,002 \times 10^{-4}$  (YFLO), como consequência da ocupação do sítio pelos cátions  $La^{3+}$ .

Em relação aos ângulos entre os íons, podemos observar que, dos três diferentes ângulos O1-Fe1-O1, o correspondente ao ângulo polar de  $180^\circ$  não varia, porém, os dois ângulos azimutais variam ligeiramente para a amostra YIG dopada (ver Tabela 8). Os dois ângulos definidos no tetraedro O1-Fe2-O1 também variam ligeiramente com a inserção do dopante na estrutura cristalina do YIG. Para as posições Y(24c), também são observadas pequenas variações dos ângulos O1-Y-O1. As pequenas variações observadas nos ângulos indicam que está correta a seleção do  $La^{3+}$  ocupando a posição de 16a Wyckoff.

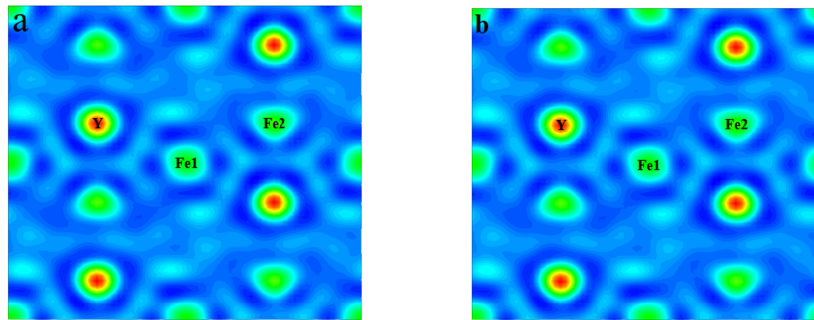
Em resumo, a partir deste estudo, mudanças significativas são observadas para a amostra YFLO, onde ocorre a substituição dos cátions  $Fe^{3+}$  por  $La^{3+}$  nos sítios octaédricos (ver Tabela 8). Isto é esperado uma vez que existe uma diferença significativa entre o raio iônico do  $La^{3+}$  na coordenação octaédrica em relação ao raio iônico do  $Fe^{3+}$  (SHANNON, 1976). Os resultados mostrados na Tabela 8 são indicações inequívocas que suportam a inserção de cátions  $La^{3+}$  dentro da estrutura cúbica do YIG. Nesse sentido, espera-se que alterações estruturais influenciem diretamente nas propriedades magnéticas dos compostos dopados. Por outro lado, foi utilizada a síntese de Fourier para calcular a densidade eletrônica associada a cada átomo da estrutura cúbica do YIG e as possíveis influências da inserção do dopante (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009). A Figura 19 revela os mapas de Fourier com a projeção da densidade eletrônica nos eixos x e y para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . Foram identificados picos relacionados aos átomos de Y, Fe1, Fe2 e O. Os átomos de Y tiveram a maior densidade eletrônica de  $31,715 \text{ elétrons}/\text{Å}^3$ , os átomos de Fe1 e Fe2 tiveram densidades em torno de  $15 \text{ elétrons}/\text{Å}^3$  e os átomos de O próximos a  $-4 \text{ elétrons}/\text{Å}^3$ .

A Tabela 9 apresenta os picos encontrados a partir da síntese de Fourier e utilizando o software GFOURIER (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009). Ao todo, foram identificados cinco picos de densidades eletrônicas na unidade assimétrica da célula unitária com  $0 \leq x \leq 1$ ,  $0 \leq y$

$\leq 1$  e  $0 \leq z \leq 1$  em uma malha de  $N_x = 64$ ,  $N_y = 64$  e  $N_z = 64$ , compatível com o modelo estrutural.

**Figura 19** - Mapas bidimensionais de Fourier obtidos da síntese de Fourier nos planos xy.

a) amostra YFO e b) amostra YFLO



Fonte: Autor, 2023.

**Tabela 9** - Posições atômicas e densidades eletrônicas determinadas a partir da síntese de Fourier utilizando o software GFOURIER, para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$

Amostras	Pico n°	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Occ	Densidade (elétrons/Å <sup>3</sup> )
YFO	1	0,1242	0,0004	0,2500	0,5000	31,6978
	2	0,6262	0,5006	0,2519	1,0000	16,4272
	3	0,0036	0,0025	0,0000	1,0000	14,1924
	4	0,7193	0,5981	0,3055	1,0000	6,0749
	5	0,8125	0,5625	0,2344	1,0000	-4,9074
YFLO	1	0,1241	0,0004	0,2500	0,5000	31,4514
	2	0,6263	0,5006	0,2520	1,0000	15,6753
	3	0,0040	0,0026	0,0000	1,0000	14,5268
	4	0,7169	0,6015	0,3131	1,0000	5,5373
	5	0,8125	0,5625	0,2344	1,0000	-5,2959

Fonte: Autor, 2023.

Os picos em regiões com contornos fortes foram nomeados e correspondem; o pico n° 1, densidade eletrônica equivalente a Y1, o pico n° 2 corresponde ao átomo de Fe2, o pico n° 3 ao átomo de Fe1 e o pico n° 4 corresponde ao átomo de O. O pico n° 5 foi identificado como um átomo de O ligeiramente deslocado com base em seus valores  $x$ ,  $y$ ,  $z$  e sua densidade

eletrônica. As posições atômicas (listadas na Tabela 9) obtidas pelo método de síntese de Fourier são próximas daquelas determinadas pelo refinamento de Rietveld. Nas posições de Fe2 e O nota-se uma diferença significativa, mas na verdade esses valores pertencem a sítios equivalentes. Os resultados apresentados na Tabela 9 corroboram a inclusão de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. Por essas impurezas apresentarem características distintas do ponto de vista de eletronegatividade, raios iônicos etc., em relação aos cátions originalmente localizados na estrutura, são esperadas variações estruturais. Estas alterações podem ser em maior ou menor grau, dependendo do local de ocupação da impureza.

Por outro lado, a Tabela 10 mostra os valores médios de comprimento de ligação obtidos a partir das posições atômicas encontradas na síntese de Fourier. Os valores das distâncias médias em cada poliedro estão muito próximos dos valores encontrados pelo refinamento dos mínimos quadrados. Em resumo, todos os resultados obtidos pela síntese de Fourier indicam que o modelo teórico selecionado para o refinamento é apropriado para caracterizar e quantificar a influência da adição de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG.

**Tabela 10** - Valores médios de comprimento de ligação determinados pela síntese de Fourier para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$

Tipo de Ligação	Comprimento médio da Ligação nas amostras (Å)	
	YFO	YFLO
Fe1-O1	2,0323(1)	2,0237(1)
Fe2-O1	1,8653(1)	1,8913(1)
Y- O1	2,3926(1)	2,4011(1)

**Fonte:** Autor (2023).

Finalmente, o modelo de valência de ligação (SAKTHIPANDI, BABU, et al., 2022) foi aplicado para identificar qualquer alteração nas cargas elétricas nos sítios iônicos, a partir da inserção de cátions dopantes  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina da granada de Ferro e Ítrio; os resultados são apresentados na Tabela 11. A partir dos valores listados é possível observar que a fração de carga contribuída pelos íons  $\text{O}^{2-}$  varia dependendo da coordenação do sítio Fe1(16a), Fe2(24d) e Y(24c), mas a valência dos íons positivos e negativos apresenta valores muito próximos, com pequenos desvios padrão nestes sítios. Observe que a inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$  nos sítios a do YIG, em geral, provoca um aumento nos valores da soma de valência e do desvio padrão. Os resultados são mais uma evidência inequívoca da substituição de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  em sítios octaédricos da estrutura cúbica YIG. Em conclusão, as



mudanças observadas são um efeito das características distintas das impurezas dopantes e dos cátions da rede hospedeira (SHANNON, 1976).

**Tabela 11** - Modelo de valência de ligação. SiBV: valência de ligação única, CBV: valência ligada calculada por íons no sítio cristalográfico, SuBV: soma de valência,  $r_1$ : desvio da regra da soma de valência e desvio padrão ( $\sigma\%$ ),  $r_2$ : desvio da regra de valência igual, todos calculados para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .

Parâmetros	Fe1	Fe2	Y	La
Modelo				
SiBV	0,495(8)	0,748(12)	0,375	
CBV	3,000	3,000	3,000	
SuBV	2,97(2)	2,99(2)	2,91(2)	
$r_1$	-0,029	-0,007	-0,087	
$\sigma\%$	0,981	0,247	2,903	
$r_2$	0,000	0,000	0,038	
YFO				
SiBV	0,485	0,728	0,364	
CBV	3,000	3,000	3,000	
SuBV	2,954(1)	3,043(0)	3,078(1)	
$r_1$	-0,046	0,043	0,078	
$\sigma\%$	1,537	1,437	2,603	
$r_2$	0,000	0,000	0,048	
YFLO				
SiBV	0,551(27)	0,805(34)	0,434(17)	0,66(3)
			0,373(19)	0,56(3)
CBV	3,0000	3,0000	3,0000	3,00
SuBV	3,304(57)	3,219(66)	3,229(48)	4,88(7)
$r_1$	0,30	0,22	0,23	1,88
$\sigma\%$	10,15	7,29	7,64	62,77
$r_2$	0,000	0,000	0,03	0,05

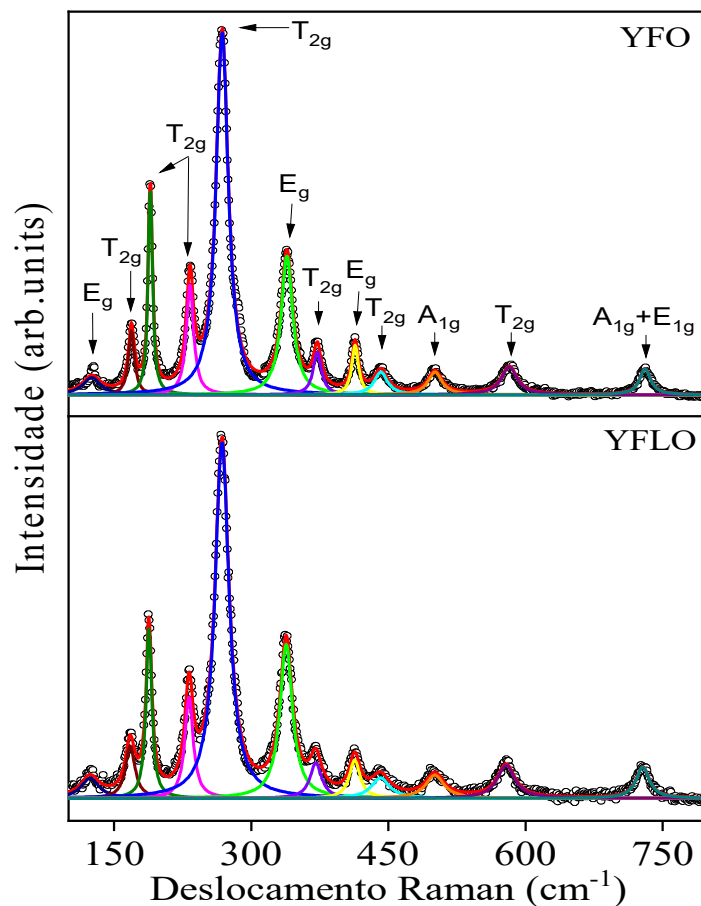
Fonte: Autor, 2023.

## 4.2 Análise estrutural a partir da deconvolução do espectro Raman à temperatura ambiente

Para validar a formação de fase única do YIG e o efeito do cátion dopante  $La^{3+}$  na

estrutura do YIG, foram realizadas medições de espectroscopia Raman para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . A deconvolução dos espectros Raman à temperatura ambiente para as amostras em estudo é mostrada na Figura 20. Como pode ser visto, os espectros Raman são muito semelhantes para as duas amostras, mostrando modos vibracionais característicos da fase YIG cúbica (LEAL, MILANI, et al., 2020; GONÇALVES, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; PEÑA-GARCIA, GUERRA, et al., 2019; PEÑA-GARCIA, GUERRA, et al., 2018).

**Figura 20** - Espectros Raman normalizados para as amostras YFO e YFLO. Todos os espectros foram ajustados usando uma função Lorentziana. Curvas de cores distintas representam ajuste de pico individual.



Fonte: Autor, 2023.

A amostra YFO exibe picos em torno de 125, 169, 189, 233, 268, 339, 372, 414, 442, 501, 582 e 731  $cm^{-1}$ . O pico próximo a 125  $cm^{-1}$  corresponde ao movimento de translação dos íons  $Y^{3+}$  no sítio dodecaédrico (LEAL, MILANI, et al., 2020; PEÑA-GARCIA, GUERRA, et al., 2019). Os modos  $T_{2g}$  em 169, 189 e 233  $cm^{-1}$  estão associados aos movimentos translacionais dos sítios tetraédricos. O modo vibracional ( $T_{2g}$ ) em 268  $cm^{-1}$  está

correlacionado com as vibrações translacionais dos cátions nos sítios tetraédricos e dodecaédricos da estrutura cristalina YIG (KHANRA, BHAUMIK, et al., 2014). Por outro lado, os picos em 339 e 372  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações dos cátions  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , respectivamente e os modos na faixa de 400 a 800  $\text{cm}^{-1}$  são típicos do estiramento das ligações Fe-O no tetraédrico e locais octaédricos de YIG (WU, HUANG, et al., 2015).

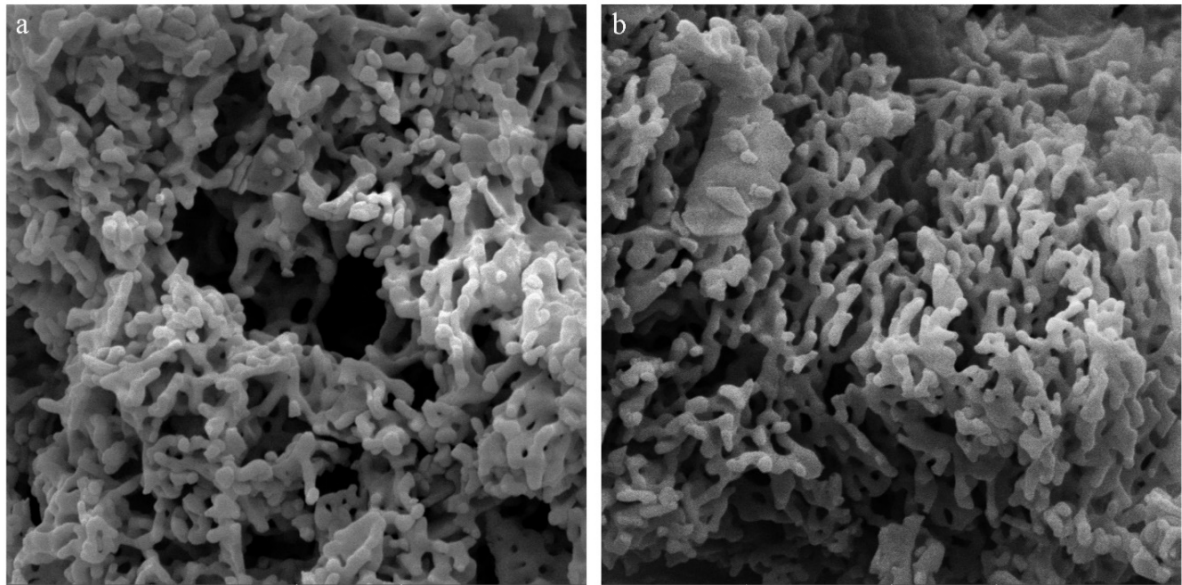
A partir da deconvolução do espectro Raman da amostra YFLO, alguns modos apresentaram um ligeiro deslocamento nos números de onda menores em relação à amostra YFO. Os maiores deslocamentos foram observados na região entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , que estão associados a sítios octaédricos e tetraédricos. A amostra YFO, apresentou modos vibracionais em 582 e 731  $\text{cm}^{-1}$ , a amostra YFLO exibiu modos vibracionais em 579 e 728  $\text{cm}^{-1}$ .

A mudança para números de onda menores pode ser explicada pelas tensões compressivas criadas na rede cristalina, devido à inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$ . Especificamente, devido aos cátions  $\text{La}^{3+}$  (138,905 g/mol (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2023)) serem mais pesados que os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  (55,845 g/mol (ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY, 2023)), a presença dos cátions  $\text{La}^{3+}$  em sítios octaédricos causa uma redução das vibrações, refletindo nos espectros Raman como uma mudança para um número de onda mais curto (RAAD, SHOKROLLAHI, et al., 2020). Além disso, este resultado é consistente com a análise de XRD, onde foi demonstrado que os cátions  $\text{La}^{3+}$  causam mudanças claras no comprimento e nos ângulos de ligação.

### 4.3 Investigação morfológica do composto $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$

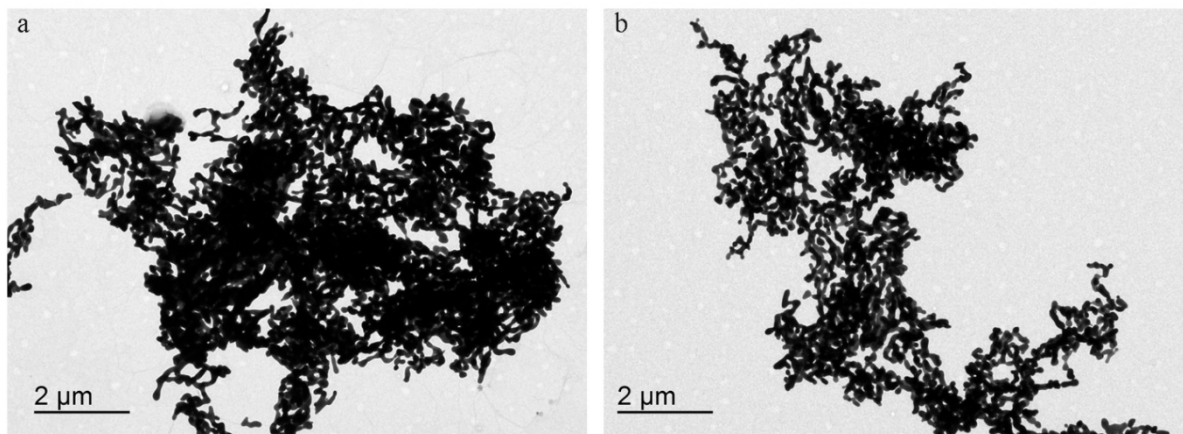
A morfologia do composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$  foi estudada a partir de microscopias MEV (Figuras 21 e 22) e espectros de EED (Figura 23). Para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ , as imagens MEV certificaram a morfologia clássica dos compostos com estrutura granada (Figura 21a e b). Sabe-se que as ferritas do tipo granada apresentam uma morfologia irregular e aglomerada. Devido às interações dipolo-dipolo magnéticas de longo alcance, as partículas YIG se empilham para formar estruturas semelhantes a corais (LEAL, MILANI, et al., 2020; GONÇALVES, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; LEAL, MATILLA-ARIAS, et al., 2022; CALAND, MEDRANO, et al., 2020).

**Figura 21** - Imagens MEV do composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . a) YFO e b) YFLO



Fonte: Autor, 2023.

**Figura 22** - Imagens de MET do composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ . a) YFO e b) YFLO



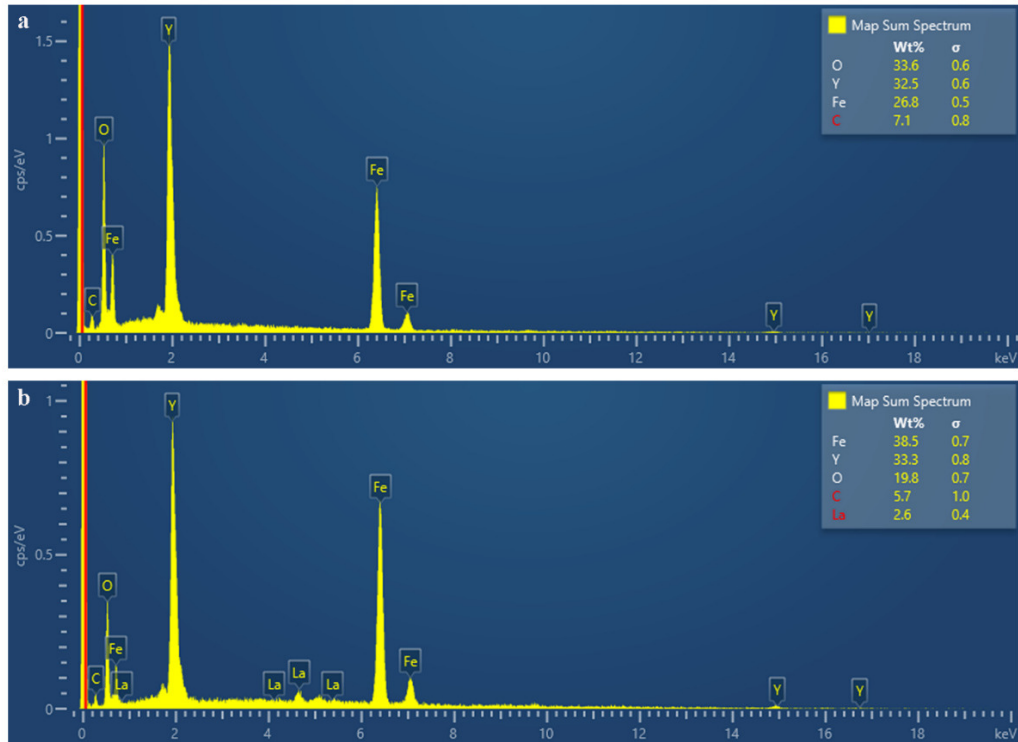
Fonte: Autor, 2023.

As imagens de MET também confirmam a formação de aglomerados de partículas YIG automontadas (Figura 22a e b). Além disso, nenhuma modificação significativa na morfologia foi observada, independentemente do tipo ou local de ocupação do dopante, o que sugere que a concentração do dopante utilizada neste estudo e as condições de síntese não alteram marcadamente a morfologia do YIG.

Por fim, a análise EDS foi utilizada para detectar os compostos elementares das amostras. Os espectros e mapas EDS para o composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$  podem ser encontrados nas Figura 23a e b. A partir do estudo dos espectros de EDS, apenas os compostos elementares de Y, Fe e O foram detectados na amostra YFO, enquanto o elemento La foi

encontrado adicionalmente na amostra YFLO, confirmando a inserção de  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. O conteúdo e distribuição de La no composto também podem ser confirmados na inserção da Figura 23b.

**Figura 23** - Espectros EDS para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ . a) YFO e b) YFLO

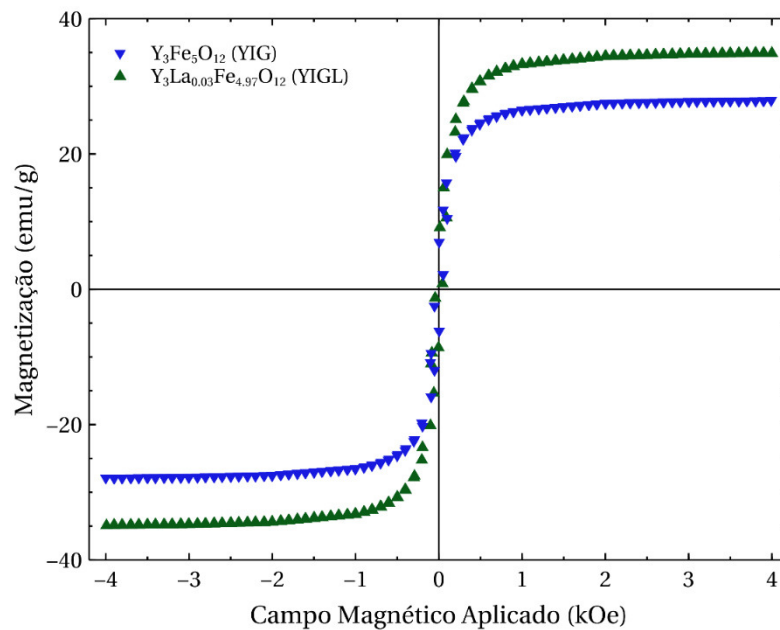


Fonte: Autor, 2023.

#### 4.4 Propriedades magnéticas do composto $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ .

Até o momento, foi demonstrado por difração de raios-X e espectroscopia Raman que a inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG causa mudanças significativas no parâmetro de rede, tamanho do cristalito, micro deformação, ocupação de sítios, ângulos de ligação e distâncias. No entanto, propriedades microestruturais como morfologia, formato e tamanho das partículas (estudadas usando técnicas de microscopia MEV e MET) não são significativamente modificadas pela inclusão do dopante  $\text{La}^{3+}$  (pelo menos para a concentração do dopante utilizada neste estudo).

**Figura 24** - Laço de histerese em temperatura ambiente da magnetização (M) com o campo magnético aplicado (H) de -4 a 4 kOe.



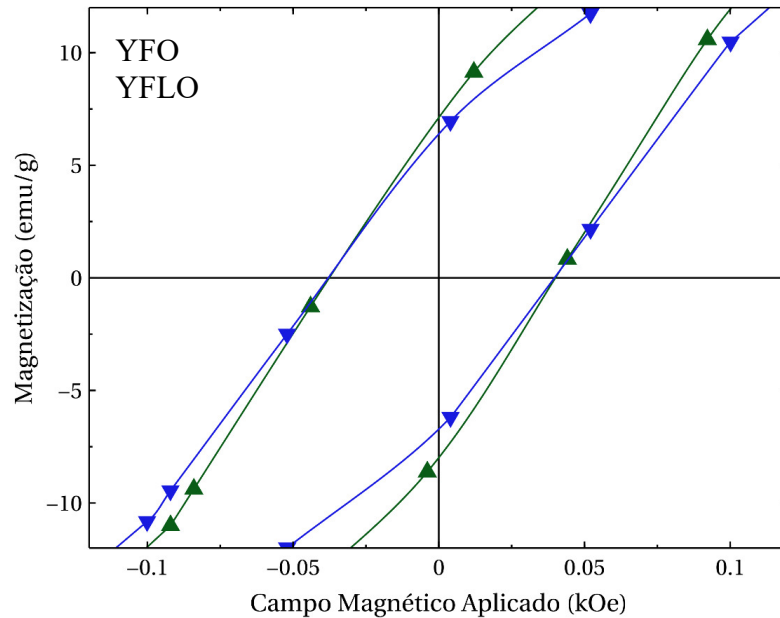
Fonte: Autor, 2023.

Como as propriedades magnéticas gerais do YIG são muito dependentes da composição, estrutura cristalina e da microestrutura, espera-se que a inclusão de cátions La<sup>3+</sup> provoque alterações significativas nas propriedades magnéticas do composto Y<sub>3</sub>Fe<sub>5-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>12</sub>, particularmente nas propriedades magnéticas intrínsecas. Para estudar o efeito dos cátions La<sub>3+</sub> nas propriedades magnéticas do composto YIG, medições magnéticas à temperatura ambiente foram feitas em um magnetômetro VSM e os loops de histerese são ilustrados na Figura 24.

Como pode ser visto na Figura 24 e Figura 25, as amostras apresentam loops de histerese típicos de material à base de YIG (laço estreito), característicos de materiais magnéticos macios. Os laços de histerese ampliados (ver Figura 25) validam o caráter suave das amostras magnéticas, com um campo coercitivo ( $H_c$ ) em torno de 39 Oe, especificamente os valores de  $H_c$  são: 38,660 e 38,852 Oe para as amostras YFO e YFLO, respectivamente (Tabela 12). Observe que, para amostras contendo cátions La<sup>3+</sup> o aumento no campo coercitivo é de apenas 0,5%, em relação à amostra não dopada. Isso pode ser explicado considerando que esta propriedade magnética é fortemente influenciada pela microestrutura do material. Como os cátions La<sup>3+</sup> na concentração de 0,03 por fórmula unitária (Y<sub>3</sub>Fe<sub>4,97</sub>La<sub>0,03</sub>O<sub>12</sub>) não induzem alterações significativas na microestrutura do YIG (ver imagens SEM e TEM), então, é razoável pensar que o  $H_c$  permanecerá inalterável a partir de

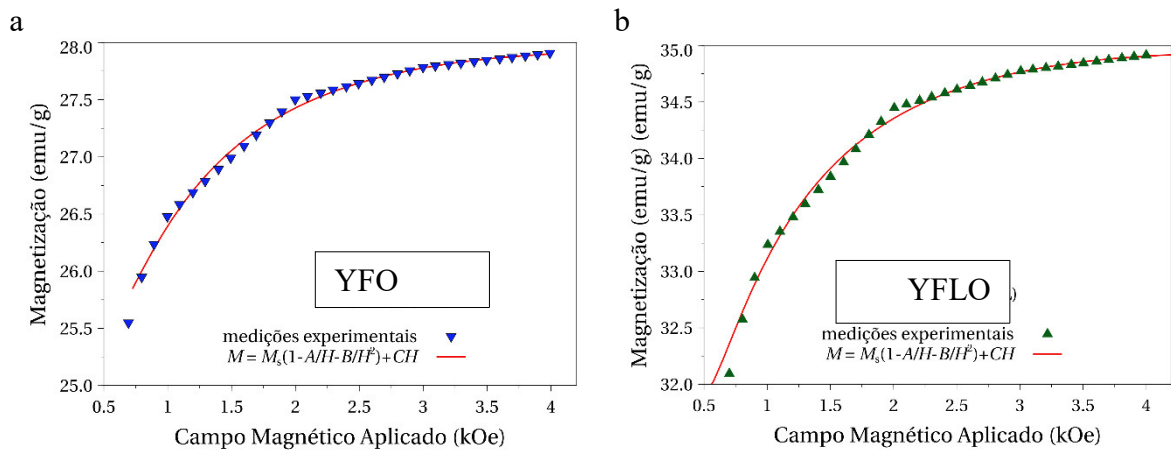
Amostra YFO para amostra YFLO.

**Figura 25** - Laços de histerese ampliados das amostras YFO e YFLO.



Fonte: Alves, *et al.*, 2023.

**Figura 26** – Curva de ajuste de magnetização das amostras, a) YFO e b) YFLO



Fonte: Alves, *et al.*, 2023.

Semelhante à coercividade, a magnetização de saturação ( $M_s$ ) é uma propriedade importante do ponto de vista científico e tecnológico. Para cada amostra,  $M_s$  foi determinado ajustando os dados experimentais de magnetização usando a lei de aproximação à saturação (CULLITY e GRAHAM, 2009; PEÑA-GARCIA, GUERRA, *et al.*, 2019; DEVI e SOIBAM, 2019):  $M = M_s[1 - A/H - B/H^2] + CH$ . O parâmetro  $B$ , associado à anisotropia do material, é definido como:  $8K_1^2/105\mu_0^2M_s^2$ , onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do espaço livre e  $K_1$  representa a

constante de anisotropia cúbica (DEVI e SOIBAM, 2019; ZHANG, ZENG e LIU, 2010).

**Tabela 12** - Propriedades magnéticas à temperatura ambiente obtidas a partir dos dados experimentais de magnetização (magnetização remanescente ( $M_r$ ) e campo coercitivo ( $H_c$ )), e outras propriedades magnéticas (magnetização de saturação ( $M_s$ ) e constante de anisotropia cúbica ( $K_1$ )), parâmetros de ajuste (A, B, C) e parâmetros de ajuste estatístico ( $R^2$  e  $\chi^2$ ), obtidos a partir do ajuste dos dados de magnetização utilizando a lei de aproximação à saturação:  $M = M_s[1-A/H-B/H^2]+CH$ , na faixa de  $700 \text{ Oe} \leq H \leq 4000 \text{ Oe}$ , para composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ .

Parâmetros	YFO	YFLO
$M_s$ (emu/g)	28,969±0,009	36,136±0,014
$M_r$ (emu/g)	6,574	7,726
$H_c$ (Oe)	38,660	38,852
$K_1$ (erg/cm <sup>3</sup> )	-2036±15	-2225±26
$M_{IH}/M_s$	0,883	0,888
A (kOe)	0,1027±0,0005	0,0834±0,0006
B (kOe) <sup>2</sup>	-0,0167±0,0002	-0,0128±0,0003
C (emu/g·kOe)	-0,086±0,002	-0,100±0,002
$R^2$	0,9999	0,9999
$\chi^2$	0,0510	0,0777

Fonte: Autor, 2023.

Para o procedimento de ajuste, é adequado selecionar um intervalo de dados experimentais (próximo à saturação), onde a rotação dos domínios magnéticos seja o mecanismo predominante do processo de magnetização (CULLITY e GRAHAM, 2009). Neste caso, a faixa selecionada de campo magnético aplicado foi  $700 \text{ Oe} \leq H \leq 4000 \text{ Oe}$ . Observe que, de acordo com a relação  $M_{IH}/M_s$  (Tabela 12), a magnetização,  $M_{IH}$ , corresponde ao menor campo magnético aplicado no intervalo ajustado, representando em média 89% da saturação. Portanto, é razoável inferir que a rotação dos domínios poderia estar ocorrendo como o principal mecanismo nesta parte do processo de magnetização. Além disso, a Tabela 12 lista os valores dos parâmetros estatísticos ( $R^2$  e  $\chi^2$ ) do procedimento de ajuste, o que atesta a qualidade do ajuste.

Os valores de  $M_s$  obtidos foram: 28,969 e 36,136 emu/g para as amostras YFO e



YFLO, respectivamente, correspondendo a um incremento significativo de 24,8% quando os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  são substituídos por cátions  $\text{La}^{3+}$  na rede cristalina YIG (Tabela 12). O comportamento ferrimagnético no composto YIG é estabelecido pelo mecanismo de interações de troca indireta (também conhecido como superinterações de troca) entre os íons magnéticos (NÉEL, 1948; ANDERSON, 1950; ANDERSON, 1959; GUERRA, LEAL, et al., 2023). Especificamente, na estrutura cristalina YIG, essas interações de supertroca entre íons  $\text{Fe}^{3+}$  (ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos) através de íons  $\text{O}^{2-}$  (GELLER e GILLES, 1957; GUERRA, LEAL, et al., 2023; FERNÁNDEZ, ARAUJO, et al., 2023) estão diretamente relacionadas com o momento magnético líquido de  $5\mu_B$  por fórmula unitária YIG em 0 K. Neste caso, o momento magnético líquido vem da diferença  $5\mu_B 3\text{Fe}^{3+}_d - 5\mu_B 2\text{Fe}^{3+}_a$  (GILLES e GELLER, 1958), onde  $3\text{Fe}^{3+}_d$  e  $2\text{Fe}^{3+}_a$  correspondem ao número de cátions  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. O sinal negativo expressa a direção oposta entre os momentos magnéticos octaédricos e tetraédricos, resultantes das interações de supertroca antiferromagnética. Neste contexto, o aumento de  $M_s$  para a amostra YFLO pode ser entendido considerando que os cátions  $\text{La}^{3+}$  preferem ocupar os sítios octaédricos do YIG. A substituição parcial dos cátions magnéticos  $\text{Fe}^{3+}$  no sítio a tende a aumentar o momento magnético líquido, pois há uma redução da contribuição negativa do sítio. Isto indica que a substituição parcial do metal de transição  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de terras raras  $\text{La}^{3+}$  é um método eficaz para alcançar um aumento significativo na magnetização de saturação. Por outro lado, os valores da relação  $M_r/M_s$  foram: 0,227 e 0,214 para as amostras YFO e YFLO, respectivamente, sendo ambos valores próximos. Os valores da razão  $M_r/M_s$  podem ser considerados um parâmetro quantitativo para caracterizar a estrutura de domínio dos materiais magnéticos. Como as relações  $M_r/M_s$  são próximas, as amostras têm uma estrutura de domínio semelhante. Assim, um aumento de  $M_s$  leva a um aumento de remanência, especificamente de 17,5%.

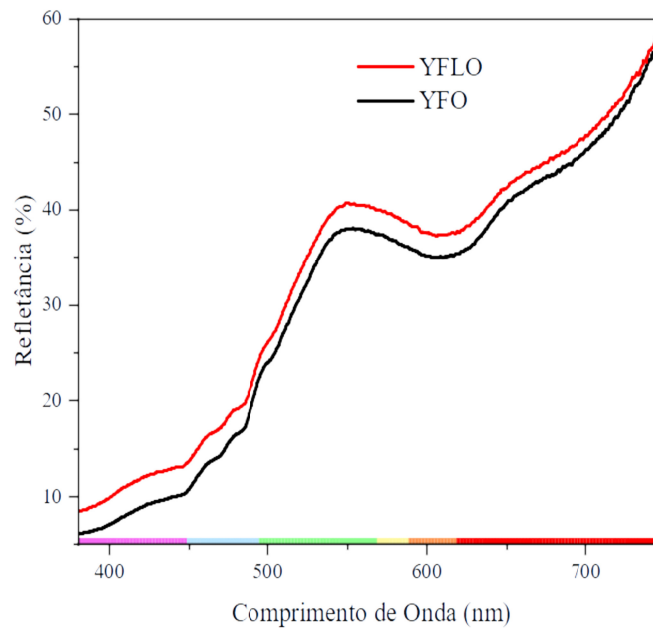
Finalmente, para o composto  $\text{Y}_3\text{Fe}_{5-x}\text{La}_x\text{O}_{12}$ , foram calculados os valores da constante de anisotropia magnetocristalina cúbica ( $K_1$ ) (Tabela 12). Observe que o valor absoluto estimado para a amostra YIG dopada com La (YFLO,  $2.225 \text{ ergs/cm}^3$ ) é maior, se comparado à amostra YIG pura (YFO,  $2.036 \text{ ergs/cm}^3$ ). Ou seja, a inserção de cátions  $\text{La}^{3+}$  (0,03 por fórmula unitária) nos sítios  $\text{Fe}^{3+}$  (preferencialmente nos sítios octaédricos) induz um aumento da constante de anisotropia cúbica (em termos de valores absolutos) de aproximadamente 9,3%. Os valores estimados estão na mesma ordem de grandeza relatada por outros autores (GUERRA, GOMES, et al., 2016; GUERRA, PEÑA-GARCIA e PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018). Os sinais negativos de  $K_1$  sugerem que as amostras YFO e YFLO, com estrutura

cristalina cúbica (como demonstrado a partir de DRX e Raman), possuem fácil magnetização orientada na direção  $\langle 111 \rangle$ , com energia de anisotropia mínima quando o vetor  $M_s$  está nessa direção (CULLITY e GRAHAM, 2009). Portanto, pode-se inferir que o maior valor de  $|K_1|$  para a amostra YFLO indica que, para esta amostra, o trabalho realizado pelo campo magnético aplicado ( $H$ ) contra a força de anisotropia para girar o vetor  $M_s$  da direção  $\langle 111 \rangle$  para  $H$ , é maior que o correspondente para a amostra YFO.

#### 4.5 Propriedades óticas do composto $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .

Para caracterizar as propriedades óticas da YIG foi utilizado a técnica de refletância difusa a temperatura ambiente, visando investigar os efeitos óticos do cátion  $La^{3+}$  no composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$  ( $x = 0,0$  e  $0,03$ ). Segundo Sharma (2018) as medições de reflectância difusa (ensaio envolvendo pó), permitem estimar os valores de *gap* energia de diversos semicondutores, este parâmetro é um dos fatores que influencia na eficiência dos projetos de dispositivos fotovoltaicos, além disso a técnica de espectroscopia ultravioleta-visível (UV-vis) pode ser usada para investigar se um material possui absorção na faixa do visível, e em caso afirmativo o mesmo é um candidato para construir fotocatalisadores para fotodegradação. Analisando o espectro na faixa de luz visível (ver Figura 27) constata-se que em toda a faixa deste espectro, a amostra dopada com Lantânio apresenta uma reflectância maior que o YIG puro, e se manifesta de forma mais acentuada, com uma diferença de até 3%, nos comprimentos de onda da cor violeta e no final franja do verde. A reflectância vai aumentando gradativamente em quase toda faixa do visível conforme já mencionado por Fernández, *et al* (2023) e Gonçalves, *et al.* (2022). E mais, apresenta uma intensidade mais acentuada a partir dos comprimentos de onda acima de 532 nm, com sua intensidade acima de 32%, o que justifica a coloração verde-amarelada das amostras da YIG e seu dopante, atingindo patamares próximo de 60% na faixa do vermelho. A luminescência é um fenômeno em que um material tem a capacidade de absorver energia em um determinado momento e em outro instante reemitem em forma de luz visível (CALLISTER, 2020). Segundo Sharma (2018) alguns elementos do grupo terras raras apresentam propriedades de luminescência, no entanto os íons  $Y^{3+}$  ( $4d^0$ ) e  $La^{3+}$  ( $4f^0$ ) não exibem luminescência porque não contêm elétrons opticamente ativos, o que sugere que não há ocorrência de luminescência na granada de ferro ítrio e na amostra dopada com lantânio.

**Figura 27** - Espectroscopia UV-Vis das amostras da YIG pura e dopada



Fonte: Autor, 2023.

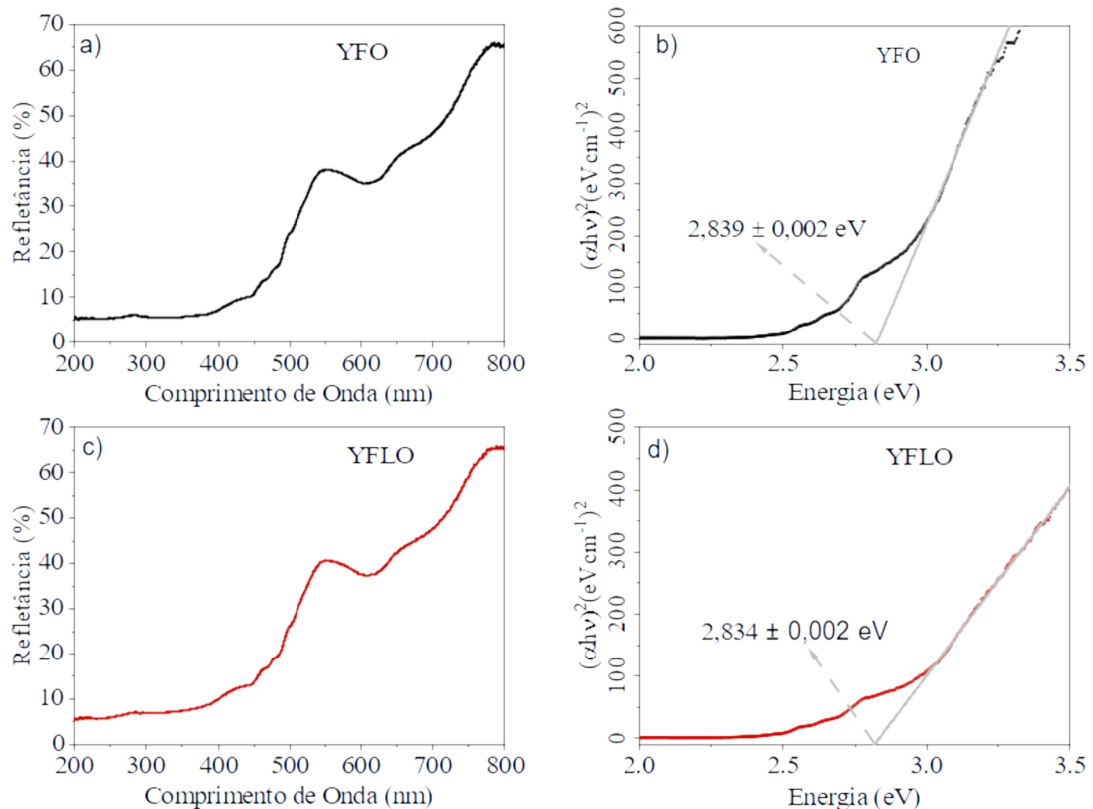
Considerando que a absorvância é inversamente proporcional à reflectância, veja na Figura 28a e c, na região UV (200 - 400 nm), percebe-se uma magnitude elevada para absorvância, nas amostras de YFO e YFLO, respectivamente, este comportamento pode ser justificado pela presença dos cátions de  $Y^{3+}$  e  $La^{3+}$  na granada de ferro ítrio, pois segundo Varela, *et al.*(2021), Zou, *et al.* (2017) e Martin, *et al.* (2025) os cátions de terras raras apresentam uma absorvância máxima na faixa de 220-450 nm. E para comprimento de ondas superiores a do infravermelho a reflectância é superior a 60%, constatado também por Fernández, *et al* (2023) e Gonçalves, *et al.* (2022).

Com os dados coletados na espectroscopia UV-Vis e com a técnica de Kubelka-Munk (LANDI, ROCHA SEGUNDO, et al., 2022) obtêm-se a largura da banda de energia proibida, que está compreendida entre a banda de valência e condução. Na Figura 28a e c temos o gráfico da Espectroscopia UV-Vis das amostras pura e dopada, respectivamente. E na a Figura 28b e d temos a aplicação da técnica de Kubelka-Munk para extrair a largura da banda proibida da amostra YFO e YFLO, sendo encontrados os seguintes resultados, 2,839(2) eV e . 2,834(2) eV, respectivamente. Observe que houve um redução de 0,2% na largura da banda proibida da amostra YFLO em relação a YFO, fato que pode ser justificado pela leve redução

da reflectância na região do infravermelho próximo que causo um estreitamento na largura de banda proibida, conforme Agami, Faramawy (2020) e Kefeni, *et al.* (2017).

**Figura 28** - Análise ótica do composto  $Y_3Fe_{5-x}La_xO_{12}$ .

a) e b) Espectroscopia UV-Vis e função Kubelka-Munk para amostra YFO, respectivamente; c) e d) Espectroscopia UV-Vis e função Kubelka-Munk para amostra YFLO, respectivamente.



Fonte: Autor, 2023

De acordo com Tan, *et al.* (2019) o processo de absorção da YIG é direto, e portanto, há a formação de dois elementos, sendo eles um elétron e um buraco, conforme Kittel (2018). Foi demonstrado por Callister (2020) que a faixa de energia absorvida da luz visível pelos materiais, nos processos de transições eletrônicas da banda de valência para a banda de condução, varia de 1,8 à 3,1 eV, como consequência, materiais com a largura de banda de energia dentro desta faixa são coloridos. Como a amostra de YFLO tem uma largura de banda proibida ( $E_g$ ) menor que a de YFO e seu valor é de 2,834(2) eV, em tese poderia ser usado na construção de placas solares, de acordo com Sutherland (2020) a eficiência máxima deste painel solar seria de 7% e portanto, não seria tão eficiente quanto as placas de silício que tem uma largura de banda proibida de 1,12 eV, conforme Zhang, *et al.* (2023).

## 5 CONCLUSSÕES

Em resumo, foi demonstrado que é possível substituir parcialmente os cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. A análise dos padrões de DRX utilizando o método de refinamento de Rietveld revelou que as posições octaédricas são os sítios preferenciais de ocupação para os cátions  $\text{La}^{3+}$ . A constante de rede, o tamanho do cristalito, a microdeformação, a sítio ocupação, os ângulos de ligação e as variações de distância são fortemente determinados pela diferença entre os raios iônicos do cátion dopante ( $\text{La}^{3+}$  (1,032 Å)) e o cátion hospedeiro ( $\text{Fe}^{3+}$  (0,645 Å)). A espectroscopia Raman confirmou a formação monofásica do YIG e mudanças para números de onda mais baixos para os modos associados aos sítios octaédricos e tetraédricos. A forma aglomerada das estruturas semelhantes a corais foi confirmada por MEV e MET, enquanto o a partir do espectro de EED foi identificado o elemento La no composto dopado. Finalmente, foi observado que a inserção de cátions de  $\text{La}^{3+}$  provoca incrementos significativos na magnetização de saturação, magnetização remanente e anisotropia magnetocristalina no composto YIG. Em relação as propriedades óticas, a inserção do cátion  $\text{La}^{3+}$  causou uma redução de até 3% na reflectância na faixa visível da luz, e uma redução de 0,2% na largura da banda proibida da amostra. Embora o uso deste material em placas solares não seja recomendado o YIG pode ser empregado no uso em antenas e em aplicações de spintrônica.

## 6 PERSPECTIVAS

Apesar dos avanços conseguidos neta investigação, muitas pesquisas devem ser desenvolvidas para quantificar mais efetivamente os efeitos da substituição de cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{La}^{3+}$ . Neste sentido temos as seguintes perspectivas futuras.

- Investigar o efeito da inclusão de novas concentrações de cátions de La sobre a estrutura e propriedades magnéticas e óticas do YIG.
- Elucidar através da técnica espectroscopia de fotoelétrons de raios X, os estados de oxidação dos cátions que compõem o novo sistema.
- Investigar a partir de medições de espectroscopia Mössbauer os sítios de ocupação dos cátions e desta forma corroborar os resultados obtidos a partir do refinamento de Rietveld.
- Relacionar as propriedades investigadas com possíveis aplicações do novo composto obtido.

## REFERÊNCIAS

- ABOUK, Y.; BAHARI, A.; GHOLIPUR, R. Synthesis and characterization of Cu/YIG nanoparticles- Terahertz material. **Optical Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 142. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346723005645>. Acesso em: 09 nov. 2023.
- AGAMI, W. R.; FARAMAWY, A. M. Influence of Gd<sup>3+</sup> substitution and preparation technique on the optical and dielectric properties of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> garnet synthesized by standard ceramic and coprecipitation methods. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. [S. l.]: Springer Nature, 2020, v. 31, p. 11654-11664. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03717-9>. Acesso em: 09 nov. 2023.
- ALVES, C. et al. Influence of Fe<sup>3+</sup> by La<sup>3+</sup> cations substitution on the crystallography and magnetic properties of yttrium iron garnet compound. **Ceramics International**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 49, p. 27567-27576. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884223016036>. Acesso em: 02 nov. 2023.
- AMERICAN CHEMICAL SOCIETY. **CAS Common Chemistry**. Columbus, Ohio: American Chemical Society, 2023. Disponível em: [https://commonchemistry.cas.org/detail?cas\\_rn=12063-56-8&search=12063-56-8](https://commonchemistry.cas.org/detail?cas_rn=12063-56-8&search=12063-56-8). Acesso em: 02 nov. 2023.
- ANDERSON, P. W. Antiferromagnetism. Theory of Superexchange Interaction. **Physical Review**. 2. ed. [S. l.]: American Physical Society, 1950, v. 79, p. 350-356. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.79.350>. Acesso em: 02 nov.2023.
- ANDERSON, P. W. New Approach to the Theory of Superexchange Interactions. **Physical Review**. 1. ed. [S. l.]: American Physical Society, 1959, v. 115, p. 2-13. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.115.2>. Acesso em: 02 nov.2023.
- ATKINS, P. **Atkins' PHYSICAL CHEMISTRY**. 11. ed. New York: Oxford University, 2018.
- BAN, J. et al. Synergistic Effects of Phase Transition and Electron-Spin Regulation on the Electrocatalysis Performance of Ternary Nitride. **Advanced Functional Materials**. 25. ed. [S. l.]: Wiley, 2023, v. 33. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adfm.202300623>. Acesso em: 02 nov.2023.
- BARCELOS, N. J. **Mecânica Newtoniana, Lagrangiana e hamiltonian**. 2. ed. São Paulo: Livraria da Física, 2013.
- BHARGAVI, M. et al. Effect of vacuum heat treatment on structural, optical, and magneto-electric properties in Bi-doped Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 575. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885323003189>. Acesso em: 02 nov.2023.
- BOKOV, D. et al. Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application. **Advances in**

**Materials Science and Engineering.** [S. l.]: Hindawi, 2021, v. 2021, p. 1-21. Disponível em: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2021/5102014/>. Acesso em: 02 nov.2023.

BORHAN et al. **Ferrite Nanostructured Magnetic Materials.** [S.l.]: Woodhead , 2023, p. 103-119. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128237175000474>. Acesso em: 02 nov.2023.

BROWN, I. D. Chemical and steric constraints in inorganic solids. **Acta Crystallographica Section B: Structural Science.** [S. l.]: Acta Crystallographica, 1992, v. 48, p. 553-572. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?bu0283>. Acesso em: 02 nov.2023.

BROWN, T. L. et al. **CHEMISTRY: THE CENTRAL SCIENCE.** 14. ed. New York : Pearson, 2017.

CALAND, J. P. 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.** [S. l.]: Elsevier, 2020, v. 849. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820330218>. Acesso em: 02 nov.2023.

CALLISTER, J. W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** Hoboken: Wiley, 2020.

CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. **Transmission Electron Microscopy: Diffraction, Imaging, and Spectrometry.** 1. ed. [S. l.]: Springer, 2016.

CAS Number Index, [S. l.]: ChemSrc, 2023. Disponível em: <https://www.chemsrc.com/en/casindex/>. Acesso em: 26 set. 2023.

CASTRO-LOPES, S. et al. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences.** [S. l.]: Elsevier, 2020, v. 109. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255820313108>. Acesso em: 02 nov.2023.

CHENG, X. et al. “Mechanical–electrochemical” coupling structure and the application as a three-dimensional current collector for lithium metal anode. **Applied Surface Science.** [S. l.]: Elsevier, 2021, v. 563. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433221013234>. Acesso em: 26 set. 2023.

COSTA-SILVA, M. et al. Photocatalytic, structural and optical properties of Ce-Ni co-doped ZnO nanodisks-like self-assembled structures. **Materials Chemistry and Physics.**[S. l.]: Elsevier, 2022, v. 292. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0254058422011208>. Acesso em: 26 set. 2023.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to Magnetic Materials.** [S. l.]: EE Press, 2009.



CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. London: Pearson, 2014.

DEVI, E. C.; SOIBAM, I. Magnetic properties and law of approach to saturation in Mn-Ni mixed nanoferrites. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2019, v. 772, p. 920-924. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818334005>. Acesso em: 26 set. 2023.

DEWI, S. H. et al. Effect of La<sup>3+</sup> substitution on structural, microstructure, magnetic properties, and microwave absorbing ability of yttrium iron garnet. **Journal of Rare Earths**. 4. ed. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 41, p. 578-587. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S100207212200059X>. Acesso em: 26 set. 2023.

DINNEBIER, R. E.; LEINEWEBER, A.; EVANS, J. S. O. **Rietveld Refinement, Practical Powder Diffraction Pattern Analysis using**. [S. l.]: De Gruyter, 2019.

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**. [S. l.]: Elsevier, 2023. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1002072123000765?via%3Dihub>. Acesso em: 14 nov. 2023.

FRANCO, V.; DODRILL, B. **Magnetic Measurement Techniques for Materials Characterization**. [S. l.]: Springer Cham, 2012.

GELLER, S.; GILLES, M. A. Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth iron garnets. **Acta Crystallographica**. 3. ed. [S. l.]: Wiley, 1957, v. 10, p. 239-239. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1107/S0365110X57000729>. Acesso em: 14 nov. 2023.

GELLER, S.; GILLES, M. A. The Crystal Structure and Ferrimagnetism of Yttrium-Iron Garnet, Y<sub>3</sub>Fe<sub>2</sub>(FeO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 1957, v. 3, p. 30-36.

GILLES, M. A.; GELLER, S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet, 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·xM<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·(5-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Physical Review**. 1. ed. [S. l.]: American Physical Society, 1958, v. 110, p. 73-78.

GONÇALVES, M. et al. Investigation of structural, optical and magnetic properties of Y<sub>3-x</sub>Ce<sub>x</sub>Fe<sub>5-y</sub>EryO<sub>12</sub> compound. **Physica B: Condensed Matter**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 644. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145262200521X>. Acesso em: 14 nov. 2023.

GRIFFITHS, D. J. **INTRODUCTION TO Quantum Mechanics**. New York: Cambridge University Press, 2018.

GROTZINGER, J. **Understanding Earth**. 8. ed. New York: W. H. Freeman, 2019.

GUERRA, Y. et al. Micromagnetic Simulation in Hexagonal Arrays of Nanosized Hollow

Nickel Spheres. 11. ed. [S. l.]: IEEE, 2016, v. 52, p. 1–6.

GUERRA, Y. et al. Cation distribution, Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> valence states and oxygen vacancies detection in the Y<sub>2.98</sub>Er<sub>0.02</sub>Fe<sub>5-y</sub>Cr<sub>y</sub>O<sub>12</sub> compound. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 960. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838823019102>. Acesso em: 14 nov. 2023.

GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic reversion in real nickel and cobalt nanowires and the angular dependence of coercivity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2018, v. 452, p. 17–22. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317324034>. Acesso em: 14 nov. 2023.

GUIMARÃES, A. P. **Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos**. 1. ed. Rio de Janeiro: Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, 2009.

HAGLUND, J. et al. Theory of bonding in transition-metal carbides and nitrides. **Physical Review**. [S. l.]: American Physical Society, 1993, v. 48, p. 11685-11691.

HALLIDAY, D.; RESNIK, R.; WALKER, J. **Fundamentals of Physics**. Hoboken: Wiley, 2021, v. 2.

HASAN, I. H. et al. YIG Thick Film as Substrate Overlay for Bandwidth Enhancement of Microstrip Patch Antenna. **IEEE Access**. [S. l.]: IEEE, 2018, v. 6, p. 32601-32611. Disponível em: <https://ieeexplore.ieee.org/document/8370636>. Acesso em: 25 out. 2023.

HAYASHI, H. et al. Fabrication of Bi-doped YIG optical thin film for electric current sensor by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**. [S. l.]: Elsevier, 2002, v. 197–198, p. 463-466. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0169433202003641>. Acesso em: 25 out. 2023.

JACKSON, J. D. **Classical Electrodynamics**. Hoboken: Wiley, 1998.

JANUSKEVICIUS, J. et al. Membrane-assisted synthesis of selected mixed-metal ferrite nanotubes using sol-gel derived precursors. **Solid State Sciences**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 132. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1293255822001789>. Acesso em: 25 out. 2023.

KEFENI, K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: A review. [S. l.]: Elsevier, 2017, v. 188, p. 399-422. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586617308067>. Acesso em: 09 nov 2023.

KHANRA, S. et al. Structural and magnetic studies of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5-5x</sub>Mo<sub>5x</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2014, v. 369, p. 14-22. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885314005393>. Acesso em: 25 out. 2023.

KITTEL, C. **Kittel's Introduction to Solid State Physics**. 8. ed. Hoboken: Wiley, 2018.

KLEIN, C. **Manual of Mineral Science**. 23. ed. Hoboken : Wiley, 2007.

LANDI, S. et al. Use and misuse of the Kubelka-Munk function to obtain the band gap energy from diffuse reflectance measurements. **Solid State Communications**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 341.

LARKIN, P. J. **Infrared and Raman Spectroscopy, Principles and Spectral Interpretation**. Cambridge: Elsevier, 2018.

LEAL, L. et al. Oxidation states and occupation sites of Fe and Cu ions in the  $Y_3Fe_{5-x}Cu_xO_{12}$ , ( $0.00 \leq x \leq 0.05$ ) compound synthesized via sol gel method. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 915. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838822018084>. Acesso em: 25 out. 2023.

LEAL, L. R. F. et al. Competitive effect of dopants on magnetic and structural properties in yttrium iron garnet co-doped with Er and Cr. **Ceramics International**. 11. ed. [S. l.]: Elsevier, 2020, v. 46, p. 18584-18591. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220311093>. Acesso em: 25 out. 2023.

LEE, J. D. **Concise Inorganic Chemistry**. 5. ed. [S. l.]: Wiley-Blackwell, 1999.

LI, Q. et al. Vacancy-engineered  $Gd^{3+}$ -substituted yttrium iron garnet with narrow ferrimagnetic linewidth and high Curie temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 935. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822045601>. Acesso em: 25 out. 2023.

MAKDAH, M. H. E. et al. Synthesis, characterization, and Vickers microhardness for  $(YIG)_x/(Bi,Pb)-2223$  superconducting phase. **Ceramics International**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. , 49, p. 22400-22422. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884223010180>. Acesso em: 25 out. 2023.

MARTIN, M. et al. Quantification of rare earth elements using laser-induced breakdown spectroscopy. **Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy**. EUA: Materials Science, 2015, v. 114. Disponível em: <https://www.osti.gov/biblio/1261279>. Acesso em: 09 nov. 2023.

MERCK , **Produtos químicos e bioquímicos**. [S. l.]: Merck, 2023. Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/BR/pt/products/chemistry-and-biochemicals>. Acesso em: 26 set. 2023.

MINGZHONG, W. Nonlinear Spin Waves in Magnetic Film Feedback Rings. **Solid State Physics**. [S. l.]: Elsevier, 2010, v. 62, p. 163-224.

MOMMA, K.; IZUMI, F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric

and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**. [S. l.]: Wiley, 2011, v. 44, p. 1272-1276. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1107/S0021889811038970>. Acesso em: 24 out. 2013.

NÉEL, L. Propriétés magnétiques des ferrites; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme. **Annales de Physique**. [S. l.]: EDP Sciences, 1948, v. 12, p. 137-198. Disponível em: <https://www.annphys.org/articles/anphys/abs/1948/03/anphys19481203p137/anphys19481203p137.html>. Acesso em: 24 out. 2013.

NIMBORE, S. R. et al. Magnetic and electrical properties of lanthanum substituted yttrium iron garnets. **Journal of Materials Science**. [S. l.]: Springer, 2006, v. 41, p. 6460-6464. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-006-0365-4>. Acesso em: 25 out. 2023.

NORKUS, M. et al. Investigation of substitution effects of the first four lanthanides (La, Ce, Pr and Nd) in yttrium iron garnet. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 903. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822003693>. Acesso em: 25 out. 2023.

NOUREDDINE, S. et al. Effect of gadolinium and manganese on the physical properties of yttrium iron garnet. **Physica B: Condensed Matter**. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 668. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452623005677>. Acesso em: 25 out. 2023.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2. ed. New York: Springer, 2009.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. **Ceramics International**. [S. l.]: Elsevier, 2018, v. 44, p. 11314-11319. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884218307466>. Acesso em: 25 out. 2023.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. **Optical Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2019, v. 98. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306470>. Acesso em: 25 out. 2023.

PEÑA-GARCIA, R. et al. Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet nanopowders. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2019, v. 492. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885318328610>. Acesso em: 25 out. 2023.

PORMEHR, A. et al. On the structural and magnetic properties of  $Sb_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  nanostructures synthesized by bottom-up and top-down methods. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 920. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838822022253>. Acesso em: 25 out. 2023.

RAAD, N. A. et al. Magnetic performance and structural evaluation of La, Ce, Bi-substituted yttrium iron garnets. **Ceramics International**. [S. l.]: Elsevier, 2020, v. 46, p. 21551-21559. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220315728>. Acesso em: 25 out. 2023.

RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure. **Acta Crystallographica**. 1. ed. [S. l.]: Wiley, 1967, v. 22, p. 151-152.

ROCHA, M. et al. Synthesis of Fe-Pr co-doped ZnO nanoparticles: Structural, optical and antibacterial Properties. **Ceramics International**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 2023, v. 49, p. 2282-2295. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884222033752>. Acesso em: 25 out. 2023.

RODIC, D. et al. True magnetic structure of the ferrimagnetic garnet  $Y_3Fe_5O_{12}$  and magnetic moments of iron ions. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 1999, v. 191, p. 137-145.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. **Physica B: Condensed Matter**. 2. ed. [S. l.]: Elsevier, 1993, v. 192, p. 55-69. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921452693901081>. Acesso em: 25 out. 2023.

ROYAL SOCIETY OF CHEMISTRY. Periodic Table. **Periodic Table – Royal Society of Chemistry**. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2023. Disponível em: <https://www.rsc.org/periodic-table>. Acesso em: 17 out. 2023.

SAKTHIPANDI, K. et al. Investigation of magnetic phase transitions in  $Ni_{0.5}Cu_{0.25}Zn_{0.25}Fe_2-La O_4$  nanoferrites using magnetic and in-situ ultrasonic measurements. **Physica B: Condensed Matter**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 645.

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica Section A**. [S. l.]: Wiley, 1976, v. 32, p. 751-767. Disponível em: <https://scripts.iucr.org/cgi-bin/paper?a12967>. Acesso em: 17 out. 2023.

SHARMA, S. K. **Handbook of Materials Characterization**. Cham: Springer, 2018. ISBN 978-3-319-92955-2.

SUTHERLAND, B. R. Solar Materials Find Their Band Gap. **Joule**. [S. l.]: Elsevier, 2020, v. 4, p. 984-985. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2542435120301847>. Acesso em: 11 nov. 2023.

TAN, S. et al. Density functional theory study of aluminium and chromium doped Yttrium ion garnet. **Materials Research Express**. [S. l.]: IOP, 2019, v. 6. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aaf5aa>. Acesso em: 11 nov. 2023.

TRUKHANOV, S. V. et al. Crystal structure phase separation in anion-deficient

La<sub>0.70</sub>Sr<sub>0.30</sub>MnO<sub>3</sub> –  $\delta$  manganite system. **Journal of Surface Investigation**. [S. l.]: Springer, 2007, v. 1, p. 705–710.

VARELA, C. F. et al. Optical and structural properties of the Fe<sup>3+</sup>-doped Lu<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup> garnet phosphor. **RSC Advances**. 20. ed. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2021, v. 11, p. 11804-11812. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra01345a>. Acesso em: 09 nov. 2023.

WEINER, J.; NUNES, F. **Light-Matter Interaction**. 2. ed. New York: Oxford University Press, 2017.

WOOD, I. G. et al. Thermoelastic properties of magnesiowüstite, (Mg<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)O: determination of the Anderson–Grüneisen parameter by time-of-flight neutron powder diffraction at simultaneous high pressures and temperatures. **Journal of Applied Crystallography**. 5. ed. [S. l.]: Wiley, 2008, v. 41, p. 886-896.

WU, D. et al. Investigation of the structural and magnetic properties of Y<sub>2.8</sub>Ca<sub>0.2</sub>Fe<sub>5-x</sub>Al<sub>y</sub>MzO<sub>12</sub> (M = Mn and Cr, x = y + z). **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. [S. l.]: Elsevier, 2022, v. 556. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885322002396>. Acesso em: 11 nov. 2023.

WU, H. et al. Magnetic and magnetodielectric properties of Y<sub>3-x</sub>La<sub>x</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> ceramics. **Journal of Applied Physics**. 14. ed. [S. l.]: AIP, 2015, v. 117. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article-abstract/117/14/144101/138657/Magnetic-and-magnetodielectric-properties-of-Y3?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 11 nov. 2023.

WU, H. et al. Effect of Ca dopant on magnetic and magnetodielectric properties of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.]: Elsevier, 2021, v. 861. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838820343607>. Acesso em: 11 nov. 2023.

WYCKOFF, R. W. G. **THE STRUCTURE OF CRYSTALS**. 2. ed. NEW YORK: American Chemical Society Monograph Series, 1935, v. 2.

ZHANG, H. et al. Recent Advances on Small Band Gap Semiconductor Materials ( $\leq 2.1$  eV) for Solar Water Splitting. **Catalysts**. 4. ed. [S. l.]: MDPI, 2023, v. 13. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4344/13/4/728>. Acesso em: 03 nov. 2023.

ZHANG, H.; ZENG, D.; LIU, Z. The law of approach to saturation in ferromagnets originating from the magnetocrystalline anisotropy. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**. 16. ed. [S. l.]: Elsevier, 2010, v. 322, p. 2375-2380.

ZHOU, Y. et al. A broad-band orange-yellow-emitting Lu<sub>2</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>12</sub>: Ce<sup>3+</sup> phosphor for application in warm white light-emitting diodes. **RSC Advances**. 74. ed. [S. l.]: Royal Society of Chemistry, 2017, v. 7, p. 46713-46720. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra08760h>. Acesso em: 09 nov. 2023.

ZHOU, W.; WANG, Z. L. **Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications**. [S. l.]: Springer, 2010.