



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

MIRELLY GONÇALVES FERREIRA

Distribuição de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  na estrutura cristalina do composto  $Y_3Fe_5O_{12}$  e  
seu efeito sobre as propriedades estruturais, óticas e magnéticas

Cabo de Santo Agostinho - PE

2023

MIRELLY GONÇALVES FERREIRA

Distribuição de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  na estrutura cristalina do composto  $Y_3Fe_5O_{12}$  e seu efeito sobre as propriedades estruturais, óticas e magnéticas

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

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)

---

M674Ferr  
eirad      Ferreira, Mirelly  
Distribuição de cátions de Ce<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> na estrutura cristalina do composto Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> e seu efeito sobre as propriedades estruturais, óticas e magnéticas / Mirelly Ferreira. - 2023.  
90 f. : il.

Orientador: Ramon Raudel Pena Garcia.  
Inclui referências.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Cabo de Santo Agostinho, 2023.

1. YIG. 2. nanopartículas. 3. gap óptico. 4. modelo fenomenológico. 5. propriedades magnéticas. I. Garcia, Ramon Raudel Pena, orient. II. Título

CDD 621

---

MIRELLY GONÇALVES FERREIRA

Distribuição de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  na estrutura cristalina do composto  $Y_3Fe_5O_{12}$  e seu efeito sobre as propriedades estruturais, óticas e magnéticas

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: 27/02/2023

Banca examinadora

---

Orientador

---

Examinador externo

---

Examinador interno

## **DEDICATÓRIA**

Dedico à minha mãe Milian Maria Gonçalves

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Jeová pelo caminho percorrido.

A minha família pela compreensão e força nesta jornada curta, mas cansativa.

Ao Prof. Dr. Ramón Raudel Peña Garcia, com quem muito aprendi e cresci como pesquisadora, pela orientação, pela grande paciência com as minhas dificuldades e pela amizade.

A todos que de alguma forma, diretamente e indiretamente me ajudaram para a realização deste trabalho de mestrado.

*Não tenha medo, pois estou com você.*

*Não fique ansioso, pois eu sou o seu Deus.*

*Vou fortalecê-lo, sim, vou ajudá-lo.*

*Vou segurá-lo firmemente com a minha mão direita de justiça.*

***(Isaías 41:10)***

## RESUMO

Neste trabalho, estudamos o efeito da distribuição de cátions sobre as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizado pelo método sol gel. A caracterização estrutural por difração de raios X (DRX) confirmou a formação monofásica da Granada de Ferro Ítrio (YIG) para todas as amostras, pertencente à estrutura cristalina centrossimétrica cúbica  $Ia3d-O_h^{10}$ . A constante de rede ( $a$ ), deformação de rede ( $\varepsilon$ ) e densidade de discordância ( $\delta$ ) aumentaram, enquanto o tamanho médio do cristalito ( $D$ ) diminuiu à medida que os cátions de  $Er^{3+}$  substituem os cátions de  $Fe^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. A análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) mostrou desvio para o vermelho para os modos de estiramento Fe-O à medida que o teor de dopante aumenta. A investigação dos espectros Raman corroborou a formação monofásica da estrutura do YIG e as mudanças nos modos vibracionais confirmaram a inclusão dos cátions de terras raras  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  nos sítios ocupados pelos cátions  $Y^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ , respectivamente. Nanopartículas semelhantes a corais foram confirmadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET), enquanto a existência dos elementos Y, Fe, O, Ce e Er foi verificada por análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). O gap de energia óptico ( $E_g$ ) diminuiu, enquanto a energia de Urbach ( $E_u$ ) incrementou à medida que a concentração de cátions de  $Er^{3+}$  varia entre  $0,00 \leq y \leq 0,06$ ; o que está relacionado à contribuição dos dopantes para a formação de defeitos intrínsecos na rede hospedeira. Usando um modelo fenomenológico, foi demonstrado que, a maior probabilidade de ocupação dos cátions  $Er^{3+}$  corresponde aos sítios octaédricos ocupados por cátions de  $Fe^{3+}$ . Para o composto  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq 0,06$ ), a magnetização de saturação teórica ( $M_S$ ) foi calculada a partir da distribuição de cátions obtida pelo modelo fenomenológico, resultando em um leve aumento à medida que a concentração de cátions de  $Er^{3+}$  aumentou. O resultado está de acordo com o comportamento de  $M_S$  observado a partir das medidas magnéticas experimentais, embora para  $y = 0,006$  tenha sido detectado uma discrepância, que pode ser atribuído à quebra do arranjo colinear dos momentos magnéticos devido a altas distorções da rede. Este trabalho contribuiu para entender o efeito da distribuição de dopantes sobre propriedades estruturais, ópticas e magnéticas do YIG, um material com altas aplicações em gravação magnética e dispositivos de micro-ondas.

**Palavras-chave:** YIG; nanopartículas; gap óptico; modelo fenomenológico; propriedades magnéticas.



## ABSTRACT

Herein, we have studied the structural, optical, and magnetic properties of  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.02$ ), ( $0.00 \leq y \leq 0.06$ ) compound synthesized via sol gel process. Structural characterization by X-ray diffraction (XRD) confirmed the YIG single phase formation, belong to the  $Ia\bar{3}d-O_h^{10}$  cubic centrosymmetric crystal structure. The lattice constant, lattice strain, dislocation density and average crystallite size variations were calculated and discussed in terms of the rare earth's dopant concentrations. Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) analysis showed redshift for the Fe–O stretching modes as the dopant content increase, testifying the crystal lattice expansion. Raman spectra inspection corroborated the YIG single phase formation and shifts in the vibrational modes confirmed the  $Ce^{3+}$  and  $Er^{3+}$  rare earths inclusion in the sites occupied by  $Y^{3+}$  and  $Fe^{3+}$  cations, respectively. The coral-like of YIG nanoparticles were confirmed by scanning (SEM) and transmission (TEM) microscopies, whereas the existence of the elements Y, Fe, O, Ce and Er, were verified by Energy Dispersive Spectroscopy analysis (EDS). The optical band gap ( $E_g$ ) decreases, while Urbach energy ( $E_u$ ) increases varying the Er content. The result confirms the effect of  $Ce^{3+}$  and  $Er^{3+}$  addition on the optical properties of YIG, contributing to localized oxygen vacancy defects formation. Using a phenomenological model, it was shown that, the highest probability of  $Er^{3+}$  cations occupation corresponds to octahedral sites. For the  $Y_{2.98}Ce_{0.02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0.00 \leq y \leq 0.06$ ) compound, the theoretical saturation magnetization ( $M_s$ ) was calculated from the cation distribution obtained by the phenomenological model, resulting a slight increase with the Er content. The result agrees with the experimental  $M_s$  measurements, although for  $y = 0.06$  a discrepancy was detected, which can be attributed to the breaking of collinear array of magnetic moments due to high lattice distortions.

**Keywords:** YIG; nanoparticles; optical gap; phenomenological model; Magnetic properties.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Representação da granada de ferro ítrio com seus sítios cristalográficos. ....	26
<b>Figura 2</b> – Representação esquemática do processo de dopagem nos sítios cristalográficos do YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) .....	28
<b>Figura 3</b> – Esquema representativo dos materiais magnéticos e as características de seus respectivos dipolos magnéticos .....	30
<b>Figura 4</b> – Representação de curvas de magnetização .....	32
<b>Figura 5</b> – Representação esquemática de processamento sol gel .....	39
<b>Figuras 6</b> – Representação esquemática do processo de síntese do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	41
<b>Figura 7</b> – Padrões de difração de raios-X do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	47
<b>Figura 8</b> – Tamanho do cristalito e densidade de discordâncias do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	50
<b>Figura 9</b> – Parâmetro de rede e deformação da rede do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	51
<b>Figura 10</b> – Espectros FTIR do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	52
<b>Figura 11</b> – Espectros Raman das amostras $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,02$ ) .....	55
<b>Figura 12</b> – Espectros Raman das amostras $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	56
<b>Figura 13</b> – Imagens de MEV das nanopartículas do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	58
<b>Figura 14</b> – Imagens de MET para amostras YCFE00 e YCFE26 .....	59
<b>Figura 15</b> – Espectros de EDS do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	59
<b>Figura 16</b> – Isotérmicas de adsorção-dessorção de nitrogênio do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	60
<b>Figura 17</b> – Gráfico de Tauc para determinar o gap de energia no composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	62
<b>Figura 18</b> – $\ln F(R)$ vs Energia (hv) do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	65

**Figura 19** – Gap de energia ótico e energia Urbach do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) ..... 66

**Figura 20** – Laços de histerese magnética à temperatura ambiente para o do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) ..... 68

**Figura 21** – Influência dos sítios de ocupação do dopante na magnetização de saturação do sistema  $Y_{2.98}Ce_{0.02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$ . a) Valores teóricos e experimentais de magnetização de saturação,  $M_s$ , em função do teor de cátions de  $Er^{3+}$  por fórmula unitária,  $y$  e b) Probabilidade de ocupação por sítio para os cátions de  $Er^{3+}$ ,  $S_i^{(Er^{3+})}$ , em função de teor de cátions de  $Er^{3+}$  por fórmula unitária,  $y$  .... 70

**Figura 22** – Representação dos momentos magnéticos líquidos de íons  $Fe^{3+}$  presentes dos sítios cristalográficos octaédricos e tetraédricos .....72

**Figura 23** – Magnetização de remanescente e coercividade de nanopartículas do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) ..... 73

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Principais parâmetros estruturais calculados a partir das medidas de difração de raios-X .....	49
<b>Tabela 2</b> – Parâmetros texturais obtidos a partir das curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio, para as partículas YIG não dopadas, dopadas e co-dopadas com cátions de $Ce^{3+}$ e $Er^{3+}$ .....	61
<b>Tabela 3</b> – Gap da banda óptico e valores de energia de Urbach obtidos a partir dos dados de refletância difusa para todas as amostras .....	64
<b>Tabela 4</b> – Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese para o composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Granada de Ítrio e Ferro	YIG
Magnetômetro da Amostra Vibrante	MAV
Método Brunauer-Emmett-Teller	BET
Método Barrett-Joyner-Halenda	BJH
Magnetização de Saturação	M <sub>s</sub>
Indução de Saturação	B <sub>s</sub>
Indução Intrínseca	B <sub>I</sub>
Indução Residual	B <sub>R</sub>
Coercividade	H <sub>C</sub>
Coercividade Intrínseca	H <sub>CI</sub>
Difração de Raios -X	DRX
Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier	FTIR
Microscopia Eletrônica de Varredura	MEV
Espectroscopia de Energia Dispersiva	EDS
Microscopia Eletrônica de Transmissão	MET
Reflectância Difusa	RD
União Internacional de Química Pura e Aplicada	IUPAC
Gap de energia óptico	E <sub>g</sub>
Energia de Urbach	E <sub>u</sub>
Magnetização Remanescente	M <sub>R</sub>
Potencial Hidrogeniônico	pH
Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios -X	XPS
Área Superficial Específica	S <sub>BET</sub>
Volume de Poro	V <sub>P</sub>

Diâmetro de Poro	$D_p$
Ultravioleta	UV
Função Kubelka - Munk	$F(R)$
Vacâncias de Oxigênio	$V_o$
Sítios Tetraédricos	$d$ -sítios
Sítios Octaédricos	$a$ -sítios

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ítrio	Y
Cério	Ce
Érbio	Er
Parâmetro de rede	$a$
Deformação de rede	$\varepsilon$
Densidade de discordância	$\delta$
Tamanho do cristalito	D
Ferro	Fe
Oxigênio	O
Cátions de terra rara	M
Manganês	Mn
Cobalto	Co
Níquel	Ni
Zinco	Zn
Estrôncio	Sr
Bário	Ba
Neodímio	Nd
Gadolínio	Gd
Praseodímio	Pr
Hólmio	Ho
Itérbio	Yb
Cromo	Cr
Disprósio	Dy
Samário	Sm
Lantânio	La
Torque	$\vec{\tau}$
Tesla	T

Magnetização	$\vec{M}$
Suscetibilidade	$\chi$
Remanência	$b$
Campo coercitivo	$c$
Hidrogênio	H
Carbono	C
Nitrogênio	N
Concentração de Érbio	y
Concentração de Cério	x
Centímetro	cm
Nanômetro	nm
Hertz	Hz
Quilo eletro Volts	KeV
Celsius	°C
Quilo Volts	KV
Índices de Miller	hkl
Fator de forma	K
Largura à meia altura	$\beta$
Comprimento de onda	$\lambda$
Ângulo de difração	$\theta$
Angstrom	Å
Hidroxila	OH
Coefficiente de absorção	$\alpha$
Transição eletrônica	$n$
Magnéton de Bohr	$\mu\text{B}$
Massa Molecular	$M_m$
Oersted	Oe
Energia do fóton	$h\nu$



Campo magnético	$\vec{H}$
Indução magnética	$\vec{B}$
Força magnética	$p$
Momento magnético	$m$
Distância	$l$
Energia	$\vec{E}$

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>20</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	22
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	23
<b>2</b>	<b>ESTADO DA ARTE DA GRANADA DE FERRO ÍTRIO (YIG)</b> .....	<b>25</b>
2.1	ESTRUTURA CRISTALINA DA GRANADA DE FERRO ÍTRIO .....	25
2.2	EFEITO DA DOPAGEM E CO-DOPAGEM NA GRANADA DE FERRO ÍTRIO .....	27
2.3	MAGNETISMO E SUAS GENERALIDADES .....	28
2.4	MODELO FENOMENOLÓGICO .....	34
2.5	MÉTODO SOL-GEL .....	37
<b>3</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b> .....	<b>40</b>
3.1	MATÉRIAS PRIMAS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA A SÍNTESES DO COMPOSTO $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ ) .....	40
3.1.1	Matérias Primas .....	40
3.1.2	Procedimento experimental para a sínteses do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) .....	40
3.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO USADAS NO ESTUDO DO COMPOSTO $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ ) .....	41
3.2.1	Difração de raios-X .....	41
3.2.2	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR .....	42
3.2.3	Espectroscopia Raman .....	42
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva .....	43
3.2.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	44
3.2.6	Método BET .....	44
3.2.7	Espectroscopia por reflectância difusa .....	45
3.2.8	Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) .....	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>47</b>
4.1	INVESTIGAÇÃO POR DRX DO EFEITO DA ADIÇÃO DE CÁTIOS DE $Ce^{3+}$ E $Er^{3+}$ SOBRE A ESTRUTURA CRISTALINA DO YIG .....	47

4.2	ESTUDO POR FTIR DO COMPOSTO $Y_{3-x}CE_xFE_{5-y}ER_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ ) .....	52
4.3	ANÁLISE DE ESPECTROS RAMAN A TEMPERATURA AMBIENTE DO COMPOSTO $Y_{3-x}CE_xFE_{5-y}ER_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ )	54
4.4	INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE $CE^{3+}$ E $ER^{3+}$ SOBRE A MORFOLOGIA E PROPRIEDADES TEXTURAIS. ....	57
4.5	INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS DO COMPOSTO $Y_{3-x}CE_xFE_{5-y}ER_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ ) USANDO MEDIDAS DE REFLETÂNCIA DIFUSA .....	62
4.6	IMPACTO DA DISTRIBUIÇÃO DE CÁTIOS SOBRE AS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DO COMPOSTO $Y_{3-x}CE_xFE_{5-y}ER_yO_{12}$ ( $0,00 \leq X \leq 0,02$ ) E ( $0,00 \leq Y \leq 0,06$ ).....	67
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b> .....	<b>75</b>
5.1	PERSPECTIVAS .....	76
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>77</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas três décadas, fenômenos novos foram descobertos na área de magnetismo de nanoestruturas. Dentre estes fenômenos, destacam-se: magnetoresistência gigante, efeito túnel magnético, torque induzido por transferência de *spin*, transferência de torque por injeção de *spin*, manipulação de paredes de domínio com correntes polarizadas, nano-osciladores de microondas por transferência de torque, condensação Bose-Einstein de magnons etc. (TOLANI; GOLLHAR; REWATKAR, 2022; YOUSAF; NOOR; XU; AKHTAR; WANG, 2020; BHALEKAR; SINGH; 2019; LI; SUN; GAO; SU; HAN *et al.*, 2021; SINGH; MISHA, 2021; MOHMED; DAR; RUBAB; HUSSAIN; HUA, 2019). Uma parte considerável destes fenômenos tem gerado aplicações tecnológicas importantes na área de armazenamento digital de dados e processamento de sinais. Os maiores esforços na aplicação tecnológica do magnetismo estão na área da gravação magnética, visando o aumento na capacidade de gravação em diferentes métodos de leitura/gravação. Um exemplo disso são os dispositivos de memória magnética de acesso aleatório. Outro grande desafio, tanto para a física básica quanto do ponto de vista de aplicação, é incorporar, cada vez mais, o uso do *spin* eletrônico em dispositivos tecnológicos, assim como acontece com a sua carga elétrica nos dispositivos semicondutores (YOUSAF; NOOR; XU; AKHTAR; WANG, 2020).

Dentre dos materiais mais usados para aplicações magnéticas, encontram-se as ferritas, que constituem uma classe de materiais magnéticos que apresentam alta resistividade elétrica, baixa perda elétrica e boa estabilidade química (SINGH *et al.*, 2021). Esses materiais são encontrados na forma de espinélio ( $MFe_2O_4$ , onde  $M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn$  etc.), hexaferritas ( $SrFe_{12}O_{19}$  e  $BaFe_{12}O_{12}$ ), ortoferritas ( $MFeO_3$ ,  $M =$  cátions de terras raras) e granadas –  $M_3Fe_5O_{12}$ ,  $M =$  cátions de terras raras (TOLANI; GOLLHAR; REWATKAR, 2019). Dentre essas ferritas, as granadas são conhecidas por apresentarem magnetização de saturação relativamente alta, favorecendo as aplicações em *spintrônica* (TOLANI; GOLLHAR; REWATKAR, 2019). A granada de ferro e ítrio (YIG) é um material magnético mole que se destaca na família das granadas (BHALEKAR; SINGH; 2019). Esta ferrita, cuja fórmula é representada como  $Y_3Fe_5O_{12}$ , possui uma estrutura cristalina cúbica e pertence ao grupo espacial  $Ia3d-O_h^{10}$  (LI; SUN; GAO; SU; HAN *et al.*, 2021).

O YIG é um candidato potencial para as aplicações em telecomunicações, para armazenamento e para dispositivos magneto-ópticos e, por isso, se tornou alvo de

muitos estudos nos últimos anos (SINGH; MISHA, 2021; MOHMED; DAR; RUBAB; HUSSAIN; HUA, 2019; KUMAR; A; KUMAR, R; ANUPAMA; CHOUDHARY; PHILIP et al., 2020; YANG; LIU; BI; DENG, 2021). As propriedades do YIG podem ser modificadas de acordo com os métodos e parâmetros de síntese (SINGH; MISHA, 2021; MOHMED; DAR; RUBAB; HUSSAIN; HUA, 2019; KUMAR; A; KUMAR, R; ANUPAMA; CHOUDHARY; PHILIP et al., 2020; YANG; LIU; BI; DENG, 2021; PEÑA-GARCIA; GUERRA; SANTOS; ALMEIRA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2019). Alguns estudos relataram o efeito da adição de diferentes dopantes de metais de transição e terras raras – como:  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  (respectivamente PRAVEENA; SRINATH, 2014; ELHAMALI; IBRAHIM; RADIMAN, 2018; GRAŽULIS; DAŠKEVIČ; MERKYS; CHATEIGNER; LUTTEROTTI *et al.* 2012; SINGH; MISHA, 2021), dentre outros – sobre as propriedades estruturais, ópticas e magnéticas de nanopartículas YIG. Além disso, o YIG dopado com cátions de terras raras, como  $\text{Sm}^{3+}$  e  $\text{Nd}^{3+}$  (LI; SUN; GAO; SU; HAN *et al.*, 2021)  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  (AGAMI; FARAWAY, 2020), também foi investigado. Por exemplo, Sun *et al.* (2021) observaram que a inserção de cátions de  $\text{In}^{3+}$  na estrutura cristalina YIG não altera as propriedades estruturais, mas promove um aumento na densidade aparente do material, assim como na magnetização da saturação à medida que a concentração de dopante foi variada.

Um estudo baseado na dopagem de YIG com diferentes concentrações de cátions de  $\text{Zn}^{2+}$  revelou uma diminuição na magnetização de saturação quando a concentração dos íons dopantes foi aumentada (PEÑA-GARCIA; DELGADO; GUERRA; FARIAS; MARTINEZ *et al.*, 2016). O efeito da inserção dos cátions  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$  sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de YIG foram investigados por Leal (*et al.*, 2020). Os autores obtiveram um material monofásico e flutuações aleatórias na magnetização de saturação, coercividade e constantes de anisotropia magnetocristalina para o YIG dopado. Praveena (*et al.*, 2014) observaram um aumento nas propriedades dielétricas e uma diminuição nas propriedades magnéticas à medida que cátions de  $\text{Gd}^{3+}$  foram inseridos na estrutura cúbica do YIG. Elhamali (*et al.*, 2018) prepararam filmes do composto  $\text{Y}_{(2,8-x)}\text{Ce}_{0,2}\text{Er}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  para potenciais aplicações em dispositivos magneto-ópticos. Os autores observaram que a inserção dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  nos sítios dodecaédricos (ocupados por cátions  $\text{Y}^{3+}$ ) provocaram diminuição na magnetização de saturação e um aumento na coercividade do material.

Sabe-se que parâmetros como a “magnetização de saturação” e a “coercividade” são muito dependentes do local de ocupação do dopante, da temperatura e de outros fatores (LEAL; MILANI; OLIVEIRA; GUERRA; PADRÓN-HERNÁNDEZ *et al.*, 2020). Nesse sentido, a substituição de cátions de  $Ce^{3+}$  nos sítios dodecaédricos e a inclusão de cátions de  $Er^{3+}$  nos sítios octaédricos ou tetraédricos da estrutura cristalina YIG podem modificar suas propriedades em geral, tornando o material um possível candidato para diversas aplicações. Além dos dopantes, o método de síntese também influencia as propriedades do YIG. Portanto, a formação de fase, microestrutura, técnicas de síntese e temperatura de sinterização podem afetar as aplicações em dispositivos magneto-ópticos, spintrônicos e dispositivos de gravação magnética do YIG (SINGH; MISHA, 2021). As nanopartículas YIG são geralmente obtidas por co-precipitação, reação em estado sólido ou métodos de sol gel (LEAL; MILANI; OLIVEIRA; GUERRA; PADRÓN-HERNÁNDEZ *et al.*, 2020; PRAVEENA; SRINATH, 2014; ELHAMALI; IBRAHIM; RADIMAN, 2018).

Os métodos de co-precipitação química e a reação em estado sólido são descritos como técnicas vantajosas para produção em grandes quantidades (GRAŽULIS; DAŠKEVIČ; MERKYS; CHATEIGNER; LUTTEROTTI *et al.*, 2012). No entanto, as altas temperaturas de sinterização levam à formação de fases secundárias em compostos dopados e/ou aumento do tamanho das partículas, o que pode ser prejudicial para algumas aplicações específicas (SIVAKAMI; DHANUSKODI; KARVEMBU, 2016). Em contraste, o método sol-gel permite obter estruturas monofásicas altamente cristalinas e apresenta baixo custo (LEAL *et al.*, 2020; PRAVEENA *et al.*, 2014; ELHAMALI *et al.*, 2018; GRAZULIZ *et al.*, 2012; SIVAKAMI *et al.*, 2016; CALAND *et al.*, 2020).

Considerando todos os argumentos planteados, a presente dissertação tem como objetivos:

## 1.1 Objetivo Geral

1. Investigar o efeito da distribuição dos cátions de terras raras  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sobre as propriedades estruturais, morfológicas, óticas e magnéticas de estruturas semelhantes a corais do composto granada de ferro ítrio. Especificamente, foi focada a síntese pelo método sol gel do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.02$ ), ( $0.00 \leq y \leq 0.06$ ). As baixas concentrações dos cátions dopantes foram

selecionadas para evitar segregação ou formação de fases indesejadas na estrutura cúbica do YIG. Por fim, utilizou-se um modelo fenomenológico para estimar a probabilidade de ocupação dos cátions dopantes na estrutura do YIG, assim como para calcular a magnetização da saturação teórica, como estudo teórico complementar.

## 1.2 Objetivos Específicos

1. Sintetizar pelo método sol gel o composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , para uma concentração fixa de cátions de  $Ce^{3+}$  ( $0.00 \leq x \leq 0.02$ ) e variando a concentração de cátions de  $Er^{3+}$  ( $0.00 \leq y \leq 0.06$ );
2. Analisar o efeito da dopagem, co-dopagem e dos parâmetros de síntese sobre as propriedades físico-químicas do composto, através de uma caracterização ampla usando as técnicas: Difração de Raios -X, Microscopia Eletrônica de Varredura, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectroscopias de Infravermelho por Transformada de Fourier e Raman, análises da porosidade usando o método Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH) e através de medições magnéticas usando um Magnetômetro da Amostra Vibrante (MAV);
3. Como estudo complementar teórico, aplicamos um modelo fenomenológico para estimar a probabilidade de ocupação dos cátions dopantes em cada sítio da rede hospedeira do YIG, assim como para obter a magnetização da saturação teórica e comparar com os valores experimentais obtidos pelas medidas de MAV.

A presente dissertação está estruturada em V capítulos. No capítulo I apresenta-se esta introdução, expondo de forma concisa a importância das sínteses de novos materiais e visando o aperfeiçoamento de novos materiais para aplicações em tecnologia avançadas. O capítulo II relata o estado da arte, por meio de generalidades das granadas de ferro ítrio, e conceitos relacionados aos processos de dopagem e co-dopagem para diferentes concentrações. No capítulo III, apresentam-se detalhes do processo de síntese das amostras, com a descrição das técnicas utilizadas para o estudo de suas propriedades estruturais, morfológica, texturais, óticas e magnéticas do composto em estudo. Em seguida, o capítulo IV expõe os principais resultados obtidos do estudo da influência dos dopantes na estrutura cristalina do YIG. Por fim, o capítulo V mostra as conclusões

gerais dos resultados obtidos, assim como perspectivas para trabalhos futuros.



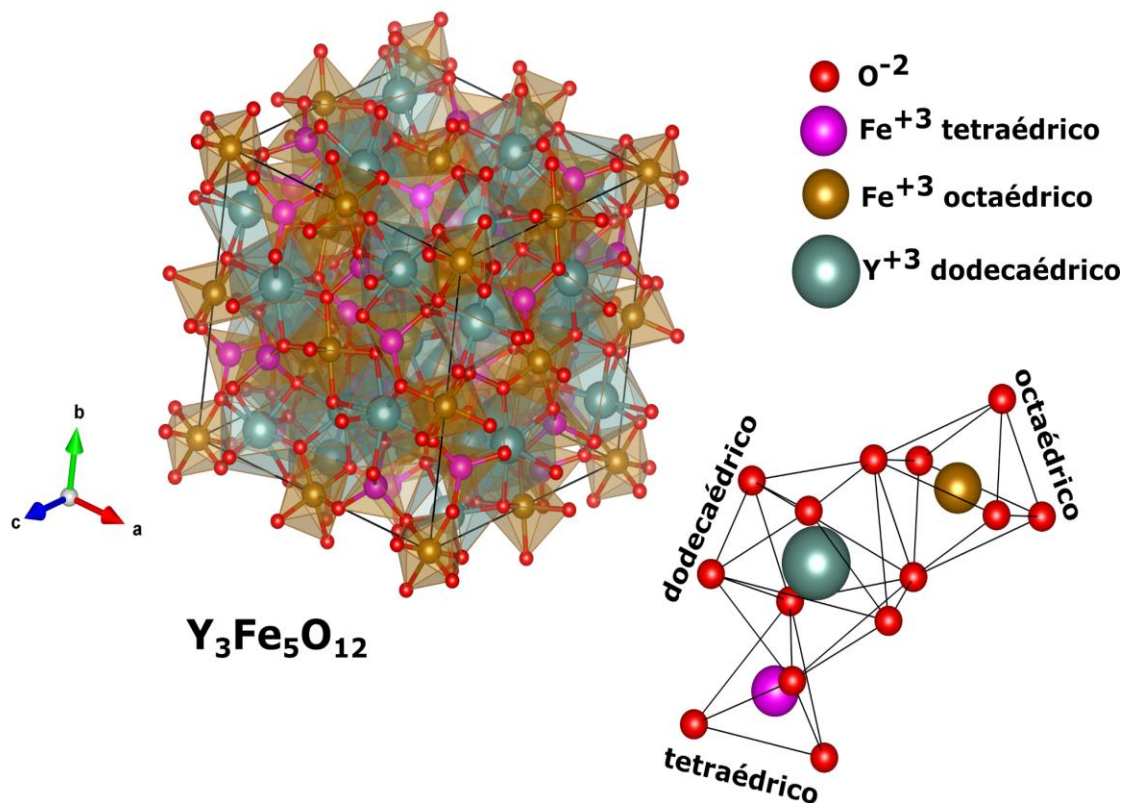
## 2 ESTADO DA ARTE DA GRANADA DE FERRO ÍTRIO (YIG)

### 2.1 Estrutura cristalina da granada de ferro ítrio

As ferritas são materiais magnéticos cujas propriedades são comercialmente utilizadas para armazenamento magnético, absorção de micro-ondas e ímãs permanentes. Os diferentes tipos de ferritas incluem os espinélios, as granadas e as ferritas hexagonais. As ferritas têm características elétricas e magnéticas únicas que são úteis para uma ampla gama de aplicações. Tais aplicações incluem dispositivos de altas frequência, dispositivos microondas, núcleo de transformadores, entre outras (KUMARI; KOUR; SINGH; SHARMA, 2019; GELLER; GILLES, 1957; TOLANI; GOLHAR; REWATKAR, 2019). Entre as ferritas, as granadas têm chamado a atenção devido à alta resistividade, permeabilidade moderada, baixas perdas eletromagnéticas e por correntes parasitas, assim como boas propriedades térmicas, magnéticas e mecânicas. Devido a essas propriedades, as granadas magnéticas são consideradas materiais versáteis para aplicações potenciais em muitos campos (TOLANI *et al.*, 2021; HOU *et al.*, 2019; VEDRTNAM *et al.*, 2020; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2018; AKHTAR *et al.*, 2018). As granadas magnéticas, representadas pela fórmula química genérica  $R_3^{3+}Fe_5^{3+}O_{12}$  onde  $R_3^{3+}$ , são cátions trivalentes ocupados pelo Ítrio – ou por um outro cátion de terra rara, no caso de outros materiais com estruturas do tipo granada. Se tratar-se de um ítrio, a nomenclatura empregada é “granada de ferro ítrio”. Essa estrutura pertence ao grupo espacial  $Ia3d-O_h^{10}$ , que apresenta simetria cúbica, podendo formar soluções sólidas que permitem mudar sua composição sem comprometer sua configuração (PENÃ-GARCIA *et al.*, 2018). A granada de ferro ítrio (YIG) ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) é um composto que apresenta estrutura cristalina cúbica, com parâmetro de rede  $a = 12,376 \text{ \AA}$ . Em seu arranjo cristalográfico existem 160 átomos e cada cátion está localizado no centro de um poliedro de oxigênio distorcido, que pode ser um dodecaedro, octaedro ou tetraedro. Os átomos de oxigênio são responsáveis por definir os três diferentes sítios para os cátions de  $Fe^{3+}$  e  $Y^{3+}$ . São eles: 24 sítios tetraédricos e 16 sítios octaédricos, responsáveis por abrigar os cátions de  $Fe^{3+}$  que têm configuração eletrônica  $3d^5$ ; e 24 sítios dodecaédricos, (BORADE *et al.*, 2019). Na **Figura 1** observa-se um octante da célula unitária da granada de ferro ítrio. Existem oito fórmulas moleculares por célula unitária (160 átomos) que podem ser descritas como uma distribuição espacial de 96 íons com cátions nas "lacunas". A estrutura cristalina e as

dimensões da célula unitária das granadas de ferro e terras raras foram reportadas pela primeira vez por Bertaut (*et al.*, 1956) e, em seguida, por Geller (*et al.*, 1958) e Gilleo (*et al.*, 1958; *et al.*, 1959).

**Figura 1** – Representação da granada de ferro ítrio com seus sítios cristalográficos. 23 jun. 2021. Software Vesta.



Fonte: autora, 2022.

No YIG, cada cátion tem quatro íons de oxigênio (O<sup>2-</sup>) como vizinhos, sendo dois dodecaédricos, um octaédrico e um tetraédrico. Isto é, cada íon de oxigênio pertence simultaneamente a dois sítios dodecaedros, um sítio octaedro e um sítio tetraedro. Além disso, a distribuição de cátions no YIG pode ser visualizada considerando que cada octante da célula unitária têm os íons octaédricos nos vértices e no centro de uma estrutura cúbica de corpo centrado. Ao mesmo tempo, o tetraédrico e o dodecaédrico estão no plano bissetriz de cada uma das faces do cubo (HARRIS, 1963; DALVEN, 1973). O arranjo de cátions em uma célula unitária de YIG pode ser descrito considerando que os íons de Fe<sup>3+</sup> nos sítios octaédricos, em cada octante, formam uma célula sub-unitária cúbica de corpo centrado e a borda desta célula sub-unitária é a metade do lado da célula unitária do YIG. Já os íons de Fe<sup>3+</sup> nos sítios tetraédricos e os

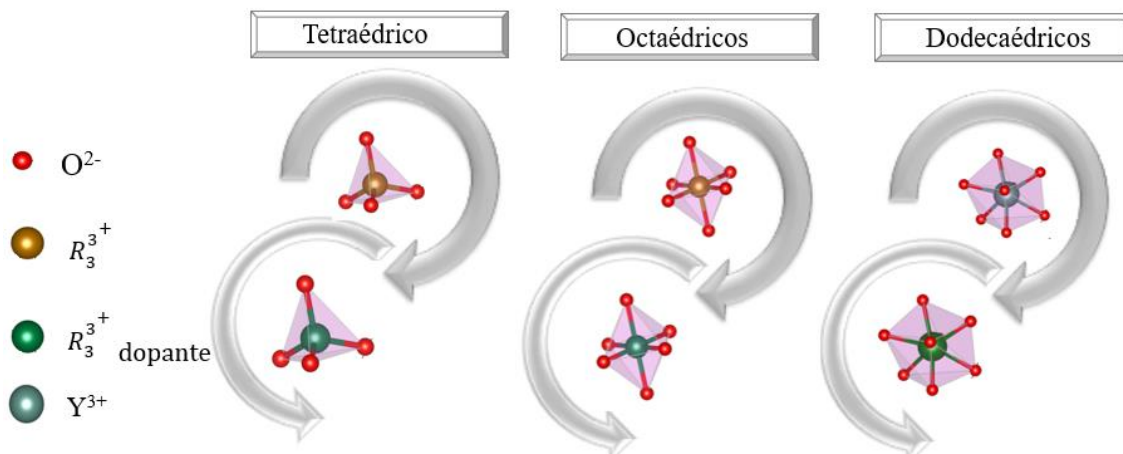
íons de  $Y^{3+}$  nos sítios dodecaédricos (em uma célula sub-unitária) se encontram nas linhas que dividem em duas partes perpendiculares a célula sub-unitária, sendo um quarto de uma extremidade e três quartos da borda oposta (HARRIS, 1963; DALVEN, 1973).

## 2.2 Efeito da dopagem e co-dopagem na granada de ferro ítrio

Uma das alternativas mais usadas para melhorar as propriedades da granada de ferro ítrio é mediante a inclusão de cátions dopantes ou co-dopantes. Essas substituições são realizadas estrategicamente para obter particularidades funcionais e melhor desempenho do ponto de vista de aplicações tecnológicas. Como mencionado anteriormente, o YIG é um composto que pertence ao grupo espacial  $Ia3d-O_h^{10}$ , possuindo íons que se localizam dentro de poliedros, onde os vértices são arranjos compactos de oxigênio. Essa característica possibilita trocas catiônicas na célula unitária, sendo um aspecto importante nas propriedades magnéticas do YIG (BAÑOS-LÓPEZ *et al.*, 2018). A dopagem e a co-dopagem são procedimentos caracterizados por trocas catiônicas que podem ser realizadas utilizando vários elementos, como os estados de oxidação semelhantes. Por exemplo:  $Ce^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  dentre outros (EL MAKDAH *et al.*, 2021). A estrutura cristalina do YIG possibilita três possíveis substituições em sítios cristalográficos diferentes: A primeira e a segunda mudança visam o reemplacamento de íons trivalentes de  $Fe^{3+}$  por íons dopantes, seja de metais de transição, terras raras etc., em sítios tetraédricos e octaédricos. A terceira troca ocorre mediante a substituição de cátions de  $Y^{3+}$  que estão localizados nos sítios dodecaédricos por íons dopantes, geralmente, em terras raras. Na co-dopagem substituições podem ocorrer simultaneamente, tanto em sítios dodecaédricos como em sítios octaédricos e tetraédricos. Na **Figura 2** apresentamos um esquema do processo de dopagem por substituição. A depender do íon substituído na estrutura, as propriedades magneto-elétricas, magneto-ópticas, estruturais, microestruturais e magnéticas podem sofrer grandes flutuações. Além disso, a inclusão de cátions com estados de oxidação diferentes aos cátions que compõem a estrutura cristalina da granada de ferro ítrio podem induzir à formação de defeitos intrínsecos de vacâncias de oxigênio ou mesmo à segregação de fases indesejadas. Esse fenômeno é uma consequência da descompensação de cargas na estrutura. Dependendo do objetivo desejado, a segregação de fases ou aumento da desordem atômica dentro da estrutura cristalina pode afetar consideravelmente as propriedades e a aplicação do novo composto. Nesse sentido, a escolha dos dopantes e do

método de sínteses são primordiais para a formação do novo composto estruturado.

**Figura 2** – Representação esquemática do processo de dopagem nos sítios cristalográficos no YIG ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ).



Fonte: autora, 2022.

### 2.3 Magnetismo e suas generalidades

Os materiais exibem diferentes comportamentos na presença de um campo magnético. As diferenças mais evidentes podem ser observadas através de mudanças no próprio campo magnético presente na vizinhança das amostras estudadas, ou através das forças exercidas sobre elas por uma distribuição de campos magnéticos (GUIMARÃES, 2009). Fundamentalmente, um campo magnético pode ser criado através de um imã (corpo físico) ou através do fluxo da corrente elétrica. A grandeza física que descreve esse efeito é a indução magnética, cuja unidade no sistema internacional de medidas é dada por Tesla (T) (GUIMARÃES, 2009).

O campo magnético, representado por  $\vec{H}$ , influencia no aparecimento de uma outra grandeza física  $\vec{B}$ , nomeada como “indução magnética” e que, no vácuo, pode ser matematicamente descrita como:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (1)$$

No magnetismo, a entidade mais elementar é um dipolo magnético, que é definido como dois polos magnéticos de polaridade oposta separados por alguma distância. A relação entre a distância de separação  $l$ , e a força  $p$  – que separa esses dois polos – é denotada como o momento magnético  $m$  expresso como:

$$\vec{m} = p\vec{l} \quad (2)$$

Quando um dipolo de momento  $m$  é introduzido em uma indução magnética  $\vec{B}$ , a indução magnética tenta alinhar o dipolo de modo que o momento  $m$  fique paralelo à indução. O torque experimentado pelo dipolo será matematicamente representado por:

$$\vec{\tau} = \vec{m} \times \vec{B} \quad (3)$$

A energia associada a um momento de dipolo  $m$  na presença de indução magnética  $\vec{B}$  é dada por:

$$-E = m \cdot \vec{B} \quad (4)$$

Sendo uma grandeza vetorial, o momento magnético de um material pode ser somado de modo a se tornar um momento magnético líquido por unidade de volume. Nesse caso, é denominado “magnetização do material” e descrito pela relação matemática:

$$\vec{M} = \frac{\sum_i \vec{m}_i}{V} \quad (5)$$

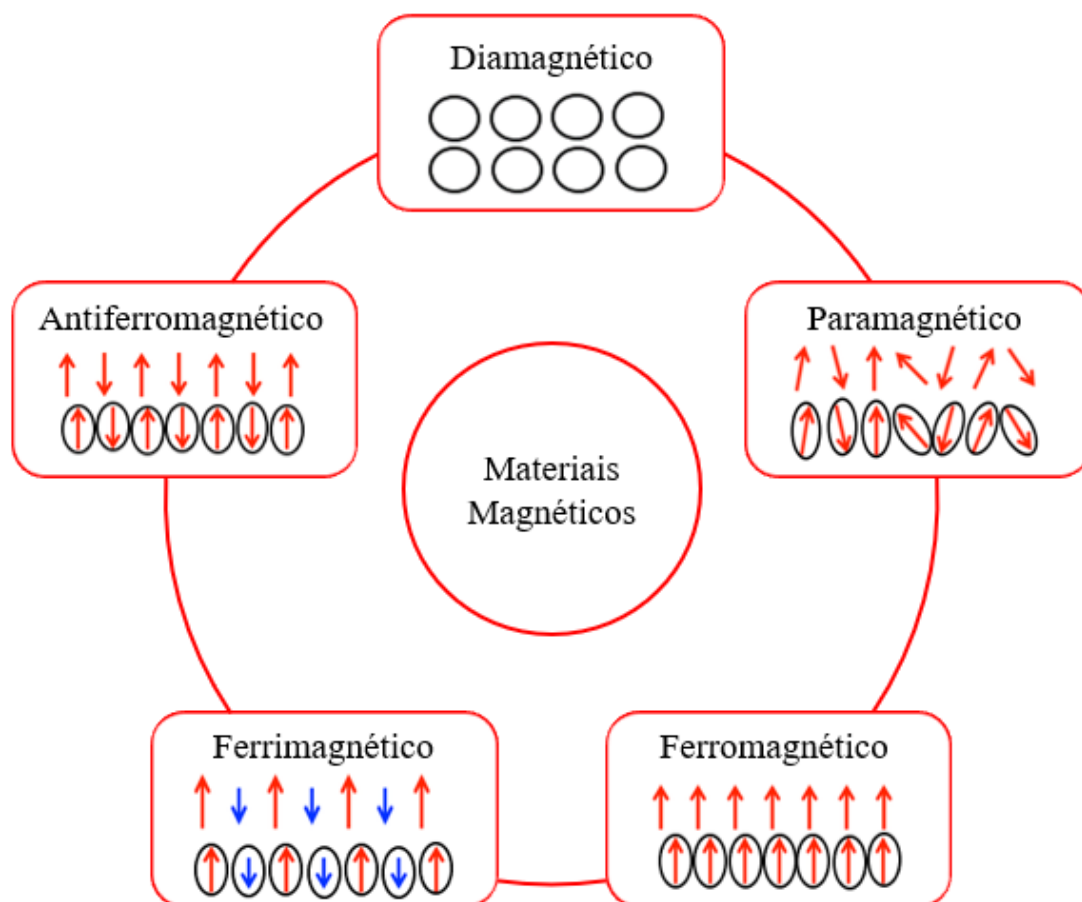
As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas não apenas pela magnitude e sinal de  $M$ , mas também pela maneira como  $\vec{M}$  varia com  $\vec{H}$  (GUIMARÃES, 2009; GRIGGITHS, 2011; CULLITY, 1978). Quando um material é colocado em um campo magnético externo, o campo aplicado tende a alinhar os dipolos presentes no material. Isso nos leva à uma importante propriedade chamada “susceptibilidade do material”, que é denotada por  $\chi$ :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (6)$$

Por outro lado, ao aumentar a intensidade do campo aplicado, altera-se a magnetização do material. Porém, após certa força, chamada magnetização de saturação  $M_s$ , a magnetização induzida torna-se constante. Dependendo da susceptibilidade e outras

propriedades magnéticas dos materiais, podemos classificá-los como uma das seguintes categorias: (i) diamagnético; (ii) paramagnéticos; (iii) ferromagnéticos; (iv) ferrimagnético; e (v) antiferromagnético. Os materiais paramagnéticos têm um momento magnético líquido porque o *spin* e os momentos angulares orbitais de seus elétrons não se cancelam completamente. Na ausência de campo externo, os momentos angulares são orientados em direções aleatórias, mas na aplicação de campo externo, eles tendem a se alinhar ao longo de si próprios, porém, devido à energia térmica, alguns ainda permanecem em orientação aleatória (**Figura 3**). Os diamagnéticos são materiais que possuem camadas de elétrons completamente preenchidas. Eles tendem a cancelar o campo magnético aplicado, o que resulta em um  $\chi$  negativo (**Figura 3**).

**Figura 3** – Esquema representativo dos materiais magnéticos e as características de seus respectivos dipolos magnéticos.



Fonte: autora, 2022.

Os materiais ferromagnéticos são caracterizados por apresentar dipolos magnéticos intrínsecos interagentes que se alinham paralelamente (CULLITY, 1978; ZHU *et al.*, 2018). A magnetização para esse composto é não nula e, mesmo sem a interação com o campo externo, a temperatura possui influência direta nas propriedades magnéticas, pois através dela pode ocorrer o desemparelhamento dos dipolos, diminuindo assim o fenômeno de magnetização (**Figura 3**). Por outro lado, os materiais ferrimagnéticos são semelhantes aos ferromagnéticos, mas possuem duas sub-redes que são magnetizadas em direções opostas. Uma das sub-redes tem uma magnetização mais forte e, em função disso, podemos ver uma magnetização líquida na amostra de material (**Figura 3**). No caso dos materiais antiferromagnéticos, eles são semelhantes aos materiais ferrimagnéticos, no entanto, a magnetização das duas sub-redes opostas é igual em magnitude. Como resultado, há o cancelamento mútuo entre os dipolos, ou seja, não há magnetização líquida no material (**Figura 3**).

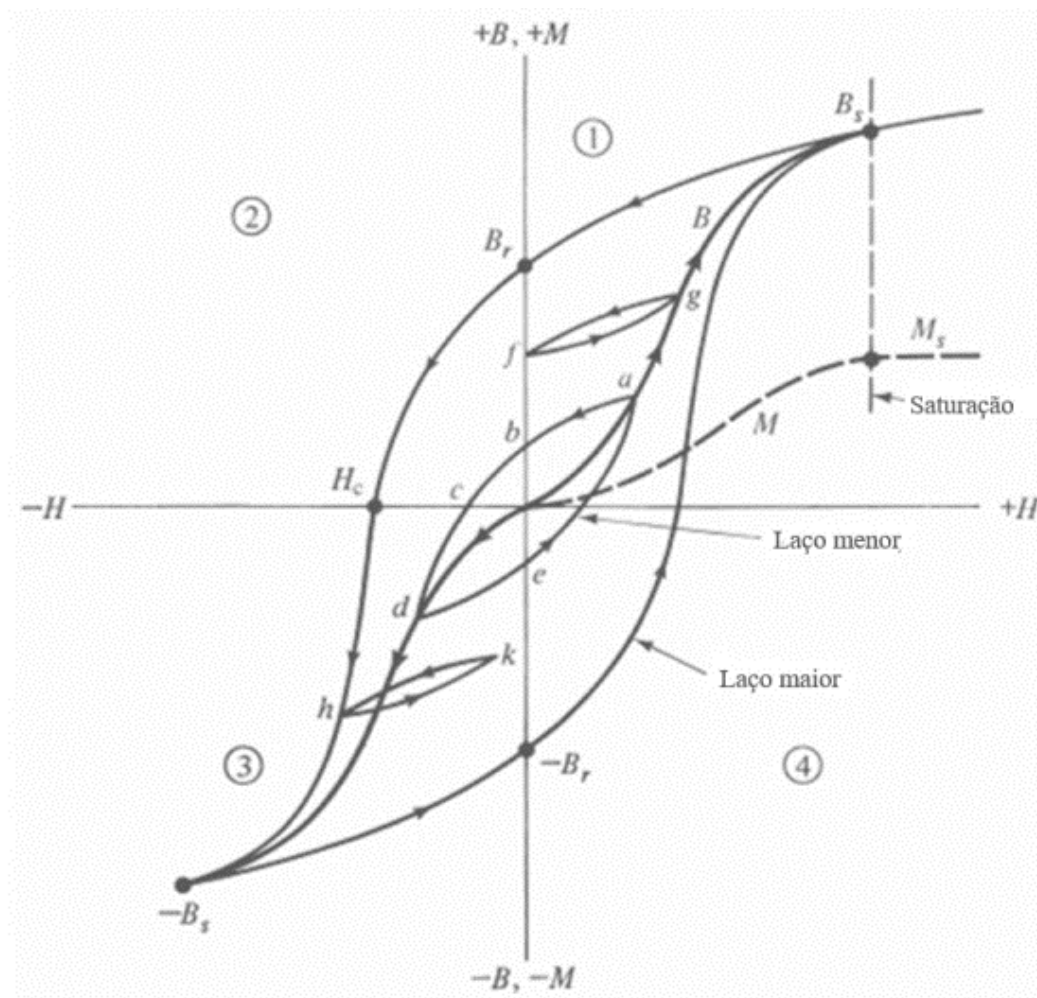
Para materiais, ferromagnetismo e ferrimagnético diferem amplamente na facilidade com que podem ser magnetizados. Se um pequeno campo aplicado for suficiente para produzir saturação, diz-se que o material é magneticamente macio. A saturação de algum outro material, que em geral terá um valor diferente de  $M_s$ , pode exigir campos muito grandes. Esses materiais são classificados como “magneticamente duros”. Às vezes, o mesmo material pode ser magneticamente macio ou duro dependendo de sua condição física (CULLITY, 1978).

A temperatura possui influência direta nas propriedades magnéticas, pois através dela pode ocorrer o desemparelhamento dos dipolos, diminuindo assim o fenômeno de magnetização. Para caracterização de substâncias, o acompanhamento de seu comportamento quando aplicado um campo magnético externo variável é muito comum, especialmente quando se buscam as propriedades dos materiais – como, por exemplo, a dureza de um composto. Quando aplicado um campo externo, ocorre a movimentação das regiões de domínio tendo como consequência a redução da energia interna. Se o campo aplicado for intenso o suficiente para impedir que ocorra o retorno das regiões de domínio à sua configuração inicial, teremos então um fenômeno conhecido como “histerese” ou “irreversibilidade” (BOZORTH, 1938). O fenômeno de histerese pode ser observado através das curvas de histerese, processo obtido experimentalmente, em que cada material magnético irá apresentar uma curva de magnetização diferenciada. A **Figura 4** exemplifica as curvas de magnetização ou laço

de histerese de um material magnético característico. Neste sentido,  $dB/dH$  é a unidade além do ponto  $B_s$ , chamada de “indução de saturação”; no entanto, a inclinação dessa linha normalmente não parece ter unidade porque as escalas  $B$  e  $H$  geralmente são bastante diferentes. O aumento contínuo de  $H$  além da saturação fará com que  $\mu$  ou  $\mu_r$  se aproximem de 1 conforme  $H$  se aproxima do infinito. A curva de  $B$  vs  $H$  do estado desmagnetizado até a saturação é chamada de magnetização normal ou curva de indução normal. Ele pode ser medido de duas maneiras diferentes, assim como o estado de desmagnetização. A indução intrínseca, ou indução férica,  $B_i = B - H$ , é plotada como uma função de  $H$ .

Sendo  $B - H = 4\pi M$ , essa curva diferirá de uma curva  $M, H$  apenas por um fator de  $4\pi$  aplicada à ordenada.

**Figura 4** – Representação de curvas de magnetização



Fonte: adaptado de Cullity (1978).

Por outro lado, a grandeza  $B_i$  mede o número de linhas de magnetização/cm<sup>2</sup>



considerando as linhas de fluxo devido ao campo aplicado. Se  $H$  for reduzido a zero após a saturação ter sido alcançada na direção positiva, a indução em uma amostra diminuirá de  $B_s$  para  $B_r$ , que é chamada de “retentividade” ou de “indução residual”. Se o campo aplicado for invertido, a indução diminuirá para zero quando o campo negativo aplicado for igual à coercividade  $H_c$ . Este é o campo reverso necessário para forçar o material de volta à indução zero, geralmente sendo escrito como uma quantidade positiva. Neste ponto,  $M$  ainda é positivo e é dado por  $H_c/4\pi H_C$ . O campo reverso necessário para reduzir  $M$  a zero é chamado de “coercividade intrínseca” e representado por  $H_{ci}$ . Se o campo reverso for aumentado ainda mais, a saturação na direção reversa será alcançada em  $-B_s$ . Se o campo for então reduzido a zero e aplicado na direção original, a indução seguirá a curva  $-B_s, -B_r, +B_s$ . O laço traçado é conhecido como “curva principal de histerese” e se verifica quando ambas as pontas representam saturação. Ele é simétrico em relação à origem como ponto de inversão, ou seja, se a metade direita do *loop* for girada  $180^\circ$  em torno do eixo  $H$ , ela será a imagem espelhada da metade esquerda.

Os quadrantes do laço são numerados de 1 a 4 no sentido anti-horário, conforme mostrado na **Figura 4**, pois essa é a ordem em que eles geralmente são percorridos. Se o processo de magnetização inicial for interrompido em algum ponto intermediário, como  $a$ , e o campo correspondente for invertido e então reaplicado, a indução irá percorrer o laço de histerese menor  $abcdea$ . Aqui,  $b$  é chamado de “remanência” e  $c$  “campo coercitivo”. Em particular, o termo “campo coercitivo” é frequentemente aplicado vagamente a qualquer campo, incluindo  $H_C$ , que reduz  $B$  a zero. Há um número infinito de laços simétricos de histerese menores dentro do laço principal, e a curva produzida pela união de suas pontas fornece uma versão da curva de indução normal.

Há também um número infinito de laços menores assimétricos, alguns dos quais são mostrados em  $fg$  e  $hk$ . Se uma amostra estiver em modo cíclico em um laço simétrico, ela sempre será magnetizada em uma direção ou outra quando  $H$  for reduzido a zero. A desmagnetização é realizada submetendo a amostra à uma série de campos alternados de amplitude lentamente decrescente. Dessa forma, a indução é feita para percorrer laços cada vez menores até que finalmente chegue à origem (GUIMARÃES, 2009; GRIFFITHS, 2011; CULLITY, 1978; ZHU, 2018; BOZORTH, 1938).

## 2.4 Modelo Fenomenológico

O modelo fenomenológico visa estimar a distribuição de cátions, a princípio, de qualquer estrutura cristalina dopada. Esse modelo foi implementado por Matilla-Arias (*et al.*, 2018; *et al.*, 2022) para materiais ferrimagnéticos, especialmente os do tipo hexaferritas, e baseia-se na interação independente entre os dopantes e cada sítio cristalográfico a ser ocupado, conforme menciona Hume-Rothery (*et al.*, 1934) e a regra de Pauling (2007). Ao ser aplicado, o modelo considera as propriedades físicas dos cátions dopantes e hospedeiros, suas concentrações e a características de cada sítio cristalográfico. Em seguida a distribuição de cátions ou o número de ocupação do sítio por sítio do dopante ( $d_{p1}$  e/ou  $d_{p2}$ ) e íons hospedeiros é definido como:

$$Q_i^{d_{p1}} = x^{d_{p1}} \frac{S_i^{d_{p1}}}{\sum_{i=1}^2 S_i^{d_{p1}}} \quad (7)$$

$$Q_i^{d_{p2}} = x^{d_{p2}} \frac{S_i^{d_{p2}}}{\sum_{i=1}^2 S_i^{d_{p2}}} \quad (8)$$

$$Q_i^{host} = N_i - (S_i^{d_{p1}} + S_i^{d_{p2}}) \quad (9)$$

Em que  $x^{d_{p1}}$  e  $x^{d_{p2}}$  representam a fórmula de concentração por unidade para os dopantes  $d_{p1}$  e  $d_{p2}$ , respectivamente. Também  $S_i^{d_{p1}}$  e  $S_i^{d_{p2}}$  denota a probabilidade de ocupação por sítio dos cátions dopantes, e  $S_i^{host}$  é a probabilidade de ocupação por sítio do cátion hospedeiro. A probabilidade de ocupação por sítio para qualquer cátion é definida de forma geral como:

$$S_i^{cat} = \frac{N_i}{Nt} \left( \frac{S_i^{cat}}{S_i^{d_{p1}} + S_i^{d_{p2}} + S_i^{host}} \right) = \frac{N_i}{Nt} g_i^{cat} \quad (10)$$

Onde  $Nt = 5$ , é o número total de sítios de cátions hospedeiros  $Fe^{3+}$  por fórmula unitária, e  $N_i$  é o número de ocupação em cada sítio cristalográfico, isto é, três para sítios tetraédricos e dois para sítios octaédricos. O parâmetro  $g_i$  pode ser interpretado como um fator populacional fracionário por sítio. Para futura notação, o índice (*cat*) cátions fará referência a  $d_{p1}$  e  $d_{p2}$  ou (*host*) hospedeiro, conforme for mais apropriado. Por exemplo, na Eq. (10), o índice geral (*cat*) é igual a  $d_{p1}$  para o cálculo do parâmetro

$S_i^{dp1}$  sendo igual a  $d_{p2}$  para o cálculo do parâmetro  $S_i^{dp2}$  e igual a  $host$  para o cálculo do parâmetro  $S_i^{host}$ .

Na última equação,  $SI_i$  representa o índice de substituição por sítio, sendo o parâmetro central do modelo, que pode ser definido como:

$$SI_i^{cat} = \prod_{j=1}^7 F_{i,j}^{cat} \quad (11)$$

Em que  $F_{i,j}^{cat}$  corresponde aos grupos de fatores diretamente relacionados à alguma propriedade fundamental dos átomos envolvidos, suas concentrações e algumas características dos sítios cristalográficos, ou seja, o número de coordenação e o número de ocupação.

Primeiro, um fator importante relacionado ao tamanho do cátion em cada sítio cristalográfico:

$$F_{rion_i}^{cat} = \exp \left[ \frac{-(R^{cat} - R_i^{opt})^2}{2\sigma_{rion_i}^2} \right] \quad (12)$$

Onde  $R^{opt}$  corresponde ao valor ideal do raio iônico em cada tipo de sítio cristalográfico e é tomado como os valores médios nas faixas  $0,225 R^O < R^{cat} < 0,414 R^O$  e  $0,414 R^O < R^{cat} < 0,732 R^O$ , para sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente.  $R^O$  e  $R^{cat}$  são o raio iônico do  $O^{2-}$  e o raio iônico do cátion que ocupa o sítio cristalográfico, respectivamente. Os intervalos para  $R^{cat}$  foram determinados pelos limites da razão  $R^{cat}/R^O$  em cada local para uma estrutura cristalina cerâmica estável, a depender do local específico da geometria poliédrica, assim como no número de coordenação em cada sítio (MATILLA-ARIAS *et al.*, 2018).

Além disso, o valor de  $\sigma_{rion_1}$  foi assumido de tal forma que o valor  $F_{rion_i}^{cat}$ , fator correspondente a um cátion cujo raio iônico representa 85% do raio iônico ideal, é 85% do fator  $F_{rion_i}^{opt}$  correspondente ao raio ideal, ou seja,  $\sigma_{rion_1} = 0,263R_i^{opt}$ .

Além disso, um fator diretamente relacionado ao estado de valência dos íons:

$$F_{Val}^{cat} = \exp \left[ \frac{-(q^{cat} - q^{host})^2}{2\sigma_{Val}^2} \right] \quad (13)$$

Com o estado de valência do cátion hospedeiro  $Fe^{3+}$  como o parâmetro central da distribuição da função normal  $\sigma_{val} = 0,15q^{host}$ .

Por outro lado, um fator importante relacionado à eletronegatividade dos íons, como a valência eletrônica, que é uma propriedade determinante na natureza das ligações atômicas na estrutura cristalina é:

$$F_{elec}^{cat} = \exp \left[ \frac{-(\chi^{cat} - \chi^{host})^2}{2\sigma_{elec}^2} \right] \quad (14)$$

Com a eletronegatividade do cátion hospedeiro como o parâmetro central da distribuição de  $\sigma_{elec} = 0,15\chi^{host}$ .

Um fator que leva em conta o número atômico efetivo  $Z_{eff_i} = Z - q + 2nc_i$ :

$$F_{ean_i}^{cat} = \exp \left[ \frac{-(Z_{eff_i}^{cat} - Z_{eff_i}^{host})^2}{2\sigma_{ean_i}^2} \right] \quad (15)$$

Com o número atômico efetivo do cátion hospedeiro como o parâmetro central da distribuição de  $\sigma_{ean_i} = 0,15Z_{eff_i}^{host}$ .

Finalmente, com relação aos fatores relacionados às diferentes propriedades dos átomos, aquele que envolve o potencial iônico,  $u = q/R$ , é definido como:

$$F_{pot}^{cat} = \exp \left[ \frac{-(u^{cat} - u^{host})^2}{2\sigma_{pot}^2} \right] \quad (16)$$

Onde o potencial iônico do cátion hospedeiro,  $u^{host}$ , foi tomado como o parâmetro central da distribuição da função normal de  $\sigma_{pot} = 0,15u^{host}$ .

Adicionalmente, para considerar as concentrações de cátions hospedeiro e dopante, e a característica de cada sítio cristalográfico dentro da estrutura cristalina do YIG, definimos outros dois fatores em termos de distribuições de função binomial. Uma é em função das concentrações de massa atômica ponderada  $\eta$  por fórmula unitária e outra diz respeito ao número de ocupação (Ni) em cada tipo de sítio cristalográfico, conforme segue:

$$F_{con_i}^{dp1} = N_i \eta^{dp1} (1 - \eta^{dp1})^{(N_i-1)} \quad (17)$$

$$F_{con_i}^{dp2} = N_i \eta^{dp2} (1 - \eta^{dp2})^{(N_i-1)} \quad (18)$$

$$F_{con_i}^{host} = 1 - (F_{con_i}^{dp1} + F_{con_i}^{dp2}) \quad (19)$$

Onde:

$$\eta^{dp1} = \frac{x^{dp1} m^{dp1}}{\eta^{tot}}; \quad \eta^{dp2} = \frac{x^{dp2} m^{dp2}}{\eta^{tot}}$$

$$\eta^{tot} = x^{dp1} m^{dp1} + x^{dp2} m^{dp2} + (Nt - x^{dp1} - x^{dp2}) m^{host}$$

Outros, em função das concentrações eletrônicas ponderadas  $\kappa$  por fórmula unitária e do número de coordenação em cada tipo de sítio cristalográfico ( $nc_i$ ), conforme segue:

$$F_{econ_i}^{dp1} = nc_i \kappa^{dp1} (1 - \kappa^{dp1})^{(nc_i-1)} \quad (20)$$

$$F_{econ_i}^{dp2} = nc_i \kappa^{dp2} (1 - \kappa^{dp2})^{(nc_i-1)} \quad (21)$$

$$F_{econ_i}^{host} = 1 - (F_{econ_i}^{dp1} + F_{econ_i}^{dp2}) \quad (22)$$

Sendo,

$$\kappa^{dp1} = \frac{x^{dp1} \zeta^{dp1}}{\kappa^{tot}}; \quad \kappa^{dp2} = \frac{x^{dp2} \zeta^{dp2}}{\kappa^{tot}}$$

$$\kappa^{tot} = x^{dp1} \zeta^{dp1} + x^{dp2} \zeta^{dp2} + (Nt - x^{dp1} - x^{dp2}) \zeta^{host}$$

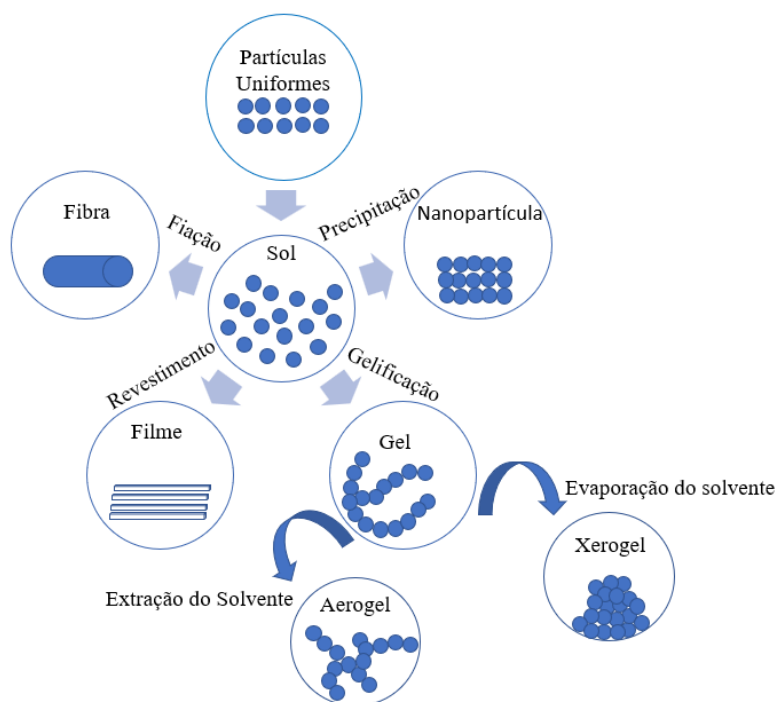
onde  $\zeta = Z - q$  é a concentração eletrônica de um íon individual.

## 2.5 Método Sol-gel

O método sol gel é um processo físico-químico que consiste na síntese de qualquer

material onde o sistema inicial se encontra no estado de sol e transita para uma fase de gel. Foi utilizado pela primeira vez em escala industrial na deposição de finas camadas de óxido sobre o vidro por Schott Glass em 1939 (PAULING, 1929; PERIYASAMY *et al.*, 2022). O termo “sol” é derivado dos materiais de preparação normalmente partículas coloidais, ou seja, em uma solução aquosa estável geralmente hidrofílica. O gel consiste em um sistema composto de conglomerados de partículas que se expandem de forma uniforme em todo líquido e é limitado pelo tamanho da rede porosa na qual é formada (PERIYASAMI *et al.*, 2022). Se o gel tiver em sua solução precursora partículas coloidais, o gel será coloidal, mas se a solução precursora for uma solução polimérica o gel será denominado “gel polimérico” (PIERRE, 2022). A essência do gel está na relação de sua rede porosa com a solução precursora. Através dessa associação, o gel pode ser mais bem observado e analisado a partir de seus parâmetros termodinâmicos vitais para a aplicabilidade desejada (PAULING, 1929; PERIYASAMI *et al.*, 2022; PIERRE, 2020; KISTLER, 1932). Se a solução inicial for composta por água, o gel correspondente será denominado hidrogel; se a substância inicial for um álcool, o gel formado será um álcoogel (ALI, 2023). Além da caracterização do gel pela sua solução precursora, também podemos particularizar o gel de acordo com sua forma de secagem, ou seja, a remoção do líquido, restando apenas alguns traços residuais. A forma de aerogel é utilizada para a secagem supercrítica e xerogel secagem através de evaporação. O processo sol gel tem início com a escolha da composição química da substância inicial. Essa substância pode ser formada por um óxido orgânico, inorgânico, ou até mesmo combinações moleculares. Em sua grande maioria são sais iônicos metálicos onde a solução coloidal apresenta movimento aleatório entre suas partículas, causando diversas colisões, que são estabilizadas por absorção de substâncias (PAULING, 1929; PERIYASAMI *et al.*, 2022; PIERRE, 2020; KISTLER, 1932; ALI *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2022). A gelificação ocorre com o aumento do pH e da temperatura à qual é submetida a solução (LI *et al.*, 2022; ALFAYA *et al.*, 2002; LIVAGE *et al.*, 1982). Com o aumento do pH o processo é iniciado com o alcóxido, solvente orgânico com base normalmente de álcool, onde por hidrólise, ocorre a formação de partículas com função silanol, as quais formam um sol pela polimerização por condensação que, através da sua propagação, leva à formação do gel (PERIYASAMI *et al.*, 2022; PIERRE, 2020; KISTLER, 1932; ALI *et al.*, 2023; LI *et al.*, 2022; ALFAYA *et al.*, 2002; LIVAGE *et al.*, 1982; INNOCENZI, 2020). A **Figura 5**; mostra um esquema de processo sol gel, no qual é possível obter a partir da suspensão coloidal (sol) partículas, filmes, fibras, cerâmicas densas e aerogéis.

**Figura 5** – Representação esquemática de processamento sol gel



Fonte: adaptado de Innocenzi (2020).

O método sol gel possibilita a obtenção de materiais com baixa temperatura, alta pureza, boa homogeneidade e bom controle estequiométrico. Além disso, todo o procedimento pode ser executado em uma estrutura simples e barata. Mas apesar de tantas qualidades, apresenta desvantagens como alto custo do composto iniciador, o longo período para a obtenção do produto, o uso de substâncias orgânicas tóxicas e a possibilidade de aparecimento de microporos de alguns grupos de hidroxila que podem influenciar nos resultados desejados (ALFAYA *et al.*, 2002).

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Matérias primas e procedimento experimental para a sínteses do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

##### 3.1.1 Matérias Primas

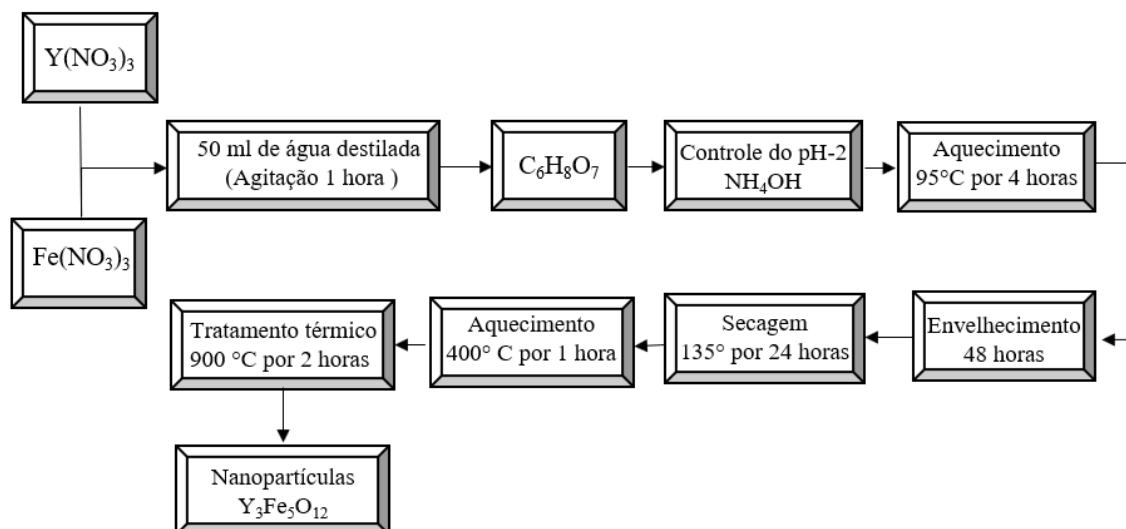
Para a sínteses do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  foram usadas as matérias primas: Nitrato de Ítrio hexahidratado,  $[Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ , 99,95% de pureza], Nitrato de Ferro nonahidratado  $[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$ , 98% de pureza], Nitrato de Érbio pentahidratado  $[Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O]$ , 99,99% de pureza], Nitrato de Cério hexahidratado  $[Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O]$ , 99,99% de pureza] e ácido cítrico anidro  $[C_6H_8O_7]$ , 99,5% de pureza], todos com alta pureza e adquiridos na Sigma Aldrich-Brasil. Além disso, água destilada foi usada como solvente e hidróxido de amônia para o controle do pH (pH =2).

##### 3.1.2. Procedimento experimental para a sínteses do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

A **Figura 6** apresenta um fluxograma de todas as 10 etapas seguidas durante a síntese do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  para a mostra pura. Em primeiro lugar, todos os precursores  $Y(NO_3)_3$ ,  $Fe(NO_3)_3$ , e  $C_6H_8O_7$ , foram pesados para obter uma concentração de 0,04 mol/L em 50 ml de água destilada. As soluções foram agitadas magneticamente à temperatura ambiente por 1 hora. O pH foi mantido em 2 pela adição gota a gota de uma solução de hidróxido de amônia. Em seguida, a mistura foi aquecida a 95°C por 4 h para obter um gel viscoso verde-amarelo, que posteriormente foi envelhecido por 48 h. O gel foi seco a 135°C por 24 horas e depois aquecido a 400°C por 1 hora para eliminar os materiais orgânicos presentes. O produto foi sinterizado a 900°C por 2 horas até a obtenção das nanopartículas de YIG. Esse mesmo procedimento de síntese foi usado para obter as nanopartículas de YIG dopadas e co-dopadas, mantendo a mistura no nível atômico. As amostras foram rotuladas como: YCFE00 (para  $Y_3Fe_5O_{12}$ ), YCFE02 (para  $Y_3Fe_{4,98}Er_{0,02}O_{12}$ ), YCFE20 (para  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_5O_{12}$ ), YCFE22 (para  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_{4,98}Er_{0,02}O_{12}$ ), YCFE24 (para  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_{4,96}Er_{0,04}O_{12}$ ) e YCFE26 (para  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_{4,94}Er_{0,06}O_{12}$ ).



**Figura 6** – Representação esquemática do processo de síntese do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

### 3.2 Técnicas de caracterização usadas no estudo do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

#### 3.2.1 Difração de raios-X

A técnica de difração de raios-X foi usada para confirmar a formação da estrutura cúbica do YIG, assim como para investigar a influência da adição dos cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sobre os parâmetros estruturais: constante da rede ( $a$ ), deformação da rede ( $\epsilon$ ), densidade de discordância ( $\delta$ ) e tamanho de cristalito. Nessa técnica, os raios-X, ao atingirem um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia, pelos elétrons de um átomo. Após a colisão com o elétron, o fóton de raios-X muda sua trajetória, conservando, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Do ponto de vista da física ondulatória, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; cada elétron atua, portanto, como centro de emissão de raios-X (EPP, 2016). Se os átomos que geram este espalhamento permanecerem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando distâncias próximas à do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e efeitos de interferência dos raios-X podem ser observados em vários ângulos (KHOLI *et*

*al.*, 2019). Considerando dois ou mais planos de uma estrutura, as condições para que aconteça a difração de raios-X (interferência construtiva ou em uma mesma fase) dependerão da diferença de caminho percorrida pelos raios-X e o comprimento de onda da radiação incidente, condição demonstrada pela lei de Bragg (RAJESWARI *et al.*, 2020).

No presente trabalho, as medidas de DRX foram realizadas em um difratômetro de raios-X da marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação de Cu-K $\alpha$  (1,5406Å) e filtro de níquel instalado. Todas as medidas foram feitas em amostras em pó usando a geometria Bragg-Brentano no range  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ . O difratômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

### 3.2.2 Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier- FTIR.

A espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier FTIR é uma técnica usada para obter o espectro infravermelho de absorção, emissão e fotocondutividade de sólidos, líquidos e gases (ÖZDEMIR *et al.*, 2022). Para isso, utiliza-se o processo matemático da Transformada de Fourier como um fator de conversão de informações obtidas do espectro real através do interferograma (ZHOU *et al.*, 2022). Com a aplicação desta espectroscopia, é possível identificar a presença de compostos orgânicos e inorgânicos na amostra, dependendo da faixa de frequência de absorção infravermelha de 600–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Os grupos moleculares específicos predominantes na amostra serão determinados por meio de dados de espectro no software automatizado de espectroscopia (RAMAN, 2021).

Neste trabalho, as medições dos Espectros de FTIR foram obtidos em um espectrômetro da Agilent Technology, modelo CARY 630, instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal de Piauí.

### 3.2.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não destrutiva de análise de amostras. É um tipo de espectroscopia vibracional, sendo um método usado para identificar os modos vibracional, rotacional e outros modos de baixa frequência de

uma molécula/moléculas em um sistema mais complexo. A identificação destes modos permite então determinar a estrutura química – dentre outras propriedades físicas e estruturais de uma molécula/moléculas ou compostos (NISHATH *et al.*, 2022). A Espectroscopia Raman usa um fenômeno conhecido como “efeito Raman”, que ocorre quando o dipolo elétrico de uma molécula interage com fótons de luz. Esta interação utiliza a dispersão inelástica da luz, então, quando um fóton de luz incidente do espectrômetro atinge a(s) molécula(s), a frequência espalhada é diferente da frequência original devido à maneira como a(s) molécula(s) se excita(m) e posteriormente se comportam. Essas frequências espalhadas únicas podem então ser usadas para determinar a composição e as propriedades da amostra em análise (NISHATH *et al.*, 2022). Uma vez que essa técnica experimental é sensível aos sítios de ocupação dos íons dopantes em compostos YIG, ela foi aplicada como forma de investigação, em que, através das mudanças nos modos vibracionais específicos, é possível obter uma caracterização estrutural mais detalhada.

No presente trabalho, as medições de Espectroscopia Raman foram obtidas em um Espectrômetro Raman, modelo Senterra da Bruker, com microscópio Olympus BX50 acoplado e um dispositivo de carga acoplada (CCD – “Charge-Coupled Device”) como detector. O Espectrômetro Raman está instalado no Laboratório de Física dos Materiais (FisMat) da Universidade Federal do Piauí.

### 3.2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia de energia dispersiva

A Microscopia Eletrônica de Varredura é uma técnica de caracterização de materiais, aplicada para a visualização de estruturas não visíveis a olho nu. Imagens obtidas com aplicação desta técnica são resultados de interações entre o material e o feixe de elétrons fornecido pelo equipamento (RAM SANKHI *et al.*, 2020), uma vez que seu funcionamento é baseado em um feixe de elétrons que faz o mapeamento do material, transmitindo o sinal resultante para uma tela catódica. A maioria desses equipamentos utiliza um filamento de tungstênio operando com uma diferença de potencial de 50 kV (ADEYEVE, 2015). Com o microscópio eletrônico de varredura é possível obter imagens com resoluções entre 2 nm e 5 nm com aumento de até 10.000 vezes (RAM SANKHI *et al.*, 2020; ADEYE *et al.*, 2015). A maioria dos microscópios eletrônicos modernos tem acoplado um detector de energia dispersiva (EDS) tendo como função principal a análise qualitativa e semiquantitativa dos elementos com

número atômico superior a 11. Os sinais produzidos em um sistema MEV/EDS incluem elétrons secundários e retroespalhados que são usados na formação de imagens para análise morfológica, bem como raios-X usados para identificação e quantificação de produtos químicos presentes em concentrações detectáveis (SINHA *et al.*, 2019).

Neste trabalho, as imagens de MEV foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura da TESCAN, modelo VEGA3, correspondente a um sistema de emissão termiônica de tungstênio e os espectros de energia dispersiva foram obtidos pelo detector de espectroscopia de energia dispersiva por Raio-X (EDS) acoplado ao MEV, da Oxford modelo 51-ADD0048. Todas as medidas foram feitas em amostras em pó. O microscópio está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

### 3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta poderosa e versátil empregada para caracterizar um material em escala nano. O microscópio eletrônico de transmissão (MET) nos fornece imagens com alta resolução e informações sobre as composições e morfologia, sendo elas apresentadas de forma quantitativa ou qualitativa (CAO, 2022). Seu princípio de funcionamento é baseado no feixe de elétrons, que são emitidos sob altas diferenças de potenciais através das colunas de elétrons, em que as lentes eletromagnéticas focalizam o feixe de elétrons até a amostra. Ao interagir com a amostra, ocorre o fenômeno de dispersão em diferentes tipos de radiação, os elétrons transmitidos são analisados através do detector onde, por fim, são codificados através de sinal de imagens (TORRENT, 2002). As imagens de MET foram feitas em um Microscópio Eletrônico de Transmissão, modelo Jeol JEM-1200EX-II, energia do elétron: 120 keV, sistema de captura CCD digital Gatan Orius. O microscópio está instalado Universidade Federal do Pará.

### 3.2.6 Método BET

A análise de Brunauer-Emmett-Teller (BET) é uma técnica de caracterização física que fornece dados quantitativos sobre a área de superfície específica e distribuição de porosidade de materiais sólidos. Seu funcionamento se baseia na análise e

interpretação das isotermas de adsorção. Com base nas isotermas de adsorção de moléculas de gás não reativo – como nitrogênio a 77 K ou argônio a 87 K. As isotermas obtidas são transformadas no gráfico BET linearizado e, com a análise dos gráficos, é possível obter a distribuição dos poros, o tamanho dos poros e a área superficial (ZOU *et al.*, 2021; NARAIN, 2020; THOMAS *et al.*, 2019).

No presente trabalho as propriedades texturais do composto foram analisadas usando um instrumento Quantachrome Autosorb-iQ. As áreas superficiais e distribuições de tamanho de poros foram medidas pelos métodos Brunauer-Emmett-Teller (BET) e Barrett-Joyner-Halenda (BJH), respectivamente. O equipamento está instalado no Departamento de Engenharia Química, da Universidade Federal de Pernambuco.

### 3.2.7 Espectroscopia por reflectância difusa

A Espectroscopia de Infravermelho de Refletância Difusa é um procedimento experimental não evasivo. A reflectância é a quantidade base que caracteriza o processo de reflexão e ela pode ser descrita como a razão entre o fluxo radiante pelo fluxo incidente (SINHA *et al.*, 2019). A radiação incidente pode ser caracterizada como um comprimento de onda e esse comprimento de onda, ao interagir com os grãos na amostra, terá componente especular e difuso. A análise de reflectância difusa visa estudar os espectros absorvidos, tendo como objetivo caracterizar e identificar o material (ZOU *et al.*, 2021). A obtenção de um espectro de reflectância difusa (DR) é baseada em estímulos externos e internos, seguindo a física ocular para a formação de cores. Qualquer cor pode ser identificada por apenas 3 estímulos, que representa a energia radiante de determinada composição espectral que foi absorvida pela amostra. Os espectros de estímulos internos podem ser convertidos com valores conhecidos como tristímulus, denominados X, Y, Z, que no espectrofotômetro são convertidos em coordenadas de cromaticidade (ZOU *et al.*, 2021).

Nesta pesquisa, os espectros de Refletância Difusa foram obtidos em um espectrofotômetro de UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-2700. O espectrofotômetro está instalado no Centro Multiusuário de Pesquisa e Caracterização de Materiais (CEMUPEC) da Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho.

### 3.2.8 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

A Magnetometria de Amostras Vibrante é baseada na lei de indução de Faraday e permite obter informações sobre o momento magnético de um material (SINHA *et al.*, 2019). Neste equipamento, a amostra é introduzida em um campo magnético externo constante e uniforme que induz uma magnetização na amostra. À medida que a amostra é magnetizada é, então, vibrada e introduz perturbações no campo magnético externo. Um conjunto de bobinas ou alguns sensores de campo magnético podem ser dispostos ao redor da amostra para medir essas perturbações (ZOU *et al.*, 2021). O MAV é assim chamado porque vibra a amostra em torno de sua posição de equilíbrio em frequências de 40-80 Hz. Isso altera o fluxo nas bobinas e produz uma força eletromotriz proporcional à magnetização da amostra.

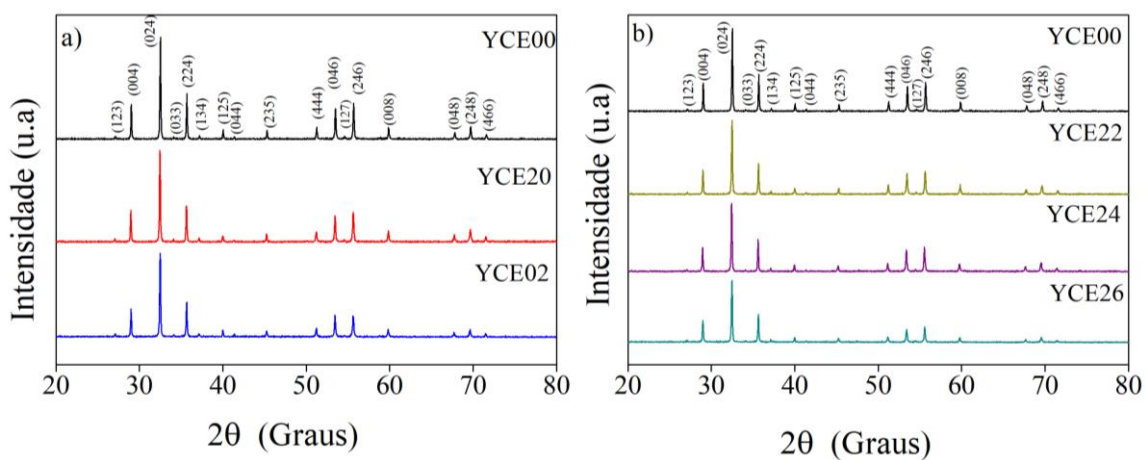
As curvas de magnetização, essenciais para a investigação do comportamento magnético do YIG dopado e co-dopado com cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Ce}^{3+}$  foram medidas usando um Magnetômetro de Amostra Vibrante, modelo EV9 marca Microsense, campo de até 1,8 T e em temperatura ambiente. O Magnetômetro está instalado no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Investigação por DRX do efeito da adição de cátions de $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ sobre a estrutura cristalina do YIG

A composição de fases e os parâmetros estruturais de todas as amostras estudadas foram determinados através da análise dos padrões de raios-X correspondentes. A **Figura 7** exibe os padrões de DRX na faixa de  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ , para o composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizado pelo método sol gel. Pode ser observado que todas as amostras apresentam picos de difração em posições próximas, que foram identificados a partir da base de dados de cristalografia (*Crystallographic Open Database*), número de referência: COD 96-100-8629 (GRAZULIS *et al.*, 2012). Todos os padrões de DRX correspondem à composição monofásica do composto granada de ferro ítrio, correspondendo à estrutura cristalina centrossimétrica cúbica. Portanto, é razoável inferir que, para a faixa de concentração de dopantes utilizadas, os cátions trivalentes de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  não conduzem à formação de fases secundárias e substituem parcialmente os cátions  $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina de YIG, considerando a fórmula química general  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) composto.

**Figura 7** – Padrões de difração de raios-X do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ). a) YIG puro e dopado, b) YIG puro e co-dopado.



Fonte: autora, 2022.

Em resumo, de acordo com a análises qualitativa dos padrões de DRX, podemos assegurar que o método de sínteses usado promove a formação uma única fase para o composto granada de ferro ítrio, mesmo substituindo cátions dopantes. Leal (*et al.*, 2020) relataram a formação monofásica de nanopartículas YIG dopadas e co-dopadas com cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ , para em uma faixa similar de baixa concentração de cátions dopantes e usando o método sol- gel.

Por outro lado, espera-se que a substituição dos cátions de  $\text{Y}^{3+}$  por  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  por  $\text{Fe}^{3+}$  contribuam para variações nas propriedades estruturais da granada de ferro ítrio. Nesse sentido, foi determinada a constante de rede  $a$ , usando a equação para estruturas cúbicas:

$$a = d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (23)$$

Nesta relação  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller e  $d_{hkl}$  representa a distância interplanar (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019). Além disso, foi calculado o tamanho médio de cristalito,  $D$ , para todas as amostras usando a relação:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (24)$$

Onde  $K$  é o fator de forma (0,9),  $\beta$  é a largura à meia altura (FWHM, em radianos) corrigido para o alargamento instrumental dos picos de DRX,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  (1,54056 Å) e  $\theta$  é o ângulo de difração para o pico mais intenso, identificado como (024) pelos índices de Miller ( $hkl$ ) correspondentes (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; SIVAKAMI *et al.*, 2016). Também foi calculado a deformação da rede  $\varepsilon$  para todas as amostras, usando a equação (TOLANI *et al.*, 2019; YOUSAF *et al.*, 2020):

$$\varepsilon = \frac{\beta}{4 \tan \theta} \quad (25)$$

A **Tabela 1**, mostra os principais parâmetros estruturais calculados a partir das medidas de difração de raios- X. Especificamente, estão listados os valores da constante da rede ( $a$ ), tamanho médio de cristalito ( $D$ ), deformação de rede ( $\varepsilon$ ), densidade de



discordância ( $\delta$ ). Como pode ser observado na **Tabela 1** e na **Figura 7**, o tamanho de cristalito experimentam uma ligeira diminuição com o aumento do teor de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  para o composto  $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_{(5-y)}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ . Além disso, as amostras dopadas, com composições  $\text{Y}_3\text{Fe}_{4,98}\text{Er}_{0,02}\text{O}_{12}$  e  $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , apresentam menor tamanho de cristalito (58 e 61 nm, respectivamente) do que a amostra não dopada  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  (65nm). Resultados semelhantes foram relatados por Peña-Garcia (*et al.*, 2019) para nanopartículas YIG dopadas com Ni na faixa de concentração de dopante entre 0,00 e 0,03. Nota-se que, para a amostra dopada com cátions de  $\text{Er}^{3+}$  e co-dopadas com cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  (especificamente com  $\text{Er}^{3+}$  em maior concentração), o decréscimo relativo no tamanho médio de cristalito é em torno de 11%. Considerando que todas as amostras foram obtidas sob as mesmas condições, é razoável concluir que para o composto granada de ferro ítrio, a inserção combinada dos cátions  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , de acordo com a fórmula química geral  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$  e  $0,00 \leq y \leq 0,06$ ), desempenha um papel inibidor no crescimento do tamanho do cristalito, ressaltando a influência dos cátions  $\text{Er}^{3+}$ . Isso ocorre porque as inserções de impurezas ( $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ ) na estrutura cristalina do YIG provocam tensões e deformações internas na rede que dificultam os mecanismos de nucleação e crescimento de cristalitos (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2020; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; MUSTAPHA *et al.*, 2019; CASTRO-LOPES *et al.*, 2020).

**Tabela 1** – Principais parâmetros estruturais calculados a partir das medidas de difração de raios-X.

Amostras	YCFE00	YCFE02	YCFE20	YCFE22	YCFE24	YCFE26
D (nm)	65	58	61	60	60	58
$\delta$ ( $\times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ )	0,237	0,297	0,269	0,278	0,278	0,297
$a$ (Å)	12,3088	12,3183	12,3277	12,3211	12,3371	12,3259
$\epsilon$ (%)	0,190	0,214	0,204	0,205	0,206	0,214

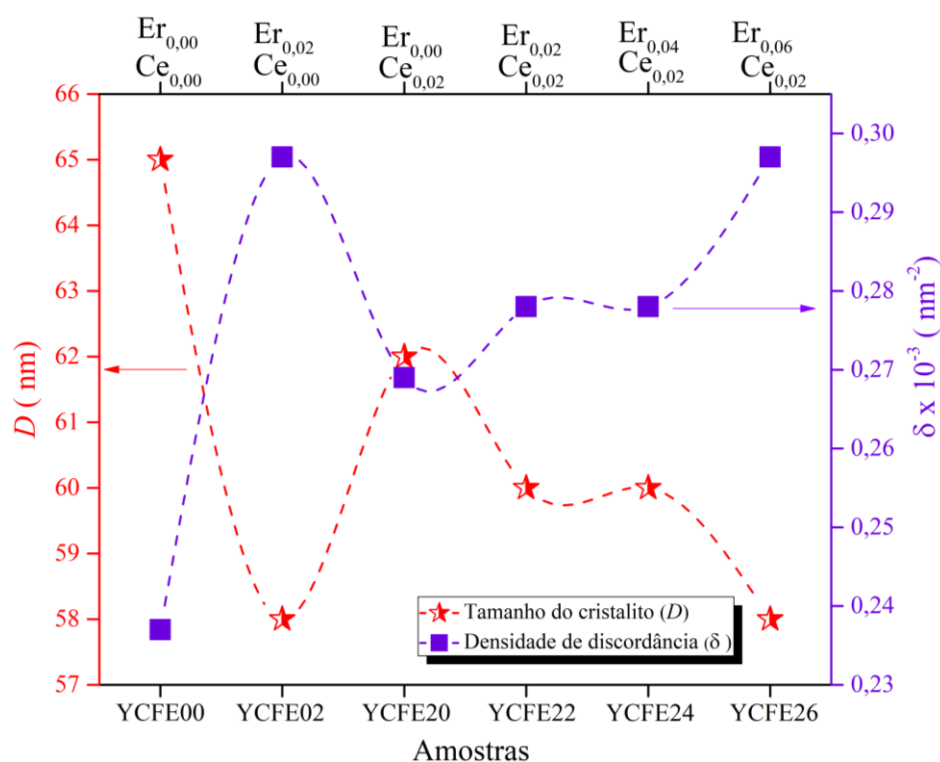
Fonte: autora, 2022.

Por outro lado, como o parâmetro densidade de discordâncias ( $\delta$ ) depende do inverso do quadrado do tamanho médio dos cristalitos, conforme a relação (BHALEKAR *et al.*, 2019):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (26)$$

Ele deve aumentar com a diminuição do tamanho dos cristalitos, o que é evidenciado pelos valores correspondentes listados na **Tabela 1** e na **Figura 8**. Para a amostra YCFE00, o valor calculado foi  $0,237 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ , enquanto um aumento para  $0,297 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$  foi obtido para as amostras YCFE02 e YCFE26, representando um significativo incremento relativo de 25,3%. A densidade de discordâncias pode ser interpretada como uma medida das lacunas e defeitos na estrutura cristalina (BHALEKAR *et al.*, 2019; ZAINI *et al.*, 2022). Portanto, o aumento da deformação da rede com a inclusão de cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura cristalina YIG, também pode ser atribuído à mudança no tamanho médios dos cristalitos, ou seja,  $D$  diminui à medida que o teor de dopante aumenta, acompanhado de possíveis formações de vacâncias de oxigênio e outros defeitos intrínsecos.

**Figura 8** – Tamanho do cristalito e densidade de discordâncias do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).

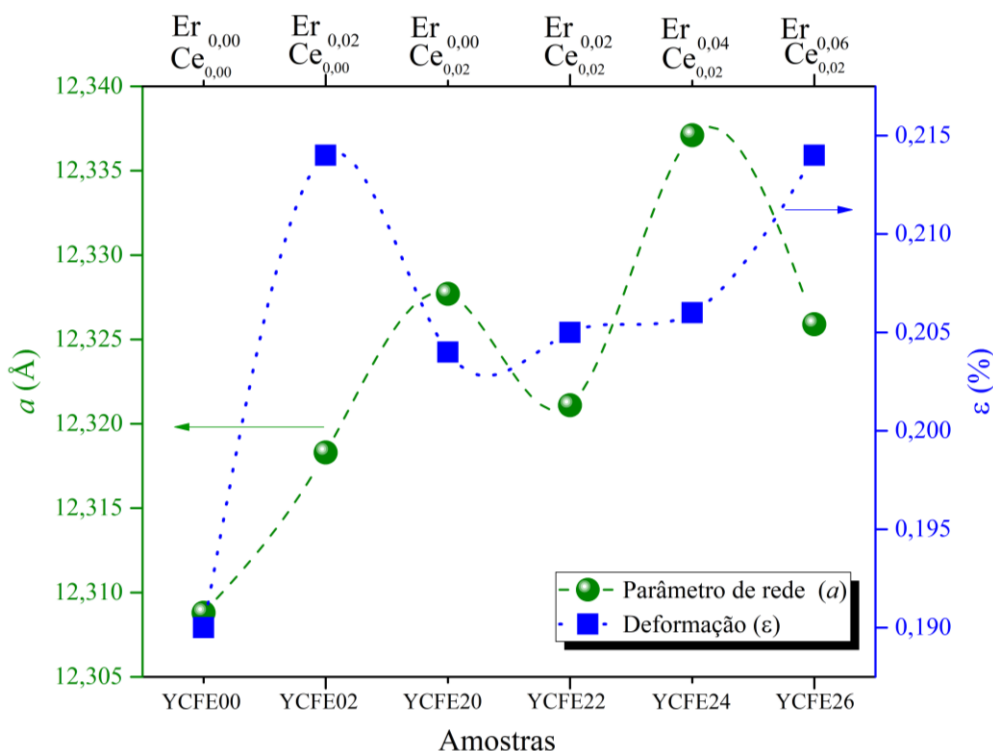


Fonte: autora, 2022.

Por outro lado, podemos observar que o parâmetro de rede ( $a$ ) experimenta um ligeiro aumento com o teor de dopante na estrutura cristalina YIG, variando entre 12,3088 Å e 12,3371 Å. Para amostras YCFE02 e YCFE20, um aumento de 0,08 e 0,15% respectivamente, foi obtido se comparado com a amostra pura (YCFE00). Um

aumento de 0,23% foi obtido para a amostra co-dopada (YCFE24), em que  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  foram combinados como cátions dopantes de acordo com a fórmula química para esta composição ( $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_{4,96}\text{Er}_{0,04}\text{O}_{12}$ ). As variações do parâmetro de rede podem ser observadas na **Tabela 1** e na **Figura 9**.

**Figura 9** – Parâmetro de rede e deformação da rede do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



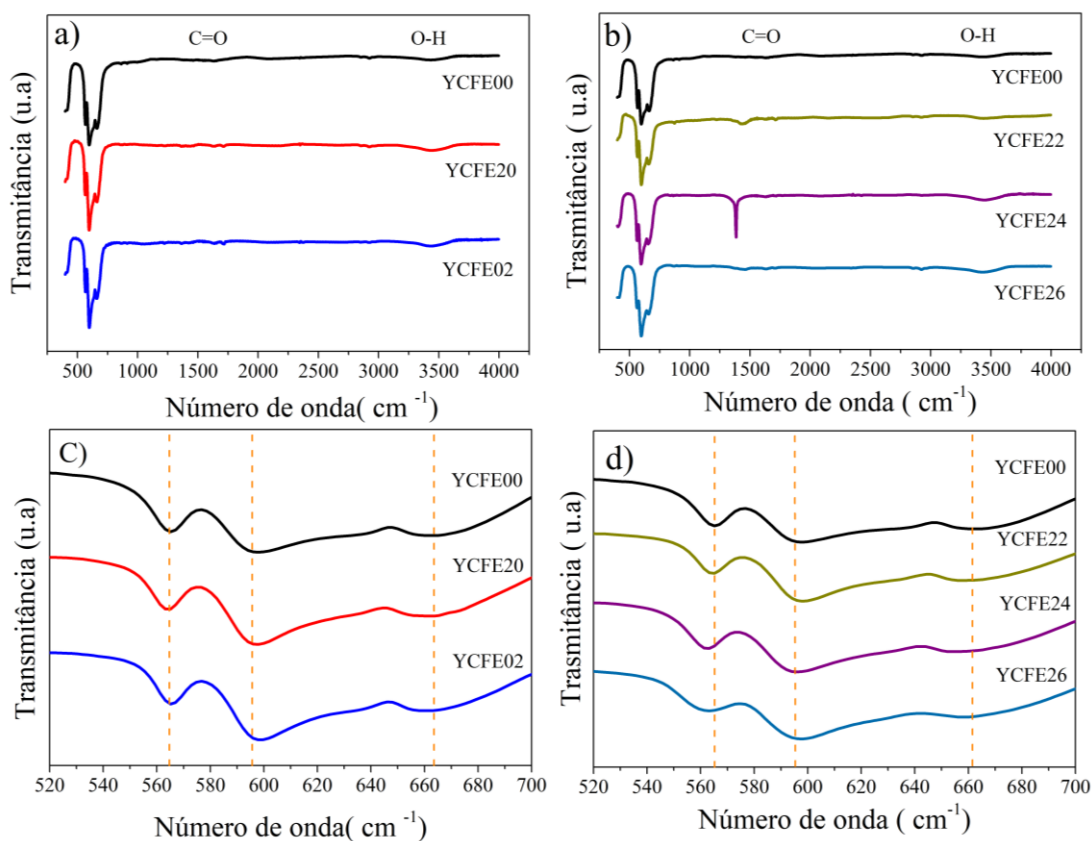
Fonte: autora, 2022.

Este não é um resultado inesperado, considerando que tanto o raio iônico do  $\text{Ce}^{3+}$  (1,07 Å) quanto o do  $\text{Er}^{3+}$  (0,89 Å) são maiores que os do  $\text{Y}^{3+}$  (0,92 Å) e do  $\text{Fe}^{3+}$  (0,64 Å) (BHALEKAR, 2019). Peña-Garcia (*et al.*, 2019) também relataram um aumento da constante de rede com o teor de dopante para nanopartículas de YIG dopadas com Ni sintetizadas pelo método sol-gel. A ideia acima, em relação às diferenças de raio iônico entre os cátions hospedeiro e dopante, também explica o aumento dos valores de deformação de rede ( $\epsilon$ ) para todas as amostras dopadas e co-dopadas, com um valor máximo de 0,214%, que é 1,13 vezes maior que o valor corresponde à amostra não dopada.

## 4.2 Estudo por FTIR do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

Como mencionado acima, a análise de DRX sugere que os cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  substituem os cátions  $Y^{3+}$  e  $Fe^{3+}$ , respectivamente, na estrutura cristalina do YIG. Agora, com o objetivo de aprofundar esta questão e considerando que a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), trata-se de uma técnica extremamente útil e amplamente utilizada para a caracterização de estruturas cristalinas como as do YIG, onde foram realizadas medições em todas as amostras estudadas. A **Figura 10** exibe as bandas de absorção de FTIR correspondentes o composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizados pelo método Sol- Gel.

**Figura 10** – Espectros FTIR do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

Espectros semelhantes podem ser observados para todas as amostras, o que confirma a formação da estrutura cristalina do YIG com grupo espacial cúbico centrossimétrico, conforme observado a partir da análise de difração de raios-X. Além

disso, todas as amostras exibiram espectros FTIR com formato semelhante ao relatado por Peña-Garcia (*et al.*, 2016) e Leal (*et al.*, 2020) para nanopartículas de YIG dopadas com Ni e YIG co-dopadas com Er-Cr, respectivamente obtidas por pelo método sol-gel.

Os modos vibracionais mais representativos da estrutura cristalina do YIG, e que estão relacionados às ligações Fe - O, estão localizados na faixa de 500 a 800  $\text{cm}^{-1}$  (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016). Por esta razão, esse intervalo dos espectros foi amplificado e mostrado na **Figura 10c** e **10d** para o composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ). Para maiores valores de número de onda, ou seja, para valores entre 800 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , pequenos picos de absorção aparecem em torno de 3448 e 1646  $\text{cm}^{-1}$  associados às vibrações de estiramento OH do grupo hidroxila das moléculas de água adsorvidas e de flexão OH (LEAL *et al.*, 2020; WU *et al.*, 2021; KUDELSKI *et al.*, 2008), respectivamente. A partir da **Figura 10c**, é possível observar um pequeno desvio para o vermelho do pico em torno de 565  $\text{cm}^{-1}$  da amostra YCFE02 (dopado apenas com cátions de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios de Fe) em relação à amostra YCFE00 (não dopada). Não foi encontrado deslocamento significativo no espectro correspondente à amostra YCFE20, se comparado à amostra de YIG não dopada (YCFE00).

Este resultado era esperando uma vez que, para a amostra YCFE20, a inserção dos cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG, ocorre nos sítios dodecaédricos, ocupados por cátions de  $\text{Y}^{3+}$ . Para as amostras co-dopadas, foi observado um deslocamento do pico localizado em torno de 563  $\text{cm}^{-1}$  em relação à amostra YCFE00. Esse pico está centralizado em torno de 565  $\text{cm}^{-1}$  nos espectros de FTIR correspondentes. Em primeiro lugar, os deslocamentos para números de onda menores corroboram a expansão da rede cristalina com o aumento do teor de dopante, como foi obtido por meio da análise dos padrões de difração de raios-X. De acordo com o relatado por Wu (*et al.*, 2021) para o composto  $\text{Y}_{(3-x)}\text{La}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , a inclusão de cátions de  $\text{La}^{3+}$  causa uma expansão da rede, que foi refletida pelos deslocamentos das bandas da rede local tetraédrica e octaédrica para números de onda mais baixos nos espectros de FTIR correspondentes. Em segundo lugar, esses resultados corroboram que, como pode ser inferido a partir das composições estequiométricas para as amostras  $\text{Y}_3\text{Fe}_{(5-y)}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  (dopado) e  $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_{(5-y)}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  (co-dopado), os cátions de  $\text{Er}^{3+}$  substituem os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina YIG, sem qualquer formação de fase secundária e para as concentrações de dopantes usadas.

Em terceiro lugar, a análise FTIR sugere que, nas amostras em estudo, os cátions  $\text{Er}^{3+}$  inseridos nos sítios  $\text{Fe}^{3+}$  induzem uma distorção mais marcante na rede cristalina do YIG do que os cátions  $\text{Ce}^{3+}$  nos sítios dodecaédricos (onde originalmente são encontrados os cátions  $\text{Y}^{3+}$ ). Isso pode ser explicado considerando que a diferença entre os raios iônicos do  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  é 39% em relação ao raio iônico dos cátions hospedeiros, é maior do que os raios iônicos do  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  (16%).

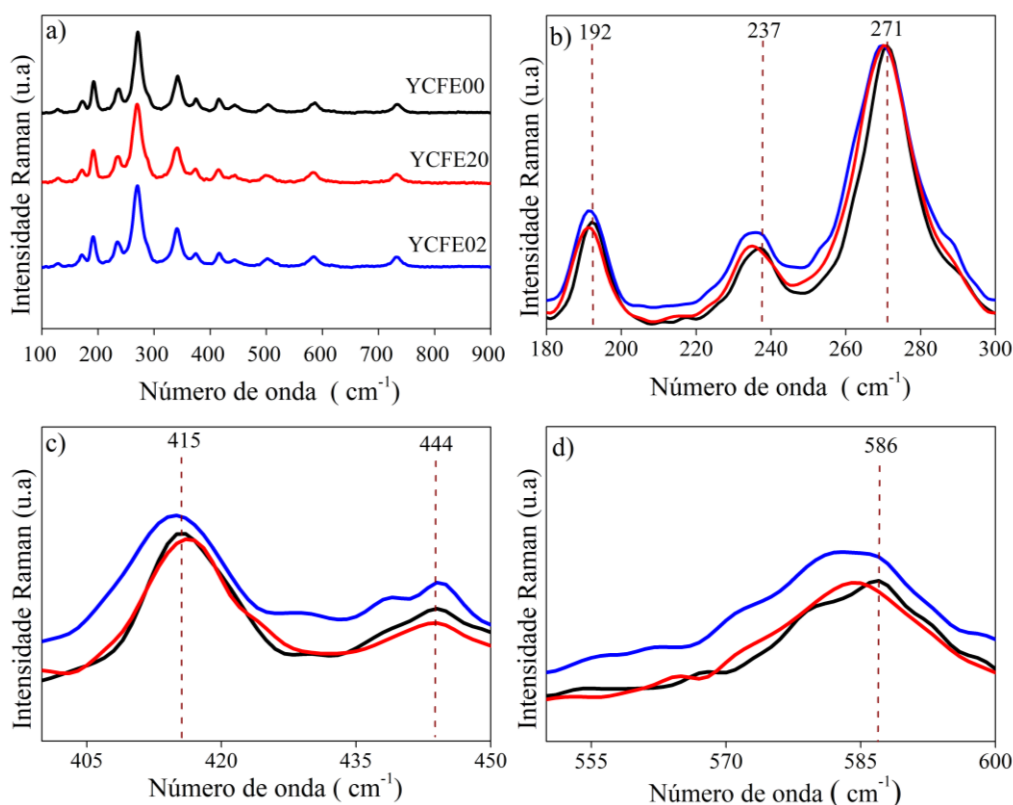
### 4.3 Análise de espectros Raman a temperatura ambiente do composto $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

Para corroborar os resultados obtidos por DRX e investigar o efeito da distribuição de cátions sobre os modos vibracionais típicos da estrutura cristalina da Granada de Ferro Ítrio, medições de Espectroscopia Raman foram feitas em todas as amostras. Esta técnica pode ser usada para obter informações sobre a estrutura cristalina porque os modos vibracionais são muito sensíveis a defeitos cristalinos, tensão e concentração dopante (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; LEAL *et al.*, 2020; VEDRTNAM, 2020). É conhecido que a estrutura cúbica de corpo centrado da granada de ferro ítrio com 160 átomos pertence ao grupo espacial  $\text{Ia}\bar{3}\text{d} - O_h^{10}$ . O espectro Raman de granadas tem sido geralmente interpretada assumindo que os diferentes modos poderiam ser atribuídos às vibrações dos sítios tetraédricos, octaédricos e dodecaédricos. No entanto, a atribuição de cada modo Raman para um único sítio não é direta porque as vibrações de diferentes poliedros são fortemente acoplados uns aos outros. De acordo com teoria do grupo, espera-se 25 modos Raman-ativos ( $3A_{1g} + 8E_g + 14T_{2g}$ ) no espectro do YIG. Foram observados 12 dos 25 modos Raman ativos teoricamente previstos, o que é resultado de alguns modos serem extremamente fracos, além de uma degenerescência acidental de vários modos à pressão ambiente (HUME-RUTHERY *et al.*, 1934).

As **Figuras 11 e 12** exibem os espectros Raman a temperatura ambiente do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizados pelo método sol-gel. Como pode ser observado, todas as amostras exibiram espectros semelhantes, característicos da estrutura cristalina do YIG cúbica (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; HUME-RUTHERY *et al.*, 1934) o que também foi confirmado pelos padrões de difração de raios-X e pelos espectros de FTIR. Na **Figura 11b, c e d** podem ser observados pequenos deslocamentos de alguns picos para as amostras de YIG dopadas se comparadas à amostra não dopada. Um desvio para o

vermelho mais acentuado (cerca de  $2 \text{ cm}^{-1}$ ) ocorre nos picos de  $237$  e  $587 \text{ cm}^{-1}$ , associado às vibrações dos cátions nos sítios dodecaédricos e ao alongamento do Fe - O nos sítios do  $\text{Fe}^{3+}$  (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; MATILLA-ARIAS *et al.*, 2022; CHEN *et al.*, 2016). Este fenômeno é um indicativo de que a inclusão de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  nos sítios de  $\text{Fe}^{3+}$  induz distorções na rede cristalina que afetam os sítios dodecaédricos e, ao mesmo tempo, a substituição dos cátions de  $\text{Y}^{3+}$  por cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  nos sítios dodecaédricos causa distorções na estrutura da rede local dos sítios ocupados pelos cátions de  $\text{Fe}^{3+}$ . Isto que pode se dar devido às diferenças entre os raios iônicos dos cátions da rede hospedeira e os cátions dopantes, que causam efeitos simultâneos como menor comprimento de ligação e maior ângulo de distorção na estrutura cristalina do YIG (GOLKARI *et al.*, 2020).

**Figura 11** – Espectros Raman das amostras  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,02$ ).

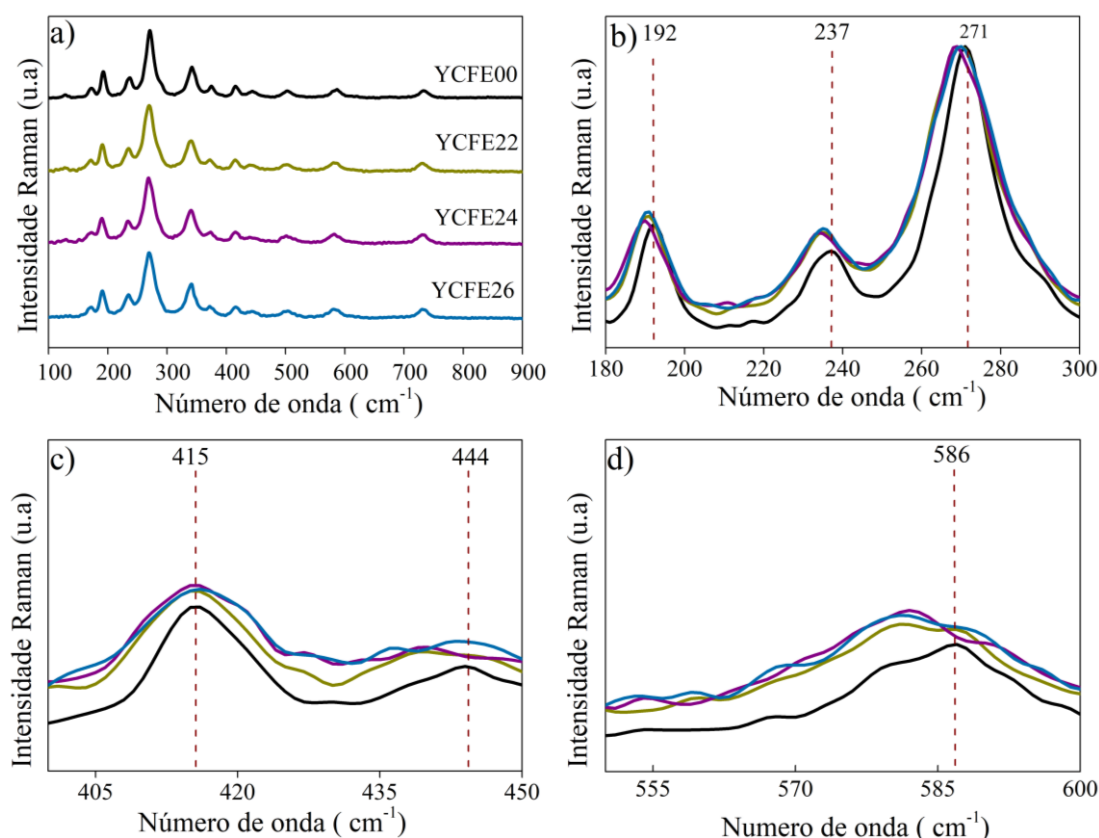


Fonte: autora, 2022.

Para amostras co-dopadas, com o aumento do teor de  $\text{Er}^{3+}$ , em geral, vários modos vibracionais experimentam um deslocamento para valores de número de onda mais baixos, em relação aos modos vibracionais Raman da amostra de YIG não dopada

(Figura 12b, c e d). Especificamente aos modos  $T_{2g}$ , em torno de 237 e 271  $\text{cm}^{-1}$ , associados aos movimentos vibracionais dos cátions que ocupam os sítios dodecaédricos (PEÑA-GARCIA, 2019; MONTESEGURO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016), houve uma variação de 3 e 2,8  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, para a amostra com composição  $\text{Y}_{2.98}\text{Ce}_{0.02}\text{Fe}_{4.96}\text{Er}_{0.04}\text{O}_{12}$  (YCFE24), se comparado à amostra pura. Este resultado sugere que os cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  substituem os cátions de  $\text{Y}^{3+}$  em sítios dodecaédricos. Chen (*et al.*, 2016) confirmaram a substituição de cátions de  $\text{Y}^{3+}$  por cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  por meio de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) para nanopartículas YIG dopadas com Ce. Além disso, com base em medições Raman e XPS, Golkari (*et al.*, 2020) demonstraram a presença do cátion  $\text{Ce}^{3+}$  no composto magnético  $\text{Y}_{2.75}\text{Ce}_{0.02}\text{Eu}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

**Figura 12** – Espectros Raman das amostras  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

Por outro lado, foi relatado por vários autores (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; MONTESEGURO *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2016) que os modos vibracionais



localizados na faixa entre 400 e 800  $\text{cm}^{-1}$  correspondem ao alongamento Fe - O dos sítios tetraédricos e octaédricos da estrutura cristalina YIG. Com relação a isso, na **Figura 12**, é possível observar que todos os picos em torno de 444 e 587  $\text{cm}^{-1}$ , correspondentes às amostras co-dopadas, também se deslocam para números de onda mais baixos.

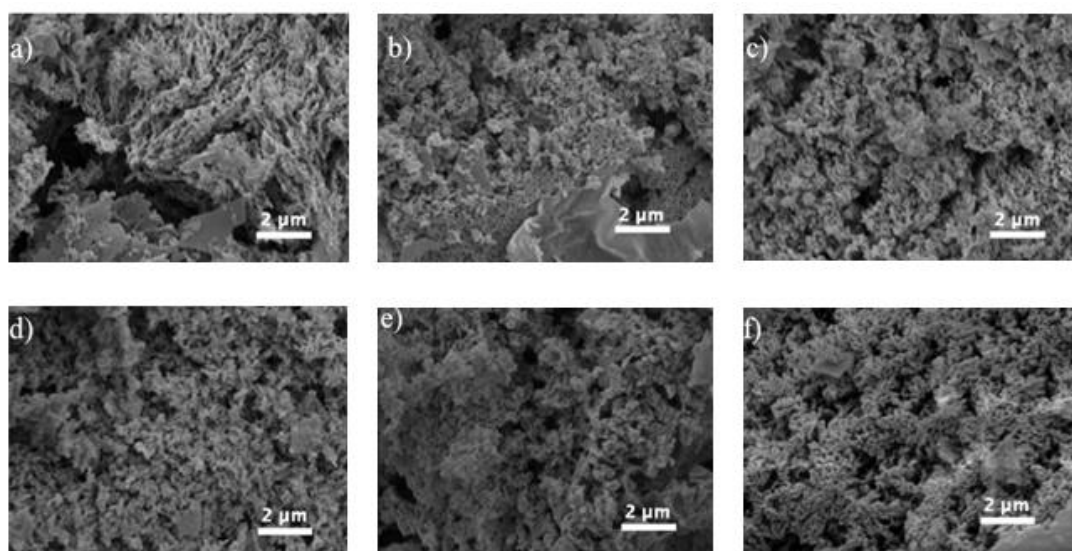
O comportamento é mais acentuado para o Espectro Raman da amostra YCFE24, cujos modos  $T_{2g}$  em torno de 440 e 581  $\text{cm}^{-1}$  estão deslocados 4 e 6  $\text{cm}^{-1}$  abaixo das posições 444 e 587  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, que correspondem aos modos vibracionais de amostra não dopada (YCFE00). Esse resultado atesta que os cátions de  $\text{Er}^{3+}$  substituem os cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios ocupados pelo  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. Levando em consideração que os deslocamentos mais significativos ocorrem para os picos correspondentes aos sítios de ferro, a análise dos Espectros Raman também confirma, como os espectros FTIR, que a inclusão de  $\text{Er}^{3+}$  causa maior deformação na rede cristalina do que os cátions de  $\text{Ce}^{3+}$ , no composto com fórmula química geral:  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  para a faixa de concentração de dopantes de  $0 \leq x \leq 0,02$  e  $0 \leq y \leq 0,06$ , considerando a explicação referente à diferença relativa do raio iônico entre os cátions  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Y}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ .

#### **4.4 Influência da adição de $\text{Ce}^{3+}$ e $\text{Er}^{3+}$ sobre a morfologia e propriedades texturais.**

Até o momento, todas as análises realizadas são essenciais para a posterior discussão das propriedades magnéticas, pois é sabido que as propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação do YIG dopado, estão relacionadas não apenas à concentração do dopante, mas também à sua natureza e locais de ocupação preferencial (YOUSAF *et al.*, 2020; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016), bem como com defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio (MONTESEGURO *et al.*, 2014). Além disso, parâmetros magnéticos como a remanência e a coercividade são fortemente dependentes da microestrutura do material, como, por exemplo, a forma, o tamanho do grão e a porosidade (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016). Por esta razão, como estudo complementar, a morfologia do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizados pelo método sol-gel foi analisado por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e as imagens são exibidas na **Figura 13a-f**.

As micrografias das amostras preparadas revelam que muitos dos grãos têm formas irregulares, alguns semelhantes a corais e outros esférico. Devido às interações magnéticas dipolo-dipolo os grãos estão aglomerados (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2019; AGAMI *et al.*, 2020; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016). Vale ressaltar que, em todas as amostras, existem regiões onde pequenos grãos tendem a se fundir com outros grãos, formando placas organizadas, provavelmente como resultando do aumento da densificação em algumas áreas.

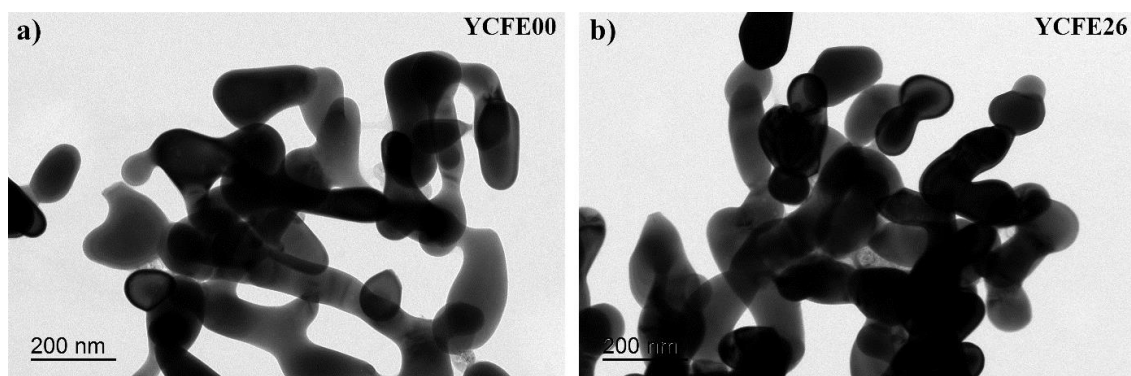
**Figura 13** – Imagens de MEV das nanopartículas do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ,  $(0,00 \leq x \leq 0,02)$  e  $(0,00 \leq y \leq 0,06)$



Fonte: autora, 2022.

Por outro lado, a forma coral das partículas de YIG foram confirmadas através das imagens de microscopia eletrônica de transmissão. A **Figura 14** mostra imagens de MET para as amostras YCFE00 e YCFE26. Resultados semelhantes foram relatados para YIG dopado e co-dopado com cátions de metais de transição e de terras raras por diversos autores (CALAND *et al.*, 2020; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; BORADE *et al.*, 2019; THOMMES *et al.*, 2014). De acordo com Borade (*et al.*, 2019), esses aglomerados são uma confirmação da elevada reatividade da composição e consequentemente das interações magnéticas das partículas primárias que se juntam para formar partículas secundárias de tamanhos maiores. Finalmente, pelas imagens de MEV e MET, é possível confirmar que as baixas concentrações de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  usadas no estudo, não alteram significativamente a morfologia das partículas.

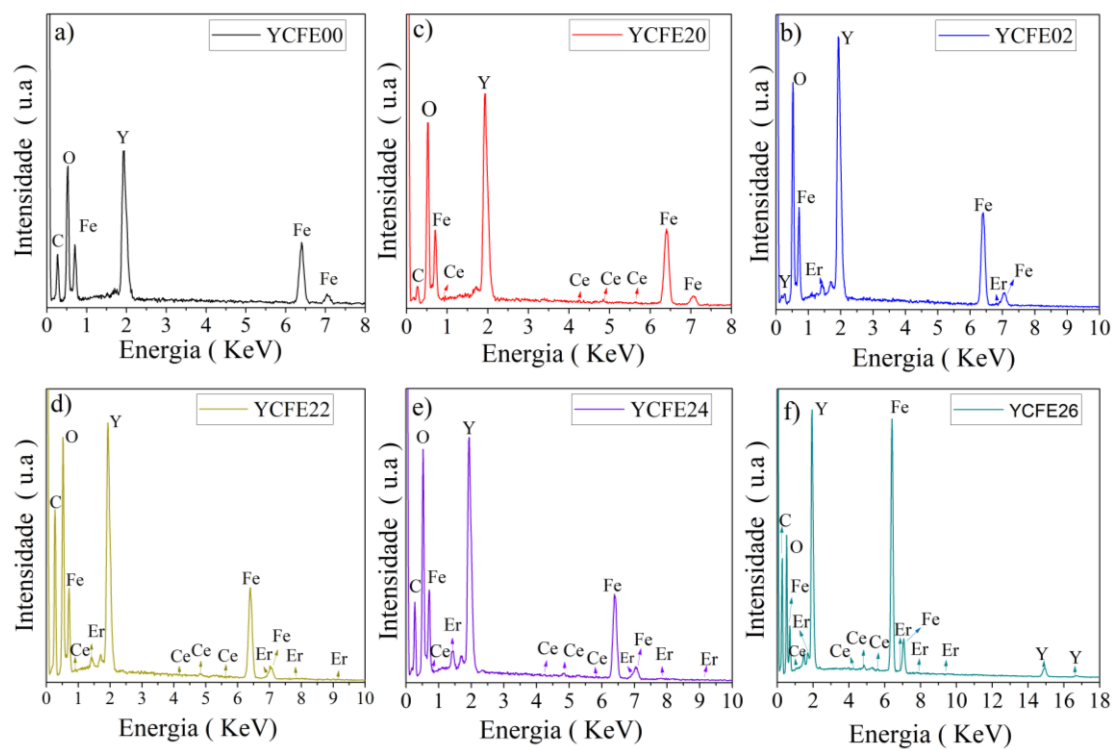
**Figura 14** – Imagens MET para amostras YCFE00 e YCFE26



Fonte: autora, 2022.

Para confirmar a presença dos cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura cristalina, foram feitos espectros de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS) em todas as amostras. Os espectros EDS para as amostras YCFE00, YCFE20, YCFE02, YCFE22, YCFE24 e YCFE26 são exibidos na **Figura 4.9a-f**.

**Figura 15** – Espectros de EDS do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ , ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



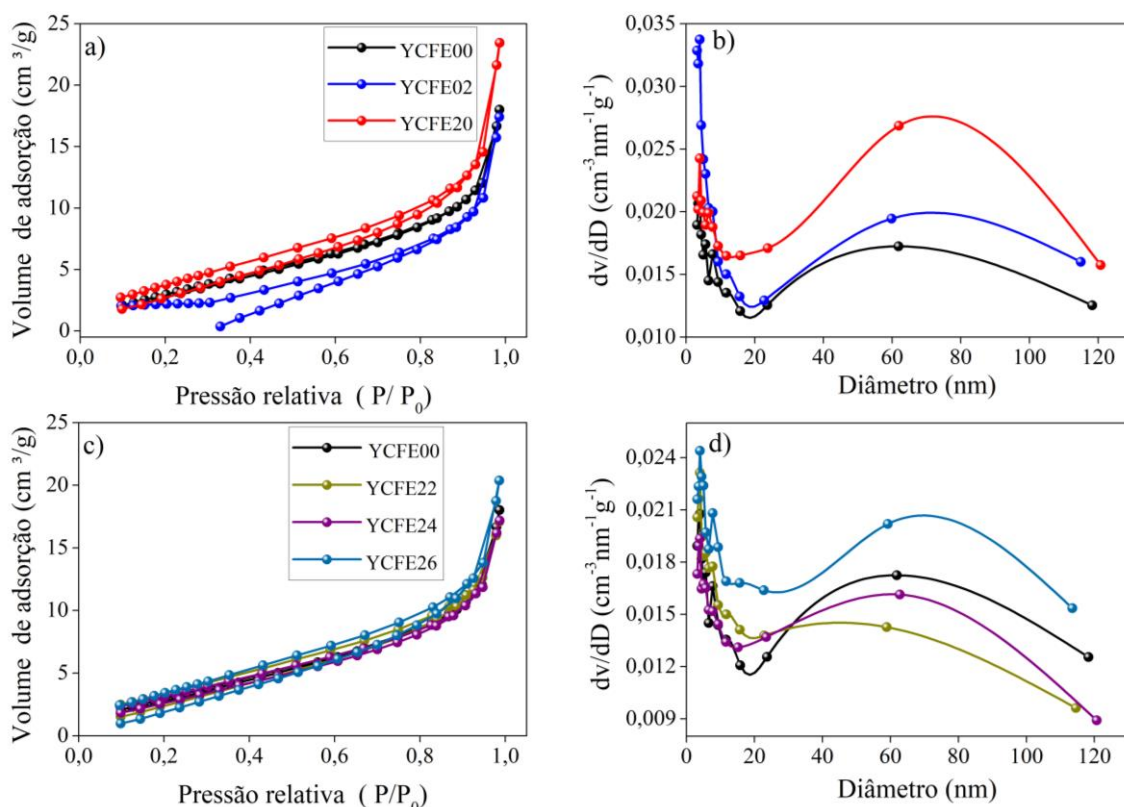
Fonte: autora, 2022.

Em todos os espectros, os picos associados aos elementos Y, Fe e O confirmam

a formação da fase cúbica do YIG, enquanto, os picos correspondentes aos cátions  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  observados nos espectros de EDS são a prova da inclusão na estrutura cristalina.

Por outro lado, a porosidade é um fator importante que influencia nas propriedades magnéticas do YIG. Neste sentido isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio foram utilizadas para investigar a influência da inserção de cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  sobre a área superficial específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volume de poros ( $V_p$ ) e diâmetro de poros ( $D_p$ ) do composto em estudo (todos calculados pelo método BJH). As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio e distribuição de tamanho de poro do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizados pelo método sol-gele calcinado a  $900^\circ\text{C}$  por 2 h são mostradas na **Figura 16**. O perfil de isoterma com duas etapas de condensação capilar, é compatível com uma isoterma de tipo IV de acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), sugerindo a presença de adsorventes mesoporosos (EL MAKDHA *et al.*, 2021).

**Figura 16** – Isotérmicas de adsorção-dessorção de nitrogênio do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

De acordo com as isotermas de adsorção-dessorção de nitrogênio, houve uma

pequena alteração nos valores de área superficial, **Tabela 2**. Conforme observado, a inclusão de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  diminui drasticamente o valor de  $S_{\text{BET}}$  (YCFE02,  $7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), enquanto a inserção de cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  aumenta o valor de  $S_{\text{BET}}$  (YCFE20,  $16 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), se comparado com o valor obtido para a amostra de YIG puro (YCFE00,  $14 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Observando os valores de  $S_{\text{BET}}$  para as amostras co-dopadas, há uma tendência a diminuir à medida que a concentração de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  aumenta até 6% (para as amostras YCFE22, YCFE24 e YCFE26,  $S_{\text{BET}} = 14, 13$  e  $11 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente). Este resultado é uma confirmação do efeito dos dopantes nas propriedades texturais do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ .

**Tabela 2** – Parâmetros texturais obtidos a partir das curvas de adsorção-dessorção de nitrogênio, para as partículas YIG não dopadas, dopadas e co-dopadas com cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$

Amostras	YCFE00	YCFE02	YCFE20	YCFE22	YCFE24	YCFE26
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$	14	7	16	14	13	11
$V_p (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$	0,025	0,032	0,035	0,025	0,025	0,031
Dp (nm)	3,21	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22

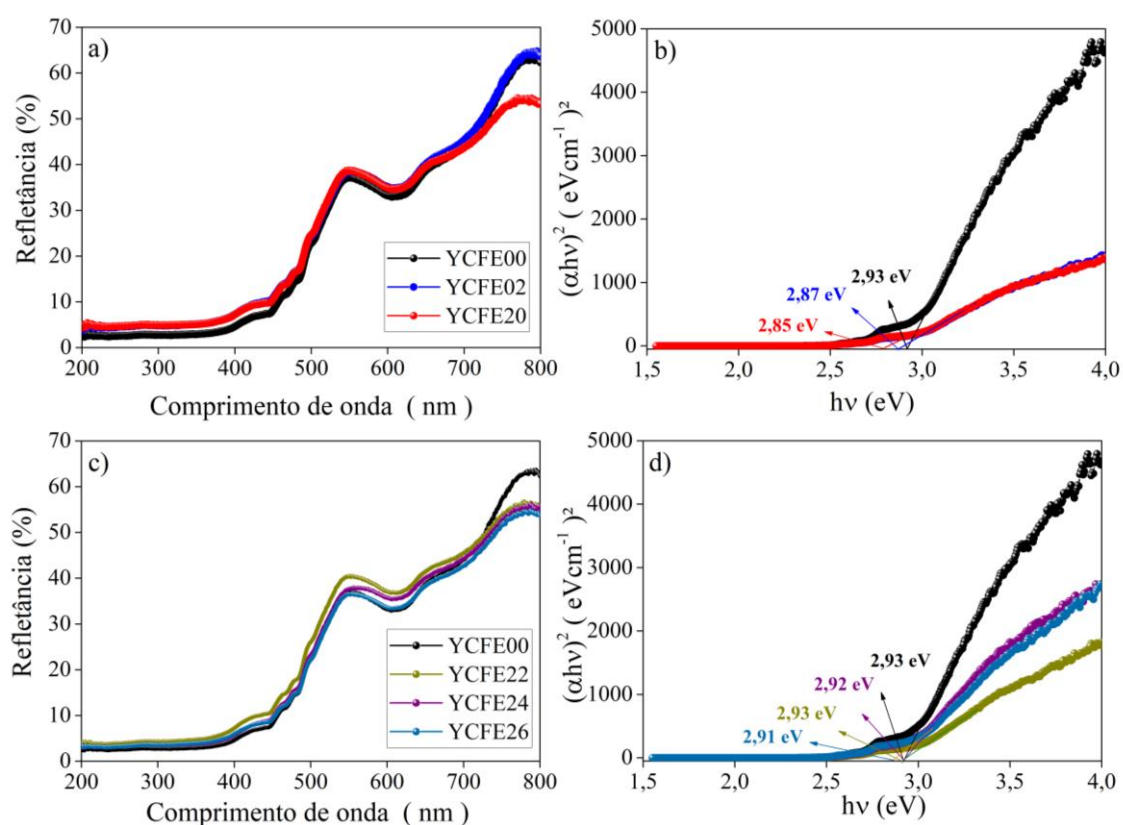
Fonte: autora, 2022.

Além disso, o volume de poros também foi calculado para todas as amostras e os resultados também podem ser vistos na **Tabela 2**. Para a amostra YCFE00, o valor é  $0,025 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , enquanto houve um aumento para  $0,032 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $0,035 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  para as amostras YCFE02 e YCFE20, respectivamente. Comparando o resultado da amostra de YIG não dopada com os valores das amostras co-dopadas, nenhuma alteração foi registrada até que a concentração de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  aumentasse para 4% (YCFE22 e YCFE24, volume de poro:  $0,025 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e  $0,025 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ , respectivamente). Para a amostra YCFE26, o volume de poros aumenta para  $0,031 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . Por fim, pode-se concluir que a substituição de cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG não altera substancialmente o diâmetro dos poros, permanecendo constante em aproximadamente 3,22 nm.

#### 4.5 Investigação das propriedades ópticas do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_5-yEr_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) usando medidas de refletância difusa

Considerando que várias características ópticas do YIG podem ser sensíveis às distorções da rede ou defeitos induzidos pelas inclusões de dopantes na estrutura cristalina, medidas complementares de refletância difusa foram realizadas para investigar os possíveis efeitos da adição de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sobre as propriedades ópticas do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_5-yEr_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizados pelo método sol gel. A **Figura 17** mostra os espectros de refletância difusa os valores de calculados do gap de energia óptico para todas as amostras.

**Figura 17** – Gráfico de Tauc para determinar o gap de energia no composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_5-yEr_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

Podemos observar uma refletância gradualmente intensa na região do visível (400-800 nm) e uma menor intensidade na região do UV (200-400 nm). Considerando que a reflectância observada é inversamente proporcional à absorbância da amostra, temos a região do UV com absorção. De acordo com a literatura, cátions de terras raras

apresentam absorvância máxima na faixa entre 220-450 nm (MARTIN *et al.*, 2015; VARELA *et al.*, 2021; ZHOU *et al.*, 2017); portanto, podemos associar esse comportamento à presença de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  na estrutura da granada de ferro ítrio. Por outro lado, com as inclusões de dopantes, houve uma diminuição da reflectância (~ 55%) em relação à amostra YIG pura (> 60%), dando origem à absorção óptica deslocada para o vermelho a qual é atribuída à redução da estrutura da banda proibida (AGAMI *et al.*, 2020; KEFENI *et al.*, 2017).

Para calcular o gap de energia óptico ( $E_g$ ) do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ), a função Kubelka - Munk  $F(R)$  foi usada (MURPHY, 2006):

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R'} \quad (30)$$

onde,

$$R' = \frac{R}{100} \quad (31)$$

$R$  é a refletância difusa da amostra. A função  $F(R)$  pode ser considerada diretamente proporcional ao coeficiente de absorção  $\alpha$  (LI *et al.*, 2021).

$$\alpha \approx F(R) \quad (32)$$

Usando o formalismo Tauc (WASEDA *et al.*, 2011; DALVEN *et al.*, 1973):

$$\alpha h\nu \approx A(h\nu - E_g)^n \quad (33)$$

Onde  $A$  é uma constante e  $E_g$  é o gap de energia óptico (eV), o índice  $n$  depende do tipo de transição eletrônica, onde  $n = 0,5$  para uma transição direta permitida.

$$(\alpha h\nu)^2 = A(h\nu - E_g) \quad (34)$$

A energia de banda proibida ( $E_g$ ) pode ser estimada a partir de um gráfico de  $(\alpha h\nu)^2$  versus a energia do fóton ( $h\nu$ ) a partir da interseção da parte linear extrapolada

com o eixo  $(h\nu)$ , ou seja,  $(\alpha h\nu)^2 = 0$ . Os valores de  $E_g$  calculados para todas as amostras estão listados na **Tabela 3**.

**Tabela 3** – Gap da banda óptico e valores de energia de Urbach obtidos a partir dos dados de refletância difusa para todas as amostras

Amostras	YCFE00	YCFE02	YCFE20	YCFE22	YCFE24	YCFE26
$E_g$ (eV)	2,93	2,87	2,85	2,93	2,92	2,91
$E_u$ (eV)	207,0	235,6	224,8	224,1	225,3	223,5

Fonte: autora, 2022.

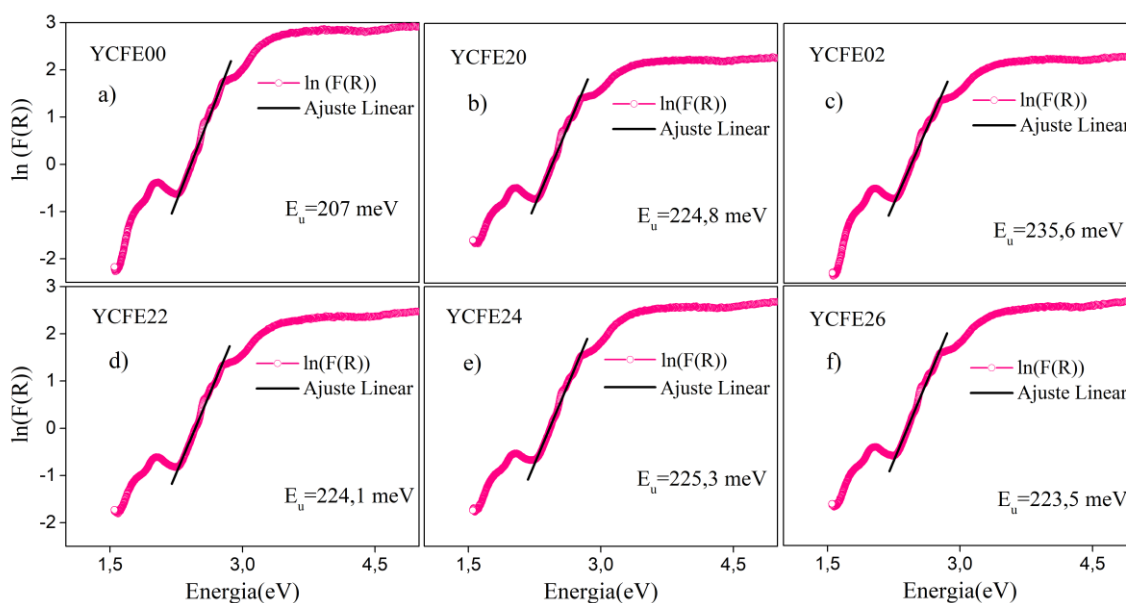
Os valores de  $E_g$ : 2,93 eV, 2,87 eV e 2,85 eV foram obtidos para as amostras YCFE00, YCFE20 e YCFE02, respectivamente. Para as amostras YCFE22, YCFE24 e YCFE26, os valores calculados foram 2,93 eV, 2,92 eV e 2,91 eV, respectivamente. Esses valores, na faixa de 2,85-2,93 eV, estão em concordância com os relatados na literatura para nanoestruturas do tipo granada (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; AKSHAY *et al.*, 2019). Em comparação com a amostra pura YCFE00,  $E_g = 2,93$  eV, todas as amostras dopadas e co-dopadas mostram uma ligeira diminuição nos valores de  $E_g$ . Particularmente para amostras co-dopadas,  $E_g$  diminui progressivamente com o aumento da concentração de  $\text{Er}^{3+}$ , o que pode estar associado à expansão da rede devido à inclusão dos cátions dopantes (ver **Tabela 1**) e a uma diminuição na energia de ligação pelo aumento das distâncias interatômicas, exigindo menos energia para liberar os elétrons da banda de condução (AGAMI *et al.*, 2020; EEVON *et al.*, 2016). Por outro lado, os defeitos desempenham um papel significativo no comportamento óptico dos materiais, contribuindo para a modificação das propriedades elétricas das amostras. Evidentemente, a substituição de cátions de  $\text{Y}^{3+}$  por cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{Er}^{3+}$ , dão origem a novos estados de defeitos localizados dentro da estrutura original do YIG, causando uma redução nos valores de  $E_g$ . Esses estados de defeito são responsáveis pela cauda de absorção no espectro de absorção, que se estende até o gap proibido. Essa cauda de absorção é chamada de cauda de Urbach (DUBEY *et al.*, 2017) e está associada à energia de Urbach. A equação para calcular a energia de Urbach é:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{E}{E_U}\right) \quad (35)$$



Onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção,  $\alpha_0$  é uma constante dependente do material,  $E$  é a energia do fóton e é igual a  $h\nu$  e  $E_u$  é a energia de Urbach. A energia de Urbach é calculada plotando  $\ln(\alpha)$  vs  $E$ . Como o coeficiente de absorção ( $\alpha$ ) é proporcional à absorvância  $F(R)$ , plotamos  $\ln(F(R))$  vs a energia do fóton ( $E$ ) (**Figura 18**), onde o recíproco da inclinação do ajuste linear, abaixo da região do gap óptico, dará o valor da energia de Urbach ( $E_u$ ).

**Figura 18** –  $\ln(F(R))$  vs Energia ( $h\nu$ ) do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



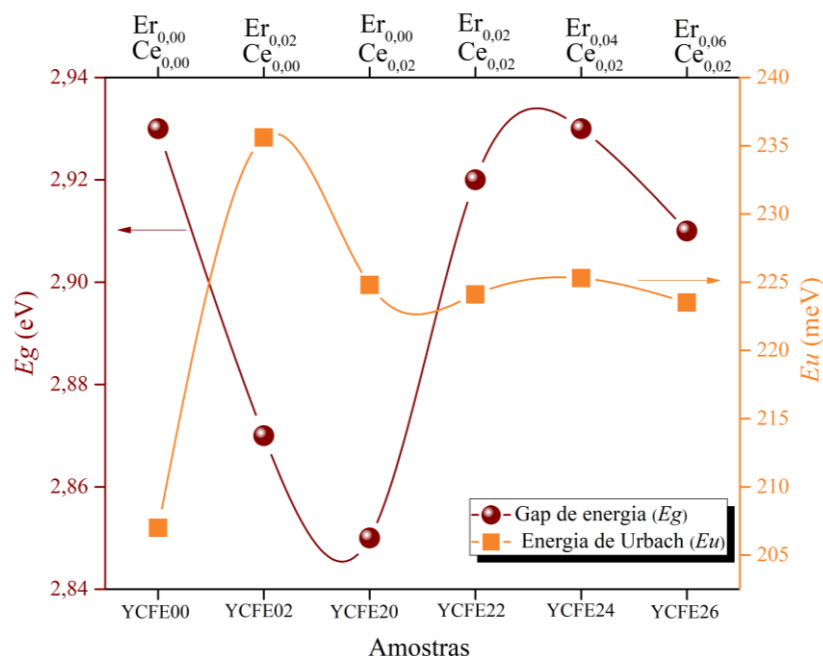
Fonte: autora, 2022.

A energia de Urbach indica o grau de desordem na estrutura dos materiais (FASOLI *et al.*, 2011). Para amostras de YIG puro e dopado (YCFE00, YCFE20 e YCFE02), os valores de energia de Urbach obtidos foram: 207,0, 224,8, 235,6 meV, respectivamente. Para amostras YIG co-dopadas (YCFE22, YCFE24 e YCFE26), os valores foram: 224,1, 225,3 e 223,5 meV, respectivamente, podemos observar o comparativo entre as duas energias na **Figura 19**.

Observa-se que a inserção do dopante na estrutura cristalina do YIG causa um aumento na energia de Urbach, sugerindo um aumento na concentração da desordem atômica dentro da estrutura. Observe que a densidade de deslocamento obtida a partir dos padrões de difração de raios -X aumenta com a inclusão dos cátions dopantes, se comparado ao valor calculado para a amostra de YIG pura. Defeitos associados a vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ) são os mais comuns em estruturas do tipo granada e a

origem pode ser explicada com base no conceito de neutralidade de carga (XIE *et al.*, 2017).

**Figura 19** – Gap de energia ótico e energia Urbach do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

A  $V_O$  cria estados de defeitos localizados adicionais que podem efetivamente influenciar as bordas da banda de valência e condução, o que também pode ser outro dos motivos para a diminuição do gap de energia óptico das amostras. Os cátions das granadas são responsáveis pela banda de condução, enquanto os estados eletrônicos dos ânions formam a banda de valência (XIE *et al.*, 2017). A borda da banda de condução e da banda de valência mudam independentemente após a dopagem na estrutura da granada e a mudança na borda da banda de condução é mais pronunciada (AKHTAR *et al.*, 2018). Kumar (*et al.*, 2020) relataram a região da cauda de Urbach devido principalmente a defeitos de superfície para amostras de granada com estruturas semelhantes a corais. De acordo com as imagens MEV e MET **Figuras 13 e 14**, todas as amostras estudadas apresentam formato irregular com forma de coral, o que está em concordância com os relatos de Kumar (*et al.*, 2020).

#### 4.6 Impacto da distribuição de cátions sobre as propriedades magnéticas do composto $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ )

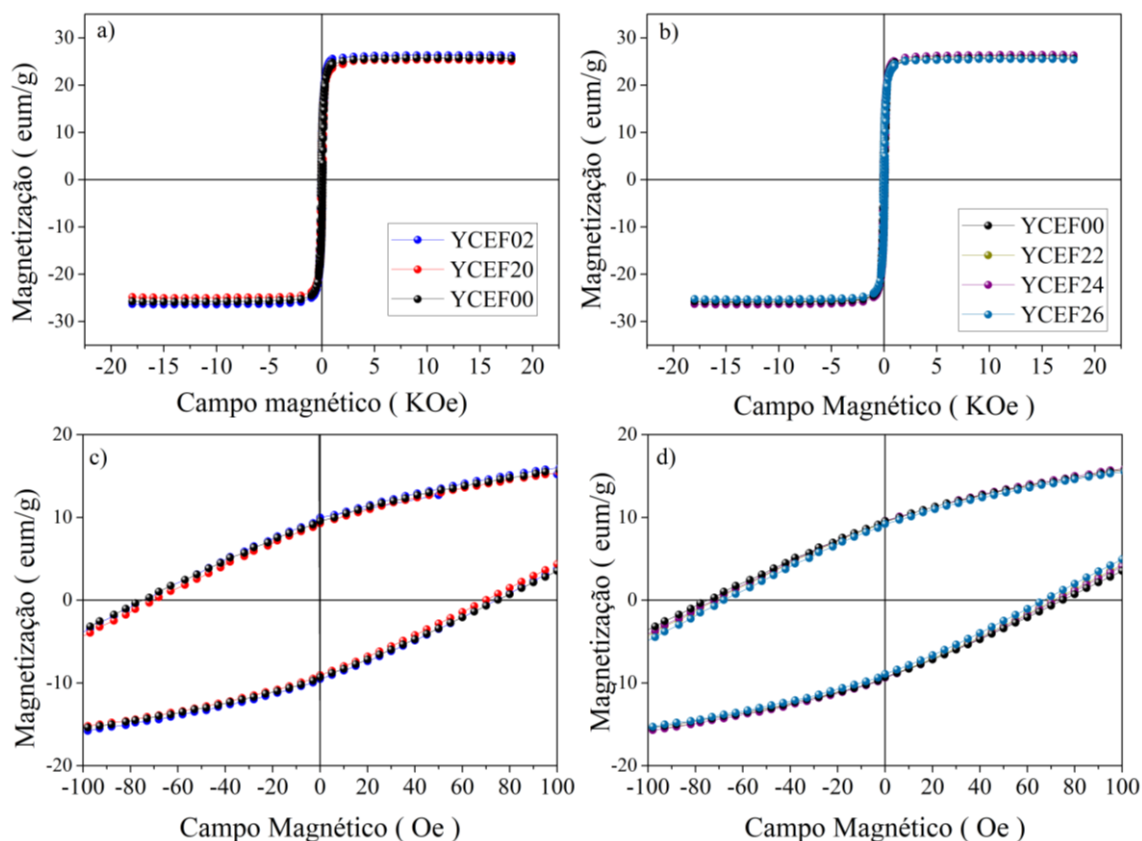
Conforme discutido acima a partir da análise das espectroscopias FTIR e Raman, podemos pensar que os cátions de  $Er^{3+}$  substituem os cátions  $Fe^{3+}$  nos sítios tetraédricos (*d*-sítios) e octaédricos (*a*-sítios) da estrutura cristalina do YIG. Este é um aspecto importante porque a magnetização de saturação,  $M_s$ , é muito sensível à natureza, concentração de cátions dopantes e sítios preferenciais de ocupação. É bem conhecido que, na estrutura cristalina do YIG, ocorre um arranjo ferrimagnético entre os íons magnéticos nos sítios do Ferro, ou seja, os momentos magnéticos de dois cátions  $Fe^{3+}$  rodeados por seis  $O^{2-}$  ânions em sítios octaédricos (16a de acordo com a notação de Wyckoff) são orientados em direção oposta aos momentos magnéticos correspondentes a outros três cátions  $Fe^{3+}$  rodeados por quatro ânions  $O^{2-}$  em sítios tetraédricos (24d de acordo com a notação de Wyckoff) (XIE *et al.*, 2017). Teoricamente e considerando um momento magnético de 5  $\mu_B$  a 0 K por íon de  $Fe^{3+}$ , o valor do momento magnético líquido por fórmula unitária ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) do YIG é 5  $\mu_B$ , conseqüentemente 40  $\mu_B$  por célula unitária. Portanto, espera-se que a substituição de cátions de  $Fe^{3+}$  por cátions  $Er^{3+}$  afete os valores de  $M_s$  no composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , conforme refletido nos valores listados na **Tabela 4**, que foram calculados ajustando as curvas de magnetização com a Lei de Abordagem à Saturação (CULLITY, 1978) (ver **Figura 20**), para amostras YIG não dopadas, dopadas e co-dopadas.

A **Figura 20** mostra as curvas de momento magnético em função do campo aplicado para o composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizado pelo método sol gel e tratado termicamente a  $900^\circ$  por 2 horas. Todas as amostras exibiram um comportamento magnético mole (típico do composto granada de ferro ítrio) (PEÑA-GARCIA, 2019; PEÑA-GARCIA, 2016), o qual é refletido pelo formato estreito das curvas de histerese, com baixa coercividade (ver inserções da **Figura 20 c e d**).

A partir dos valores experimentais calculado para  $M_s$ , é possível apreciar que, a amostra de YIG dopada apenas com 2% de cátions de  $Ce^{3+}$  (YCFE20) tem uma magnetização de saturação mais baixa (25,12 emu/g) do que o valor de  $M_s$  (25,92 emu/g) corresponde à amostra YCFE00. Isso pode ser atribuído ao efeito de enfraquecimento das interações de troca entre cátions  $Fe^{3+}$  octaédricos e tetraédricos, através de ânions  $O^{2-}$ , como consequência das distorções da rede induzidas pelo grande

raio iônico  $\text{Ce}^{3+}$  (ABEDIN *et al.*, 2011), conforme mencionado acima na análise do Espectro Raman.

**Figura 20** – Laços de histerese magnética à temperatura ambiente para o do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) a e c) amostras de YIG não dopadas e dopadas e b e d) amostras de YIG não dopadas e co-dopadas. A inserção mostra coercividade em campos baixos na figura c e d.



Fonte: autora, 2022.

Além disso, a diminuição na magnetização de saturação para a amostra esta amostra pode ser atribuída a uma ruptura do arranjo colinear dos momentos magnéticos devido à inclusão dos cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  na estrutura cristalina do YIG. Para esta condição, ao invés de ter a contribuição de cada momento magnético, tem-se apenas a contribuição de sua componente na direção do campo magnético aplicado, reduzindo o momento magnético líquido do composto. A ruptura do arranjo colinear dos momentos magnéticos pode ter sido condicionada pelas distorções da estrutura cristalina local, induzidas pelos cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  de tamanho relativamente grande, como demonstra a análise estrutural acima. Por outro lado, para as amostras YIG dopadas com  $\text{Er}^{3+}$  e co-

dopadas com  $\text{Ce}^{3+}$ - $\text{Er}^{3+}$ , exceto para a amostra YCFE26 (com maior teor de  $\text{Er}^{3+}$ ), os valores de  $M_s$  são maiores, se comparados ao valor obtido para a amostra não dopada (YCFE00) (ver **Tabela 4**).

**Tabela 4** – Parâmetros magnéticos obtidos das curvas de histerese para o composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).

Amostras	YCFE00	YCFE02	YCFE20	YCFE22	YCFE24	YCFE26
$M_s$ (emu $\text{g}^{-1}$ )	25,92	26,47	25,12	26,01	26,51	25,53
$M_R$ (emu $\text{g}^{-1}$ )	9,56	9,77	9,28	9,54	9,59	9,20
$H_C$ (Oe)	75	74	71	72	72	67

Fonte: autora, 2022.

A **Figura 21** mostra os valores de  $M_s$  experimentais e teóricos, plotados em função do teor de  $\text{Er}^{3+}$  ( $y$ ) para amostras de YIG co-dopadas. Como observado, os valores experimentais de  $M_s$ , aumentam ligeiramente até  $y = 0,04$ , seguido de uma pequena diminuição ( $\sim 1$  emu/g) em função do teor de  $\text{Er}^{3+}$  ( $y$ ), enquanto os valores teóricos de  $M_s$  tendem a aumento para toda o range de dopagem. Os valores teóricos de  $M_s$  foram obtidos usando a seguinte equação:

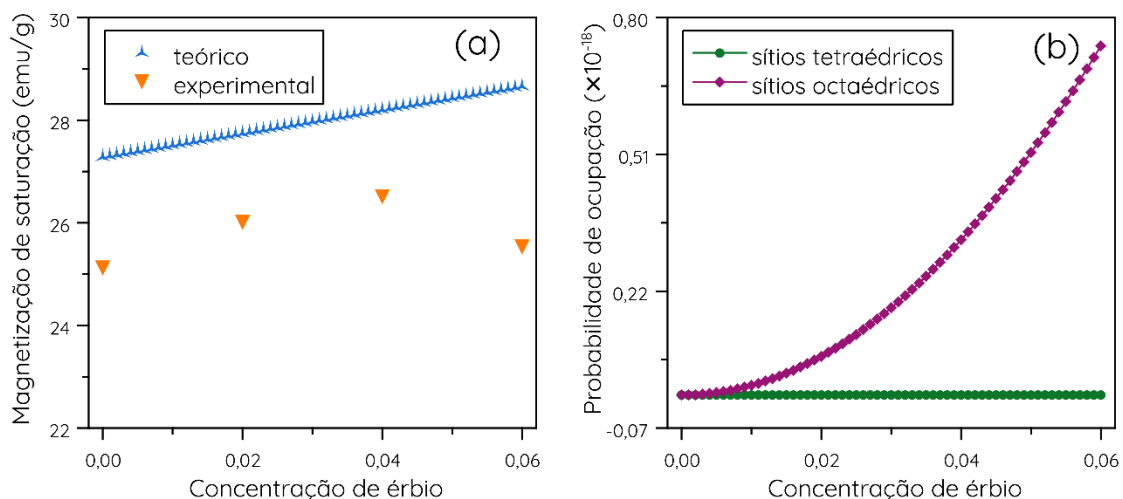
$$M = \mu^{\text{Fe}^{3+}} Q_d^{\text{Fe}^{3+}} - \mu^{\text{Fe}^{3+}} Q_a^{\text{Fe}^{3+}} \quad (36)$$

Aqui,  $M$  representa o momento magnético líquido por fórmula unitária de YIG,  $\mu^{\text{Fe}^{3+}}$  é o momento magnético assumido dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  a 0 K, ou seja, 5  $\mu\text{B}$ ,  $Q_d^{\text{Fe}^{3+}}$  e  $Q_a^{\text{Fe}^{3+}}$  são os números de ocupação dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, no composto  $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ .

À temperatura ambiente, ambos os cátions de  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  são paramagnéticos (CULLITY, 1978) e a magnetização de saturação de compostos de granada é ponderada pelos momentos magnéticos dos cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos e tetraédricos (MATILLA-ARIAS, 2018; LEAL *et al.*, 2022). Desta forma na **Equação 36** consideramos apenas os momentos magnéticos de íons de ferro ( $\mu^{\text{Fe}^{3+}}$ ). Os valores de  $Q_d^{\text{Fe}^{3+}}$  e  $Q_a^{\text{Fe}^{3+}}$  foram obtidos a partir da aplicação de um modelo fenomenológico

simples (MATILLA-ARIAS *et al.*, 2019) para a estrutura cristalina YIG. Este modelo foi reportado por Matilla-Arias (*et al.*, 2018; *et al.*, 2022) para Ferritas de Bário e recentemente aplicado para YIG dopado com Ni (MATILLA-ARIAS *et al.*, 2018).

**Figura 21** – Influência dos sítios de ocupação do dopante na magnetização de saturação do sistema  $Y_{2.98}Ce_{0.02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$ . a) Valores teóricos e experimentais de magnetização de saturação,  $M_s$ , em função do teor de cátions de  $Er^{3+}$  por fórmula unitária,  $y$  e b) Probabilidade de ocupação por sítio para os cátions de  $Er^{3+}$ ,  $S_i^{Er^{3+}}$ , em função de teor de cátions de  $Er^{3+}$  por fórmula unitária,  $y$ .



Fonte: autora, 2022.

O modelo permite estimar a distribuição de cátion na estrutura cristalina do YIG dopado, com base nas regras de Home-Rothery (*et al.*, 1934), de Pauling (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2018) e no processo de interação entre o dopante e os sítios cristalográficos (MATILLA-ARIAS *et al.*, 2018), considerando as propriedades físicas dos cátions dopantes e hospedeiros, suas concentrações e as características de cada sítio cristalográfico. Nesse sentido, o modelo fenomenológico envolve um conjunto de fatores como o raio iônico, a valência, o número atômico efetivo e a eletronegatividade dos íons constituintes do YIG dopados, que em geral são descritos em termos de uma distribuição de função normal, como segue (MATILLA-ARIAS *et al.*, 2018).

$$F_j^{group1} = \exp \left[ \frac{-(m_j^c - m_j^{dop})^2}{2\sigma_j^2} \right] \quad (37)$$

Onde  $m_j$  denota cada uma das propriedades físicas mencionadas acima, sendo  $m_j^c$  o valor da propriedade mais provável (o parâmetro central da distribuição),  $m_j^{dop}$  o valor da propriedade correspondente ao dopante e  $\sigma_j^2$  é a variância de distribuição de função normal. Outro grupo de fatores relacionados com a característica de cada sítio cristalográfico na estrutura cristalina do YIG, bem como a concentração iônica por fórmula unitária, são descritos por meio de distribuições de funções binomiais, que em geral são expressas como:

$$F_j^{group2} = Cs_j q_j^{dop} (1 - q_j^{dop})^{(Cs_j-1)} \quad (38)$$

Onde  $Cs_j$  representa as características do sítio cristalográfico, ou seja, o número de ocupação (2 e 3 para sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente) ou o número de coordenação (6 e 4 para sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente) e  $q_j^{dop}$  denota a concentração de dopante por fórmula unitária ou a concentração eletrônica do íon dopante (FASOLI *et al.*, 2011). Então, o parâmetro central do modelo fenomenológico é o Índice de Substituição por Local ( $SI_i$ ), definido como o produto de todos os fatores descritos acima (FASOLI *et al.*, 2011; JOTANIA *et al.*, 2020) e pode ser interpretado como uma medida quantitativa da probabilidade de ocupação de um íon em cada sítio cristalográfico. Assim, o número  $Q_i$ , o subíndice  $i$ , refere-se a cada tipo de sítio, ou seja, octaédrico ou tetraédrico de um cátion constituinte específico do YIG dopado em cada sítio e pode ser obtido diretamente do Índice de Substituição por Sítio (FASOLI *et al.*, 2011; SANCHEZ *et al.*, 2002). Uma descrição detalhada do modelo fenomenológico pode ser encontrada nas referências (FASOLI *et al.*, 2011; MATILLARIAS *et al.*, 2022). Por outro lado, a conversão dos valores de  $M$  expressos em magneton de Bohr, para  $M_s(0)$  em (emu/g), foi feita usando a equação (ANUPAMA *et al.*, 2018; LEAL *et al.*, 2022):

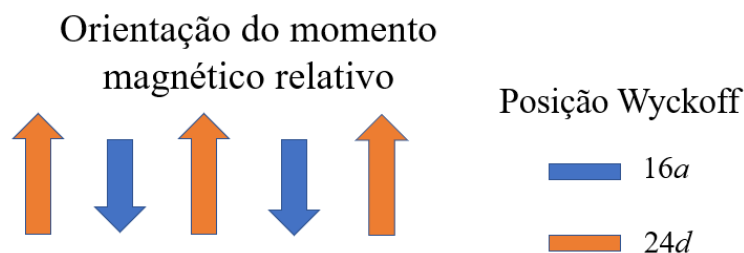
$$M = \frac{M_m \times M_s(0)}{5585} \quad (39)$$

Sendo  $M_m$  a massa molecular de  $Y_{2.98}Ce_{0.02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$  e  $M_s(0)$  a magnetização de saturação a 0 K. Então, para calcular os valores teóricos de  $M_s$  a temperatura ambiente usamos a expressão:

$$M_s(T) = M_s(0) \left[ 1 - b \left( \frac{T}{c} \right)^d \right] \quad (40)$$

Onde os valores de  $b = 0,544$  emu/g,  $c = 420,839$ K e  $d = 1,984$  foram obtidos ajustando os dados experimentais  $M_s$  (T) para o YIG (LEAL *et al.*, 2019).

**Figura 22** – Representação dos momentos magnéticos líquidos de íons  $\text{Fe}^{3+}$  presentes dos sítios cristalográficos octaédricos e tetraédricos.



Fonte: autora, 2022.

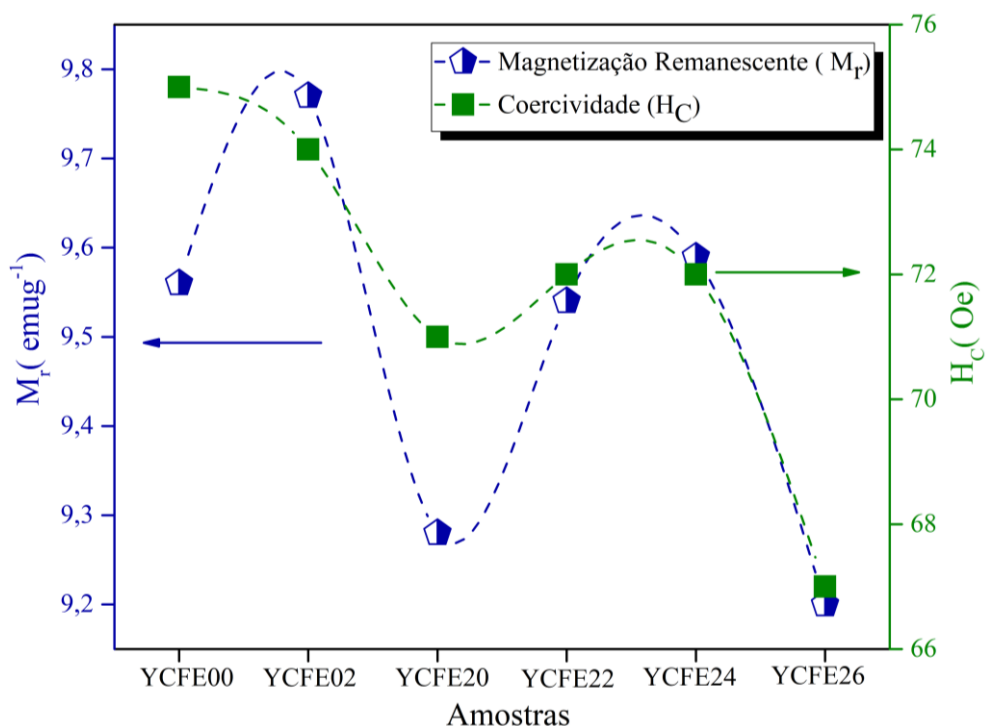
Como pode ser observado na **Figura 21a**, os valores de magnetização de saturação teóricos e experimentais concordam razoavelmente, considerando a simplicidade das ferramentas teóricas utilizadas, tanto do ponto de vista qualitativo quanto quantitativo até  $y = 0,04$ , sendo as diferenças quantitativas relativas menores que 8,3 % para a faixa de concentração de cátions de  $\text{Er}^{3+}$  de  $0,00 \leq y \leq 0,04$  no sistema  $\text{Y}_{2,98}\text{Ce}_{0,02}\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$ . O ligeiro aumento dos valores de  $M_s$  para amostras co-dopadas até  $y = 0,04$  pode ser atribuído ao fato de que os cátions de  $\text{Er}^{3+}$  preferem ocupar os sítios octaédricos (16a), como mostram os valores de probabilidade de ocupação obtidos a partir da aplicação do modelo fenomenológico para estrutura cristalina do YIG (LEAL *et al.*, 2019) e exibido na **Figura 21b**. Como à temperatura ambiente, a magnetização líquida do YIG é ponderada pelos momentos magnéticos dos cátions de  $\text{Fe}^{3+}$  (RAJA *et al.*, 2021; SANCHEZ *et al.*, 2002) uma atenuação do efeito negativo sobre a magnetização de saturação é obtida com a substituição dos cátions  $\text{Fe}^{3+}$  por cátions de  $\text{Er}^{3+}$  em sítios octaédricos, pois neste sítio, a orientação do momento magnético é oposta ao momento magnético líquido do composto, como é considerado na **Equação 36** e exibido na **Figura 22**. Adicionalmente, para a amostra YCFE26, com  $y = 0,06$ , ocorre uma divergência entre a magnetização de saturação teórica e experimental. A discrepância entre as curvas  $M_s$  teóricas e experimentais, para a amostra com maior teor de  $\text{Er}^{3+}$  ( $y = 0,06$ ) pode estar associada à quebra do arranjo colinear dos momentos magnéticos observado na **Figura 22** e/ou o possível enfraquecimento das interações de



troca entre os íons magnéticos (PEÑA-GARCIA *et al.*, 2016; CHEN *et al.*, 2016; MOLLAIE *et al.*, 2021), devido a uma distorção de rede relativamente alta induzida pelo grande raio iônico de  $\text{Er}^{3+}$  (0,89 Å) em comparação com o do  $\text{Fe}^{3+}$  (0,64 Å). Observe que, para a amostra YCFE26, o valor da deformação da rede é 1,13 vezes maior que o correspondente à amostra não dopada (YCFE00).

Por outro lado, os valores de  $M_R$  não apresentam aumento significativo, com o aumento do teor de dopantes, se comparados com os valores das demais propriedades magnéticas, ou seja,  $M_s$  e  $H_c$ , tendo como o valor médio em torno de 9,49 emu/g, como pode ser visto na **Tabela 4** e na **Figura 23**. Isso pode estar associado ao fato de que a porosidade e o diâmetro dos poros das amostras estudadas também permanecem praticamente constantes em  $0,029 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$  e 3,22 nm, como valores médios, respectivamente

**Figura 23** – Magnetização de remanescente e coercividade de nanopartículas do composto  $\text{Y}_{3-x}\text{Ce}_x\text{Fe}_{5-y}\text{Er}_y\text{O}_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ).



Fonte: autora, 2022.

Finalmente, é possível apreciar pelos valores de  $H_c$  listados na **Tabela 4** e representados na **Figura 23**, que em geral, a coercividade das amostras tende a diminuir com a inclusão e concentração dos cátions de terras raras  $\text{Ce}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  na estrutura

crystalina do YIG. Neste caso,  $H_c$  varia entre 75 Oe para amostras YCFE00 e 67 Oe, para amostras YCFE26. Considerando que a coercividade é uma propriedade magnética extrínseca e fortemente dependente da morfologia do material (YANG *et al.*, 2021), sua tendência de diminuição com o teor de dopante pode estar diretamente associada à redução do tamanho de cristalito induzido pela deformação da rede, como sugerem os valores obtidos para  $D$  e  $\varepsilon$  listados na **Tabela 1** para o composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$  ( $0,00 \leq x \leq 0,02$ ) e ( $0,00 \leq y \leq 0,06$ ) sintetizado pelo método sol gel. Segundo o estudo reportado por Sánchez (*et al.*, 2002).

Sobre os efeitos do tamanho de partícula nas propriedades magnéticas em nanopartículas de YIG sintetizadas pelo método sol-gel, a coercividade das nanopartículas de YIG diminui com a redução do tamanho de partícula no estado magnético de mono domínio, para uma faixa de partícula abaixo de  $\sim 190$  nm (diâmetro crítico,  $D_c$ ) e superior a  $\sim 35$  nm (limite de comportamento superparamagnético,  $D_l$ ). Além disso, o mecanismo de *spin canting*, que destrói localmente a configuração de mono domínio, pode causar uma diminuição no valor de  $H_c$  (MOLLAIE *et al.*, 2021; DMITRENKO *et al.*, 2022).

## 5 CONCLUSÕES

1. Em resumo, nesta dissertação sintetizamos satisfatoriamente pelo método sol gel o composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , [(x; y) = (0,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,02), (0,02; 0,04), (0,02; 0,06)]. Os resultados e o modelo fenomenológico aplicado, concederam resultados inéditos e complementares para entender o efeito da adição e distribuição de cátions na estrutura cristalina da granada de ferro ítrio.
2. Mudanças na constante de rede ( $a$ ), tensão de rede ( $\epsilon$ ), densidade de deslocamento ( $\delta$ ) e tamanho médio do cristalito ( $D$ ) foram analisadas em função do teor de cátions de terras raras de  $Er^{3+}$ . Nesse sentido, a inserção de cátions de Ce e Er contribuem para as distorções na rede e aumento da desordem atômica da estrutura cristalina do YIG
3. As análises por FTIR e Raman corroboraram a formação monofásica do YIG, e os espectros mostraram deslocamentos para os modos de estiramento Fe-O e modos vibracionais correspondentes aos sítios de Fe, respectivamente, comprovando o efeito da inserção dos cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sobre as propriedades vibracionais do composto.
4. A morfologia semelhante a coral dos pós de YIG foi confirmada a partir de imagens MEV e MET e a presença dos elementos Y, Fe, O, Ce e Er foi verificada pela análise de EDS.
5. As variações no gap de energia óptico ( $E_g$ ) e na energia de Urbach ( $E_u$ ) com o teor de cátions de  $Er^{3+}$ , sugerem que a adição de dopantes na estrutura cristalina do YIG contribui para a formação de defeitos localizados de vacância de oxigênio.
6. O modelo fenomenológico demonstrou que a maior probabilidade de ocupação dos cátions de  $Er^{3+}$  corresponde aos sítios octaédricos da estrutura cristalina do YIG. Os valores experimentais e teóricos de magnetização de saturação concordam para  $0,00 \leq y \leq 0,04$  no composto  $Y_{2,98}Ce_{0,02}Fe_{5-y}Er_yO_{12}$ . A discrepância para  $y = 0,06$  está associada à quebra do arranjo colinear dos momentos magnéticos e/ou enfraquecimento das interações de troca entre os íons magnéticos, devido à alta distorção da rede.

## 5.1 Perspectivas

Os objetivos deste projeto envolveram a síntese, caracterização do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ , [(x; y) = (0,00; 0,00), (0,02; 0,00), (0,00; 0,02), (0,02; 0,02), (0,02; 0,04), (0,02; 0,06)]. Assim como, o estudo da influência da distribuição dos cátions  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  sobre as propriedades estruturais, morfológicas, texturais, óticas e magnéticas do YIG. A proposta inicial e os progressos da pesquisa foram bem estabelecidos e cumpridos. Entretanto, propomos as seguintes perspectivas:

1. A síntese do composto com altas concentrações de cátions de  $Ce^{3+}$  e  $Er^{3+}$  e investigar a influência da distribuição de cátions sobre as propriedades óticas, magnéticas e estruturais.
2. Aplicação de novas técnicas de caracterização que possibilitem o estudo detalhando das propriedades dielétricas e magnéticas do composto
3. Estudar o efeito da temperatura de calcinação sobre as propriedades estruturais, microestruturais, óticas e magnéticas do composto  $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$
4. Investigar de forma detalhada os estados de oxidação e sítios de ocupação por meio de técnicas como Mössbauer e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS).
5. Relacionar as propriedades estruturais, óticas e magnéticas observadas neste estudo com as demandas tecnológicas atuais.

## REFERÊNCIAS

- ABEDIN, K. M.; HAIDER, A. F. M. Y.; RONY, M. A.; KHAN, Z. H. Identification of multiple rare earths and associated elements in raw monazite sands by laser-induced breakdown spectroscopy. **Opt Laser. Technol.** [S. l.], 43, p. 45-49, 2011. DOI: doi.org/10.1016/j.optlastec.2010.05.003. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0030399210001209>. Acesso em: 08 mar. 2021.
- ADEYEYE, A. O.; SHIMON, G. Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures. In: CAMLEY, R. E.; CELINSKI, Z.; STAMPS, R. L. **Handbook of Surface Science, North-Holland.** [S. l.], v. 5, p. 1-41, 2015.
- 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 Mater. Sci. Mater. Electron.** [S. l.], v. 31, p. 11654-11664, 2020. DOI: 10.1007/s10854-020-03717-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10854-020-03717-9>. Acesso em: 17 maio 2022.
- AKHTAR, M. N.; ALI, K.; UMER, A.; AHMAD, T.; KHAN, M. A. Structural elucidation, and morphological and magnetic behavior evaluations, of low-temperature sintered, Ce-doped, nanostructured garnet ferrites. **Materials Research Bulletin.** [S. l.], v. 101, p. 48–55, 2018. DOI: 10.1016/j.materresbull.2018.0. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0025540817325977>. Acesso em: 11 abr. 2021.
- AKSHAY, V. R.; ARUN, B.; MANDAL, G.; VASUNDHARA, M. Visible range optical absorption, Urbach energy estimation and paramagnetic response in Cr-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals derived by a sol-gel method. **Phys. Chem. Chem. Phys.** [S. l.], v. 21, p. 12991-13004, 2019. DOI: doi.org/10.1039/c9cp01351b. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/cp/c9cp01351b>. Acesso em: 19 maio 2022.
- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A utilização de materiais obtidos pelo processo de sol-gel na construção de biossensores. **Química Nova.** [S. l.], v. 25, n. 5, p. 835–841, 2002. DOI: 10.1590/s0100-40422002000500020. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/mTPYTRX8MLc97hCM3cBZJz/?lang=pt>. Acesso em: 22 set. 2021.
- ALI, S. I. *et al.* Understanding the structure-property correlation of tin oxide nanoparticles synthesized through the sol-gel technique. **Journal of Luminescence.** [S. l.], v. 253, 119465, 2023. DOI: doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119465. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231322007402>. Acesso em: 29 ago. 2023.
- ANUPAMA, A. V.; KUMAR, R.; CHOUDHARY, H. K.; SAHOO, B. Synthesis of coral-shaped yttrium-aluminium-iron garnets by solution-combustion method. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 44, p. 3024-3031, 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.11.059. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884217325154>. Acesso em: 16 nov. 2021.

BAÑOS-LÓPEZ, E.; CORTÉS-ESCOBEDO, C. A.; SÁNCHEZ-DE JESÚS, F.; BARBA-PINGARRÓN, A.; BOLARÍN-MIRÓ, A. M. Crystal structure and magnetic properties of cerium-doped YIG: Effect of doping concentration and annealing temperature. **Journal of Alloys and Compounds**. [S. l.], v. 730, p. 127-134, 2018. DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.09.304. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838817333662>. Acesso em: 05 jul. 2021.

BERTAUT, E. F.; FORRAT, F. Comptes Rendus. **Revue d'Histoire littéraire de la France**. [S. l.], v. 11, n. 1, p. 156-163, 1956 [1904]. Disponível em: <https://www.jstor.org/stable/40519430>. Acesso em: 19 set. 2021.

BHALEKAR, A. R.; SINGH, L. N. Structural, magnetic and ESR studies of  $Y_3Al_xFe_{(5-x)}O_{12}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.2$ ) nanoparticles synthesized by a sol-gel method. **Phys. B: Condens. Matter**. [S. l.], v. 570, p. 82-93, 2019. DOI: 10.1016/j.physb.2019.06.002. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/345447008\\_Structural\\_magnetic\\_and\\_ESR\\_studies\\_of\\_Y\\_3\\_Al\\_x\\_Fe\\_5\\_-\\_x\\_O\\_12\\_00\\_x\\_12\\_nanoparticles\\_synthesized\\_by\\_a\\_sol-gel\\_method](https://www.researchgate.net/publication/345447008_Structural_magnetic_and_ESR_studies_of_Y_3_Al_x_Fe_5_-_x_O_12_00_x_12_nanoparticles_synthesized_by_a_sol-gel_method). Acesso em: 16 jun. 2022.

BORADE, R. B.; SHIRSATH, S. E.; VATS, G.; GAIKWAD, A. S.; PATANGE, S. M. *et al.* Polycrystalline to preferred-(100) single crystal texture phase transformation of yttrium iron garnet nanoparticles. **Nanoscale Adv.** [S. l.], v. 1, p. 403-413, 2019. DOI: 10.1039/c8na00123e. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2019/na/c8na00123e>. Acesso em: 07 maio 2022.

BOZORTH, R. M. Recent Advances in the Theory of Ferromagnetism. **The Scientific Monthly**. [S. l.], v. 46, n. 4, p. 366-371, 1938. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/16350>. Acesso em: 7 maio 2022.

CALAND, J. P.; MEDRANO, C. P. C.; CAYTUERO, A.; BAGGIO-SAITOVITCH, E.; LITTERST, F. J.; SOARES, J. M. *et al.* Preferential site occupancy of Ni ions and oxidation state of Fe ions in the YIG crystal structure obtained by sol-gel method. **J. Alloys Compd.** [S. l.], v. 849, 2020. DOI: 10.1016/j.jallcom.2020.156657. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820330218>. Acesso em: 15 ago. 2022.

CALLISTER-JR, W. D. **Materials Science and Engineering**: an introduction. [S. l.]: John Wiley & Sons, 2007.

CAO, W. *et al.* Re-Visiting the Quantification of Hematite by Diffuse Reflectance Spectroscopy. **Minerals**. [S. l.], v. 12, n. 7, 872, 2022. DOI: [doi.org/10.3390/min12070872](https://doi.org/10.3390/min12070872). Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-163X/12/7/872>. Acesso em: 06 nov. 2022.

CARMO, J. V. C.; PINHEIRO, A. L. G.; OLIVEIRA, A. C.; CASTRO, M. O.; SOARES, J. M. *et al.* Comparison of the catalytic performance of YIG garnets and Fe-containing oxides catalysts for oxidation of ethylbenzene. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 47, p. 6279-6289, 2021. DOI:10.1016/j.ceramint.2020.10.206. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220332612>. Acesso em: 06 nov. 2021.

CASTRO-LOPES, S.; GUERRA, Y.; SILVA-SOUSA, A.; OLIVEIRA, D. M.; GONÇALVES, L. A. P.; FRANCO, A. *et al.* Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sci.** [S. l.], v. 109, 106438, 2020.

DOI:10.1016/j.solidstatesciences.2020.106438. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1293255820313108>. Acesso em: 23 out. 2021.

CHEN, F.; WANG, X.; FENG, Z.; CHEN, Y.; HARRIS, V. G. Magnetic spectra and Richter aftereffect relaxation in  $Ce_xY_{3-x}Fe_5O_{12}$  ferrites. **AIP Adv.** [S. l.], v. 6, p. 1-7, 2016. DOI: doi.org/10.1063/1.4943536. Disponível em:

<https://pubs.aip.org/aip/adv/article/6/5/055918/1001239/Magnetic-spectra-and-Richter-aftereffect>. Acesso em: 03 nov. 2021.

CULLITY, B. D. **Elements of X-RAY DIFFRACTION**. [S. l.]: Addison-Wesley Publishing Company, 1978.

DALVEN, R. Empirical relation between energy gap and lattice constant in cubic semiconductors. **Phys. Rev. B.** [S. l.], v. 8, p. 6033–6034, 1973. DOI: doi.org/10.1103/PhysRevB.8.6033. Disponível em:

<https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.8.6033>. Acesso em: 06 ago. 2021.

DMITRENKO, I.; SIROTA, M. Influence of structural defects and crystallite size on physical properties of  $Yb_3Fe_5O_{12}$ . **Appl. Phys. A.** [S. l.], v. 128, 2022. DOI: doi.org/10.1007/s00339-022-05469-1. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-022-05469-1>. Acesso em: 30 nov. 2022.

DUBEY, R. S.; SINGH, S. Investigation of structural and optical properties of pure and chromium doped  $TiO_2$  nanoparticles prepared by solvothermal method. **Results Phys.** [S. l.], v. 7, p. 1283–1288, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.rinp.2017.03.014. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379717303212>. Acesso em: 15 abr. 2021.

EEVON, C.; HALIMAH, M. K.; ZAKARIA, A.; AZURAHANIM, C. A. C.; AZLAN, M. N.; FAZNNY, M. F. Linear and nonlinear optical properties of  $Gd^{3+}$  doped zinc borotellurite glasses for all-optical switching applications. **Results Phys.** [S. l.], v. 6 p. 761–766, 2016. DOI: doi.org/10.1016/j.rinp.2016.10.010. Disponível em:

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2211379716300742>. Acesso em: 21 abr. 2022.

EL MAKDAH, M. H.; EL-DAKDOUKI, M. H.; MHANNA, R.; AL BOUKHARI, J.; AWAD, R. Effects of neodymium substitution on the structural, optical, and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles. **Applied Physics A.** [S. l.], v. 127, n. 5, 2021. DOI: 10.1007/s00339-021-04466-0. Disponível em:

<https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-021-04466-0>. Acesso em: 19 abr. 2022.

EL MAKDAH, M. H.; EL-DAKDOUKI, M. H.; MHANNA, R.; AL BOUKHARI, J.; AWAD, R. Effects of neodymium substitution on the structural, optical, and magnetic

properties of yttrium iron garnet nanoparticles. **Appl. Phys. Mater. Sci. Process.** [S. l.], v. 127, 2021. DOI: [doi.org/10.1007/s00339-021-04466-0](https://doi.org/10.1007/s00339-021-04466-0). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-021-04466-0>. Acesso em: 09 jun. 2022.

ELHAMALI, S. M.; IBRAHIM, N.B.; RADIMAN, S. Influence of erbium on the structural, optical and magnetic properties of sol–gel Ce: YIG films. **Journal Sol-Gel Sci. Technol.** [S. l.], v. 85, p. 693-702, 2018. DOI: [10.1007/s10971-017-4576-8](https://doi.org/10.1007/s10971-017-4576-8). Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-017-4576-8>. Acesso em: 08 jan. 2021.

EPP, J. X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. **Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods.** [S. l.], 2016. p. 81-124. DOI: [10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081000403000043>. Acesso em: 27 jul. 2022.

FASOLI, M.; VEDDA, A.; NIKL, M.; JIANG, C.; UBERUAGA, B. P. ANDERSSOR, D.A. *et al.* Band-gap engineering for removing shallow traps in rare-earth  $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  garnet scintillators using  $\text{Ga}^{3+}$  doping. **Phys. Rev. B Condens. Matter.** [S. l.], v. 84, p. 1-4, 2011. DOI: [doi.org/10.1103/PhysRevB.84.081102](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.081102). Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.081102>. Acesso em: 10 fev. 2021.

GARDINER, D. J.; GRAVES, P. R. **Practical Raman Spectroscopy.** 1. ed. [S. l.]: Springer Verlag, 1989.

GELLER, S.; GILLESO, M. A. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet,  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** [S. l.], v. 3, n. 1-2, p. 30-36, 1957. DOI: [doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90044-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022369757900446>. Acesso em: 09 jul. 2022.

GELLER, S.; GILLESO, M. A. The crystal structure and ferrimagnetism of yttrium-iron garnet,  $\text{Y}_3\text{Fe}_2(\text{FeO}_4)_3$ . **Journal of Physics and Chemistry of Solids.** [S. l.], v. 3, n. 1-2, p. 30–36, 1957. DOI: [doi.org/10.1016/0022-3697\(57\)90044-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90044-6). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0022369757900446>. Acesso em: 19 nov. 2021.

GILLESO, M. A.; GELLER, S. Magnetic and Crystallographic Properties of Substituted Yttrium-Iron Garnet,  $3\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot x\text{M}_2\text{O}_3 \cdot (5-x)\text{Fe}_2\text{O}_3$ . **Phys. Rev.** [S. l.], v. 110, n. 1, p. 380, 1958. DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.110.73>. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.110.73>. Acesso em: 07 jan. 2022.

GOLKARI, M.; SHOKROLLAHI, H.; YANG, H. The influence of Eu cations on improving the magnetic properties and promoting the Ce solubility in the Eu, Ce-substituted garnet synthesized by the solid state route. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 46, p. 8553–8560, 2020. DOI: [doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.085](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.085). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884219335746>. Acesso em: 20 nov. 2021



GRAŽULIS, S.; DAŠKEVIČ, A.; MERKYS, A.; CHATEIGNER, D.; LUTTEROTTI, L.; QUIRÓS, M.; SEREBRYANAYA, N. R.; MOECK, P.; DOWNS, R. T.; LE BAIL, A. Crystallography Open Database (COD): An open-access collection of crystal structures and platform for worldwide collaboration. **Nucleic Acids Res.** [S. l.], v. 40, p. 420-427, 2012. DOI: 10.1093/nar/gkr900. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/22070882/>. Acesso em: 19 jun. 2021.

GRIFFITHS, D. **Eletrodinâmica**. 3. ed. volume único. São Paulo: Pearson Education, 2011.

GUIMARÃES, A. P.; **Magnetismo e ressonância magnética em sólidos**. 1. ed. [S. l.]: EdUSP, 2009.

HARRIS, A. B. Spin-Wave Spectra of Yttrium and Gadolinium Iron Garnet. **Physical Review**. [S. l.], v. 132, p. 2398, 1963. Disponível em: <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.132.2398>. Acesso em: 03 nov. 2021.

HONIGS, D. Considerações de intervalo de comprimento de onda. **Notícias NIR**. [S. l.], 2022. DOI: doi.org/10.1177/09603360221099912. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/09603360221099912>. Acesso em: 06 out. 2022.

HOU, D.; QIU, Z.; BARKER, J.; SATO, K.; YAMAMOTO, K.; VÉLEZ, S.; SAITOH, E. Tunable Sign Change of *Spin* Hall Magnetoresistance in Pt/NiO/YIG Structures. **Physical Review Letters**. [S. l.], v. 118, n. 14, 2017. Disponível em: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.128.170401>. Acesso em: 28 jun. 2022.

HUME-RUTHERY, W.; MABBOTT, G. W.; CHANNEL-EVANS, K. M. The freezing points, melting points, and solid solubility limits of the alloys of silver and copper with the elements of the b sub-groups. **Philos. Trans. R. Soc. A**. [S. l.], v. 233, p. 1-97, 1934. DOI: doi.org/10.1098/rsta.1934.0014. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/10.1098/rsta.1934.0014>. Acesso em: 19 mar. 2021.

INNOCENZI, P. Understanding sol–gel transition through a picture. A short tutorial. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**. [S. l.], 2020. DOI: 10.1007/s10971-020-05243-w. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10971-020-05243-w>. Acesso em: 18 mar. 2021.

JOTANIA, R. B.; MAHMOOD, S. H. **Magnetic Oxides and Composites II**. Jordânia: Materials Research Forum LLC, 2020.

KEFENI K. K.; MAMBA, B. B.; MSAGATI, T. A. M. Application of *spinel* ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review. **Separ. Purif. Technol.** [S. l.], v. 188, p. 399-422, 2017. DOI: doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1383586617308067>. Acesso em: 19 mar. 2022.

KISTLER, S. S. Coherent expanded aerogels. **Rubber Chemistry and Technology**. [S. l.], v. 5, n. 4, p. 600-603, 1932. Disponível em:

<https://meridian.allenpress.com/rct/article-abstract/5/4/600/91231/Coherent-Expanded-Aerogels?redirectedFrom=fulltext>. Acesso em: 06 out. 2022.

KOHLI, R.; MITAL, K. L. Methods for Assessing Surface Cleanliness. *In: Developments in Surface Contamination and Cleaning*. [S. l.], v. 12, p. 23-105, 2019. DOI: 10.1016/b978-0-12-816081-7.00003-6. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780128160817000036>. Acesso em: 28 mar. 2021.

KORTÜM, G.; BRAUN, W.; HERZOG, G. Principles and techniques of diffuse-reflectance spectroscopy. **Angewandte Chemie International Edition in English**. [S. l.], v. 2, n. 7, p. 333-341, 1963. DOI: [doi.org/10.1002/anie.196303331](https://doi.org/10.1002/anie.196303331). Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.196303331>. Acesso em: 06 jan. 2021.

KUDELSKI, A. Analytical applications of Raman spectroscopy. **Talanta**. [S. l.], v. 76, n. 1, p. 1-8, 2008. DOI: 10.1016/j.talanta.2008.02.042. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0039914008001641>. Acesso em: 11 ago. 2021.

KUMAR, A.; KUMAR, R.; VERMA, N.; ANUPAMA, A. V.; CHOUDHARY, H. K.; PHILIP, R.; SAHOO, B. Effect of the band gap and the defect states present within band gap on the non-linear optical absorption behaviour of yttrium aluminium iron garnets. **Opt. Mater. (Amst)**. [S. l.], v. 108, 110163, 2020. DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110163. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346720305061>. Acesso em: 26 mar. 2021.

KUMARI, N.; KOUR, S.; SINGH, G.; SHARMA, R. K. A brief review on synthesis, properties and applications of ferrites. *In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON CONDENSED MATTER AND APPLIED PHYSICS (ICC), 3., 2019. Anais [...]*. [S. l.], 2020. DOI:10.1063/5.0001323. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/341184364\\_A\\_brief\\_review\\_on\\_synthesis\\_properties\\_and\\_applications\\_of\\_ferrites](https://www.researchgate.net/publication/341184364_A_brief_review_on_synthesis_properties_and_applications_of_ferrites). Acesso em: 19 ago. 2023.

LEAL, L. R. F.; GUERRA, Y.; PADRON-HERNANDEZ, E.; RODRIGUES, A. R.; SANTOS, F. E. P. *et al.* Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. **Mater. Lett.** [S. l.], v. 236, p. 547-549, 2019. DOI: [doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.004](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.11.004). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0167577X18317634>. Acesso em: 06 maio 2022.

LEAL, L. R. F.; MILANI, R.; OLIVEIRA, D. M.; GUERRA, Y.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E.; FRANCO, A.; VIANA, B. C.; SANTOS, F. E. P.; PEÑA-GARCIA, R. Competitive effect of dopants on magnetic and structural properties in yttrium iron garnet co-doped with Er and Cr. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 46, 2020, p. 18584-18591. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.04.165. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884220311093>. Acesso em: 26 jul. 2022.

LEAL, L.; MATILLA-ARIAS, J.; GUERRA, Y.; OLIVEIRA, C. S.; CASTRO-LOPES, S. *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. **J. Alloys Compd.** [S. l.], v. 915, 165417, 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165417. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838822018084>. Acesso em: 11 out. 2021.

LEVIĆ, S. 2019. Materials Characterization by Raman Microscopy. *In*: VUCELIĆ RADOVIĆ, B., LAZIĆ, D.; NIKŠIĆ, M. (eds.). **Aplicación de Molecular Métodos ed Raman Microscopia/Sespectroscopia in Agricultural Ciências e Food Technology.** [S. l.], p. 187-192, 2019. Londres: Ubiquity Press. Licença: CC- BY 4.0.

LI, G. *et al.* Preparations, characterizations, thermal and flame retardant properties of cotton fabrics finished by boron-silica sol-gel coatings. **Polymer Degradation and Stability.** [S. l.], v. 202, 110011, 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.110011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014139102200194X>. Acesso em: 07 fev. 2021.

LI, J.; SUN, Y.; GAO, F.; SU, H.; HAN, X.; LIANG, Z.; ZHANG, H.; LI, Q. Enhanced FMR linewidth and magnetic properties of  $ln^{3+}$  doped YIG ferrite materials for microwave devices applications. **Journal Magn. Magn. Mater.** [S. l.], v. 538, 168318, 2021. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168318. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/353442580\\_Enhanced\\_FMR\\_linewidth\\_and\\_magnetic\\_properties\\_of\\_In3-doped\\_YIG\\_ferrite\\_materials\\_for\\_microwave\\_devices\\_applications](https://www.researchgate.net/publication/353442580_Enhanced_FMR_linewidth_and_magnetic_properties_of_In3-doped_YIG_ferrite_materials_for_microwave_devices_applications). Acesso em: 17 mar. 2022.

LIVAGE, J.; LEMERLE, J. Transition Metal Oxide Gels and Colloids. **Annual Review of Materials Science.** [S. l.], v. 12, n. 1, p. 103-122, 1982. DOI: 10.1146/annurev.ms.12.080182.000535. Disponível em: <https://www.annualreviews.org/doi/abs/10.1146/annurev.ms.12.080182.000535>. Acesso em: 26 maio 2022.

MADHAVAN, A. *et al.* Design and genome engineering of microbial cell factories for efficient conversion of lignocellulose to fuel. **Bioresource Technology.** [S. l.], 128555, 2022. DOI: doi.org/10.1016/j.biortech.2022.128555. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0960852422018880>. Acesso em: 16 maio 2021.

MARTIN, M.; MARTIN, R. C.; ALLMAN, S.; BRICE, D.; WYMORE, A.; ANDRE, N. Quantification of rare earth elements using laser-induced breakdown spectroscopy, Spectrochim. **Acta Part B At. Spectrosc.** [S. l.], v. 114, p. 65-73, 2015. DOI: doi.org/10.1016/j.sab.2015.10.005. Disponível em: <https://www.osti.gov/servlets/purl/1261279>. Acesso em: 14 nov. 2021.

MATILLA-ARIAS, J.; GOVEA-ALCAIDE, E.; MARIÑO-CASTELLANOS, P. A.; ROSALES-SAIZ, F. Phenomenological model for prediction of cation substitution distribution and some physical properties in  $Mn^{3+}$ -doped barium hexaferrite. **J. Supercond. Nov. Magn.** [S. l.], v. 31, p. 251-256, 2018. DOI:

<https://doi.org/10.1007/s10948-017-4198-y>. Disponível em:  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-017-4198-y>. Acesso em: 19 set. 2021.

MATILLA-ARIAS, J.; GOVEA-ALCAIDE, E.; MARIÑO-CASTELLANOS, P.; ROSALES-SAIZ, F.; MACHADO, I. F.; MONTERO-REY, K. Effects of lanthanum on structural and magnetic properties of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_{2/3x}\text{Fe}_{12}\text{O}_{19}$  compounds: theoretical and experimental results. **J. Supercond. Nov. Magn.** [S. l.], v. 32, p. 367, 2022. DOI: [doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165417](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165417). Disponível em:  
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10948-017-4198-y>. Acesso em: 22 set. 2022.

MOHMED, F.; DAR, F.A.; RUBAB, S.; HUSSAIN, M.; HUA, L. Y. Magnetic and thermal properties of ferromagnetic insulator: Yttrium Iron Garnet. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 45, p. 2418–2424, 2019. DOI: [10.1016/j.ceramint.2018.10.161](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.161). Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884218329638>. Acesso em: 25 abr. 2021.

MOLLAIE, A.; HASANPOUR, A.; NIYAIFAR, M.; SAADAT, S. Effect of vanadium and tin additives on structural and magnetic properties of Bi-YIG nanoparticles. **J. Mater. Sci. Mater. Electron.** [S. l.], v. 32, p. 17349-17358, 2021. DOI: [doi.org/10.1007/s10854-021-06263-0](https://doi.org/10.1007/s10854-021-06263-0). Disponível em:  
<https://www.springerprofessional.de/en/effect-of-vanadium-and-tin-additives-on-structural-and-magnetic-/19263644>. Acesso em: 20 maio 2022.

MONTESEGURO, V.; RODRÍGUEZ-HERNÁNDEZ, P.; VILAPLANA, R.; MANJÓN, F. J.; VENKATRAMU, V.; ERRANDONEA, D.; MUÑOZ, A. Lattice Dynamics Study of Nanocrystalline Yttrium Gallium Garnet at High Pressure. **The Journal of Physical Chemistry C.** [S. l.], v. 118, n. 24, p. 13177–13185, 2014. DOI: [10.1021/jp501570c](https://doi.org/10.1021/jp501570c). Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp501570c>. Acesso em: 19 maio 2022.

MURPHY, A. B. Modified Kubelka-Munk model for calculation of the reflectance of coatings with optically-rough surfaces. **J. Phys. D. Appl. Phys.** [S. l.], v. 39, p. 3571-3581, 2006. DOI: [10.1088/0022-3727/39/16/008](https://doi.org/10.1088/0022-3727/39/16/008). Disponível em:  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/39/16/008>. Acesso em: 05 nov. 2021.

MUSTAPHA, S.; NDAMITSO, M. M.; ABDULKAREEM, A. S.; TIJANI, J. O.; *et al.* Comparative study of crystallite size using Williamson Hall and Debye-Scherrer plots for ZnO nanoparticles. **Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol.** [S. l.], v. 10, 2019. DOI: [10.1088/2043-6254/ab52f7](https://doi.org/10.1088/2043-6254/ab52f7). Disponível em:  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2043-6254/ab52f7>. Acesso em: 27 nov. 2021.

NAIK, S. R.; SALKER, A. V. Variation in the magnetic moment of Indium doped  $\text{Ce}_{0,1}\text{Y}_{2,9}\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  garnet relative to the site inversion. **J. Alloys Compd.** [S. l.], v. 600, p. 137-145, 2014. DOI: [10.1016/j.jallcom.2014.02.101](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.02.101). Disponível em:  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838814004629>. Acesso em: 07 abr. 2022.

NARAIN, R. **Polymer Science and Nanotechnology: Fundamentals and Applications.** 1. ed. v. 1. New York: Elsevier, 2020.

NISHATH, P. M.; KRISHNAVENI, A. Emission analysis and optimization of antioxidant influence on biofuel stability. **Environ. Sci. Pollut. Res.** [S. l.], 2022. DOI: doi.org/10.1007/s11356-022-22667-9. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11356-022-22667-9>. Acesso em: 08 set. 2022.

ÖZDEMİR, O.; TURKAN, K. Recent Progress on the Applications of Nanomaterials and Nano-Characterization Techniques in Endodontics: a review. **Materials**. [S. l.], v. 15, n. 15, 5109, 2022. DOI: doi.org/10.3390/ma15155109. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC9331596/>. Acesso em: 24 ago. 2022.

PAULING, L. The principles determining the structure of complex ionic crystals. **J. Am. Chem. Soc.** [S. l.], v. 51, p. 1010-1026, 1929. DOI: doi.org/10.1021/ja01379a006. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja01379a006>. Acesso em: 26 mar. 2022.

PEÑA-GARCIA, R.; DELGADO, A.; GUERRA, Y.; FARIAS, B.V.M.; MARTINEZ, D.; SKOVROINSKI, E.; GALEMBECK, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic and structural properties of Zn-doped yttrium iron garnet nanoparticles. **Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.** [S. l.], v. 213, p. 2485-2491, 2016. DOI: 10.1002/pssa.201533078. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201533078>. Acesso em: 16 set. 2021.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; BUITRAGO, D. M.; LEAL, L. R. F.; SANTOS, F. E. P.; PADRÓN HERNÁNDEZ, E. Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 44, p. 11314-11319, 2018. DOI: 10.1016/j.ceramint.2018.03.179. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0272884218307466>. Acesso em: 14 jun. 2022.

PENA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; DE SOUZA, F. R.; GONÇALVES, L. A. P. *et al.* The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. **Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures**. [S. l.], v. 103, p. 354-360, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.physe.2018.06.027. Disponível em: <https://www.google.com/search?q=The+extended+Bloch%E2%80%99s+law+in+yttrium+iron+garnet+doped+with+Zn%2C+Ni+and+Co.&oq=The+extended+Bloch%E2%80%99s+law+in+yttrium+iron+garnet+doped+with+Zn%2C+Ni+and+Co.&aqs=chrome..69i57.875j0j4&sourceid=chrome&ie=UTF-8>. Acesso em: 20 jul. 2022.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; MILANI, R.; OLIVEIRA, D. M. *et al.* Influence of Ni and Sr on the structural, morphological and optical properties of ZnO synthesized by sol gel. **Opt. Mater. (Amst)**. [S. l.], v. 98, 109427, 2019. DOI: 10.1016/j.optmat.2019.109427. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925346719306470>. Acesso em: 29 ago. 2021.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; MILANI, R.; OLIVEIRA, D. M. *et al.* The role of Y on the structural, magnetic and optical properties of Fe doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **J. Magn. Magn. Mater.** [S. l.], v. 498, 166085, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.166085. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319320177>. Acesso em: 22 set. 2021.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; OLIVEIRA, D. M.; FRANCO, A.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Local atomic disorder and temperature dependence of saturation magnetization in yttrium iron garnet. **Ceram. Int.** [S. l.], v. 46, p. 5871-5875, 2020. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.11.038. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319320177>. Acesso em: 29 out. 2021.

PEÑA-GARCIA, R.; GUERRA, Y.; SANTOS, F. E. P.; ALMEIDA, L. C.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet nanopowders. **Journal Magn. Mater.** [S. l.], v. 492, p. 165650, 2019. DOI: 10.1016/j.jmmm.2019.165650. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/mr/a/LptYpwtMvgvJwfp69pxzds/?lang=en>. Acesso em: 26 abr. 2022.

PERIYASAMY, A. P.; VENKATARAMAN, M.; MILITKY, J. Effect of sol-gel treatment on physical, chemical and mechanical stability of copper-coated conductive fabrics: focus on EMI shielding effectiveness. **J Mater Sci.** [S. l.], v. 57, p. 20780-20793, 2022. DOI: doi.org/10.1007/s10853-022-07896-0. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-022-07896-0>. Acesso em: 22 maio 2022.

PIERRE, A. **Introduction to Sol-Gel Processing**. 2. ed. [S. l.]: Springer, 2020. Disponível em: <https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-030-38144-8>. Acesso em: 05 mar. 2022.

PRAVEENA, K.; SRINATH, S. Effect of Gd<sup>3+</sup> on dielectric and magnetic properties of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. **Journal Magn. Mater.** [S. l.], v. 349, p. 45-50, 2014. DOI: 10.1016/j.jmmm.2013.08.035. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-022-07896-0>. Acesso em: 19 jul. 2022.

RAJA, A.; GAZZALI, P. M. M.; CHANDRASEKARAN, G.; Enhanced electrical and ferrimagnetic properties of bismuth substituted yttrium iron garnets. **Phys. B Condens. Matter.** [S. l.], v. 613, p. 2021–2022, 2021. DOI: doi.org/10.1016/j.physb.2021.412988. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452621001873?dgcid=rss\\_sd\\_all#!](https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0921452621001873?dgcid=rss_sd_all#!). Acesso em: 28 jan. 2022.

RAJESWARI, A.; JACKCINA STOBEL CHRISTY, E.; GOPI, S.; JAYARAJ, K.; PIUS, A. Characterization studies of polymer-based composites related to functionalized filler-matrix interface. **Interfaces in Particle and Fibre Reinforced Composites.** [S. l.], p. 219–250. DOI: 10.1016/b978-0-08-102665-6.00009-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/B9780081026656000091>. Acesso em: 03 abr. 2022.

RAM SANKHI, B.; TURGUT, E. A Low-Cost Vibrating Sample Magnetometry Based on Audio Components. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials.** [S. l.], p. 166560, 2020. DOI: 10.1016/j.jmmm.2020.166560. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885319339046>. Acesso em: 11 jun. 2022.

- RAMAN, B.; RAMESHWAR, P.; PRAKASH, I. Synthesis, characterization and antimicrobial study of vanga bhasma prepared with special reference to rasatarangini. **International Journal of Ayurveda and Pharma Research**. [S. l.], v. 9, n. 4, p. 1-16, 2021. DOI: doi.org/10.47070/ijapr.v9i4.1863. Disponível em: <https://ijapr.in/index.php/ijapr/article/view/1863>. Acesso em: 02 jul. 2022.
- SANCHEZ, R. D.; RIVAS, J.; VAQUEIRO, P.; LOPEZ-QUINTELA, M. A.; CAEIRO, D. Particle size effects on magnetic properties of yttrium iron garnets prepared by a sol-gel method. **J. Magn. Magn Mater.** [S. l.], v. 247, p. 92-98, 2002. DOI: doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00170-1. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0304885302001701>. Acesso em: 13 maio 2022.
- SHARMA, V.; KUANR, B. K. Magnetic and crystallographic properties of rare-earth substituted yttrium-iron garnet. **J. Alloys Compd.** [S. l.], v. 748, p. 591-600, 2018. DOI: doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.086. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838818309472>. Acesso em: 8 nov. 2021.
- SILVA-SOARES, P.; COSTA-CATIQUÉ, L.; GUERRERO, F.; MARIÑO-CASTELLANOS, P. A. *et al.* Investigation of structural and magnetic properties of Al substituted  $Ba_{0,9}La_{0,1}Fe_{(12-x)}Al_xO_{19}$  hexaferrites prepared by solid-state reaction method. **J. Magn. Magn. Mater.** [S. l.], v. 547, p. 8-13, 2022. DOI: 10.1016/j.jmmm.2021.168958. Disponível em: [https://www.researchgate.net/publication/357084493\\_Investigation\\_of\\_structural\\_and\\_magnetic\\_properties\\_of\\_Al\\_substituted\\_Ba09La01Fe12-xAlxO19\\_hexaferrites\\_prepared\\_by\\_solid-state\\_reaction\\_method](https://www.researchgate.net/publication/357084493_Investigation_of_structural_and_magnetic_properties_of_Al_substituted_Ba09La01Fe12-xAlxO19_hexaferrites_prepared_by_solid-state_reaction_method). Acesso em: 06 set. 2021.
- ŠIMŠA, Z. (1984). Optical and magneto-optical properties of Co-doped YIG films. **Czechoslovak Journal of Physics**. [S. l.], v. 34, n. 1, p. 78-87, 1984. DOI: 10.1007/bf01590483. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01590483>. Acesso em: 27 maio 2022.
- SINGH, B. K.; MISHRA, S. K. Microstructure and surface morphology of YIG and 2 wt% Ce-doped YIG thin films synthesized via sol-gel method. **Mater. Today, Proc.** [S. l.], v. 44, p. 886-889, 2021. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.10.792. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2214785320384297>. Acesso em: 16 abr. 2021.
- SINHA, P.; DATAR, A.; JEONG, C.; DENG, X.; CHUNG, Y. G.; LIN, L.-C. Surface Area Determination of Porous Materials Using the Brunauer-Emmett-Teller (BET) Method: Limitations and Improvements. **The Journal of Physical Chemistry C**. [S. l.], 2019. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02116. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b02116>. Acesso em: 1 set. 2021.
- SIVAKAMI, R.; DHANUSKODI, S.; KARVEMBU, R. Estimation of lattice strain in nanocrystalline  $RuO_2$  by Williamson-Hall and size-strain plot methods. **Spectrochim. Acta - Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.** [S. l.], v. 152, p. 43-50, 2016. DOI: 10.1016/j.saa.2015.07.008. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1386142515300639>. Acesso em: 16 jul. 2021.

SONG, J.-J.; KLEIN, P. B.; WADSACK, R. L.; SELDERS, M.; MROCKOWSKI, S.; CHANG, R. K. Raman-active phonons in aluminum, gallium, and iron garnets. **J. Opt. Soc. Am.** [S. l.], v. 63, 1135, 1973. DOI: doi.org/10.1364/josa.63.001135. Disponível em: <https://opg.optica.org/viewmedia.cfm?r=1&rwjcode=josa&uri=josa-63-9-1135&html=true>. Acesso em: 03 maio 2022.

THAVENDRARAJAH, A.; PARDAVI-HORVATH, M.; WIGEN, P. E. Photoinduced absorption in calcium-doped yttrium iron garnet. **J. Appl. Phys.** [S. l.], v. 67, p. 4941–4943, 1990. DOI: doi.org/10.1063/1.344739. Disponível em: <https://pubs.aip.org/aip/jap/article/67/9/4941/18611/Photoinduced-absorption-in-calcium-doped-yttrium>. Acesso em: 06 mar. 2022.

THOMAS, S. *et al.* **Nanomaterials for Solar Cell Applications**. 1. ed. New York: Elsevier, 2019.

THOMMES, M.; CYCHOSZ, K. A. Physical adsorption characterization of nanoporous materials: progress and challenges. **Adsorption**. [S. l.], v. 20, p. 233-250, 2014. DOI: doi.org/10.1007/s10450-014-9606-z. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10450-014-9606-z>. Acesso em: 26 mar. 2021.

TOLANI, S. C.; GOLHAR, A. R.; REWATKAR, K. G. A review of morphological, structural behaviour and technological applications of ferrites. **AIP Conference Proceedings**. [S. l.], 2019. DOI: 10.1063/1.5100459. Disponível em: [https://www.google.com/search?q=A+review+of+morphological%2C+structural+behaviour+and+technological+applications+of+ferrites&oeq=A+review+of+morphological%2C+structural+behaviour+and+technological+applications+of+ferrites&gs\\_lcrp=EgZjaHJvbWUyBggAEEUYOTIGCAEQABge0gEHOTc3ajBqNKgCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=A+review+of+morphological%2C+structural+behaviour+and+technological+applications+of+ferrites&oeq=A+review+of+morphological%2C+structural+behaviour+and+technological+applications+of+ferrites&gs_lcrp=EgZjaHJvbWUyBggAEEUYOTIGCAEQABge0gEHOTc3ajBqNKgCALACAA&sourceid=chrome&ie=UTF-8). Acesso em: 17 ago. 2021.

TORRENT, J.; BARRÓN, V. Diffuse reflectance spectroscopy of iron oxides. **Encyclopedia of surface and Colloid Science**. [S. l.], v. 1, p. 1438-1446, 2002.

VARELA, C. F.; MOLINA, Y. D.; GUTIÉRREZ, S. S.; MORENO-ALDANA, L. C.; VARGAS, C. A. P. 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 Adv.** [S. l.], v. 11, 2021, p. 11804–11812. DOI: doi.org/10.1039/d1ra01345a. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2021/ra/d1ra01345a>. Acesso em: 18 nov. 2021.

VEDRTNAM, A; KALAUNI, K; DUBEY, S.; KUMAR, A. A comprehensive study on structure, properties, synthesis and characterization of ferrites. **AIMS Materials Science**. [S. l.], v. 7, p. 800-835, 2020. DOI: doi.10.3934/matricsci.2020.6.800. Disponível em: <https://www.aimspress.com/article/doi/10.3934/matricsci.2020.6.800>. Acesso em: 04 abr. 2022

WASEDA, Y.; SHINODA, K. **X-Ray diffraction crystallography: Introduction, examples and solved problems**. 1. ed. [S. l.]: Springer, 2011.

WU, H.; HUANG, F.; XU, T.; TI, R.; LU, X. *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. **J. Appl. Phys.** [S. l.], v. 117, p. 5-10, 2021. DOI:10.1063/1.4917218. Disponível em:



[https://www.researchgate.net/publication/275037771\\_Magnetic\\_and\\_magnetodielectric\\_properties\\_of\\_Y3-xLaxFe5O12\\_ceramics\\_JApplPhys\\_117\\_144101\\_2015](https://www.researchgate.net/publication/275037771_Magnetic_and_magnetodielectric_properties_of_Y3-xLaxFe5O12_ceramics_JApplPhys_117_144101_2015). Acesso em: 10 jun. 2022.

XIE, L. S.; JIN, G. X.; HE, L.; BAUER, G. E. W.; BARKER, J.; XIA, K. First-principles study of exchange interactions of yttrium iron garnet. **Phys. Rev. B.** [S. l.], v. 95, p. 1-7, 2017. DOI: [doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014423](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.014423). Disponível em: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.95.014423>. Acesso em: 08 dez. 2021.

YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka–Munk theory I Theory and application. **J. Opt. Soc. Am. A.** [S. l.], v. 21, 2004. DOI: [10.1364/josaa.21.001933](https://doi.org/10.1364/josaa.21.001933). Disponível em: <https://opg.optica.org/josaa/abstract.cfm?uri=josaa-21-10-1933>. Acesso em: 06 nov. 2021.

YANG, Y.; LIU, T.; BI, L.; DENG, L. Recent advances in development of magnetic garnet thin films for applications in *spintronics* and *photonics*. **Journal Alloys Compd.** [S. l.], v. 860, 158235, 2021. DOI: [10.1016/j.jallcom.2020.158235](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.158235). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838820345989>. Acesso em: 21 jun. 2022.

YOUSAF, M.; NOOR, A.; XU, S.; AKHTAR, M. N.; WANG, B. Magnetic characteristics and optical band alignments of rare earth (Sm<sup>+3</sup>, Nd<sup>+3</sup>) doped garnet ferrite nanoparticles (NPs). **Ceram. Int.** [S. l.], v. 46, p. 16524–16532, 2020. DOI: [10.1016/j.ceramint.2020.03.219](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.03.219). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0272884220308658>. Acesso em: 16 mar. 2022.

ZAINI, N. A. A.; AZMAN, N. I. Z.; HAMID, T. F. T.; SUTJIPTO, A. G. E.; JUSOH, M.A. Structural, morphological and shielding effectiveness properties of Yttrium Iron Garnet/Epoxy composites at X-Band frequency prepared via solid state reaction method, **Mater. Today Proc.** [S. l.], v. 51, p. 1426-1431, 2022. DOI: [10.1016/j.matpr.2021.12.076](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.076). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221478532107749X>. Acesso em: 28 maio 2022.

ZHOU, T. *et al.* On the role of transmission electron microscopy for precipitation analysis in metallic materials. **Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.** [S. l.], v. 47, n. 3, p. 388-414, 2022. DOI: [doi.org/10.1080/10408436.2021.1941751](https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1941751). Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/full/10.1080/10408436.2021.1941751>. Acesso em: 09 out. 2022.

ZHOU, Y.; ZHUANG, W.; HU, Y.; LIU, R.; JIANG, Z. *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 Adv.** [S. l.], v. 7, p. 46713–46720, 2017. DOI: [doi.org/10.1039/c7ra08760h](https://doi.org/10.1039/c7ra08760h). Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2017/ra/c7ra08760h>. Acesso em: 19 nov. 2021.

ZHU, Y.; KONG, X.; RHONE, T. D.; GUO, H. Systematic search for two-dimensional ferromagnetic materials. **Physical Review Materials.** [S. l.], v. 2, n. 8, 2018. DOI:

10.1103/physrevmaterials.2.08. Disponível em:  
<https://journals.aps.org/prmaterials/abstract/10.1103/PhysRevMaterials.2.081001>.  
Acesso em: 19 jul. 2021.

ZOU, J.; FAN, C.; JIANG, Y.; LIU, X.; ZHOU, W.; XU, H.; HUANG, L. A preliminary study on assessing the Brunauer-Emmett-Teller analysis for disordered carbonaceous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**. [S. l.], v. 327, 111411, 2021. DOI: 10.1016/j.micromeso.2021.111411. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1387181121005370>. Acesso em: 18 out. 2022.