



UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE MARINGÁ

---

SHALIMAR CALEGARI ZANATTA

*Síntese das granadas GdIG e YIG  
por moagem de alta energia.*

*Tese apresentada à Universidade Estadual de  
Maringá, para a obtenção do grau de Doutora em  
Física.*

*Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.*

---

*Maringá, agosto de 2006*

## *Agradecimentos*

Ao professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela dedicação, incentivo, confiança, paciência e amizade.

Ao Professor Dr. João Batista M. da Cunha, pela colaboração e coordenação do PROCAD;

Aos professores Dr. Bachir Hallouche, Dr. Antônio Carlos Saraiva da Costa e Dr. Eduardo Radovanic, pelas facilidades de Magnetização, Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura, respectivamente;

Aos funcionários do DFI: Marcos, Márcio, Jurandir, Serginho e Akiko;

Aos colegas do Grupo de Materiais, em especial ao Valdecir Biondo;

Agradecimentos especiais à minha família, marido, filhos, pais, sogro e sogra, que compreenderam minhas ausências e prestaram solidariedade nos momentos difíceis.

## RESUMO

Os sistemas  $3\text{Gd}_2\text{O}_3 + 5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  e  $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  foram submetidos à moagem de alta energia, variando-se o tempo e a atmosfera de moagem. Uma fração do material moído foi tratada termicamente em atmosfera livre, em diferentes condições de tempo e temperatura. Em todas as etapas de preparação, as amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer ou magnetização. Os resultados mostram que a moagem de alta energia promove o refinamento dos grãos e, para tempos maiores que 3h, a mecanossíntese de perovskitas. O tratamento térmico induziu a formação de granadas em quantidades relativas que dependem do óxido de Terra Rara utilizado como precursor, bem como das condições específicas do tratamento e da moagem prévia. Para amostras tratadas termicamente a  $1.000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ , apenas aquelas contendo gadolínio revelaram a ocorrência de granada. Neste caso, foi observada a existência de um tempo de moagem, que depende da atmosfera de moagem, para o qual a formação da granada é máxima. Para os sistemas com ítrio, diversamente, não ocorre formação de granada para nenhum intervalo de tempo ou atmosfera de moagem. Nas amostras tratadas a  $1.100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$ , as granadas GdIG e YIG são fases majoritárias, independentemente do tempo de moagem, porém, diminuindo para intervalos maiores que 12h. Percebeu-se que a presença da perovskita sintetizada mecanicamente funciona como uma barreira de reação para a granada. Este resultado contraria o estabelecido, de que a formação de perovskita precede ou, mesmo, condiciona a da granada em reações de estado sólido ordinárias.

## ABSTRACT

The systems  $3\text{Gd}_2\text{O}_3 + 5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and  $3\text{Y}_2\text{O}_3 + 5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  were submitted to high energy ball-milling, varying the milling time and atmosphere. A fraction of the milled material was thermally annealed in free atmosphere, in different time and temperature conditions. In every step of preparation, the samples were characterized by scanning electron microscopy, X ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization. The results showed that high-energy ball milling induces the grain refinement and, for milling times greater than 3h, the perovskite mechanosynthesized. The thermal treatment allowed for the garnet formation in relative amounts that depend on the Rare Earth precursor and on the specific conditions of the annealing and the previous milling as well. For the  $1000^\circ\text{C} / 2\text{h}$  annealed samples, only those containing gadolinium revealed the formation of garnet. In this case, it was observed a milling time, which depends on the milling atmosphere, for which the reacted garnet amount is maximized. Diversely, for the yttrium containing system the formation of garnet does not take place for any milling time or atmosphere. For the  $1100^\circ\text{C} / 3\text{h}$  treated samples, the garnets are the major formed phases, whatever the milling time, although decreasingly for milling times greater than 12 h. It was observed that the presence of mechanosynthesized perovskite works like a barrier for the garnet reaction. This result is opposite to the established model according to the perovskite formation must lead the garnet formation in ordinary solid-state reactions.

# Sumário

|                                                                                                                           | Pg.       |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b>                                                                                                                  |           |
| <b>Introdução – Motivação.....</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>2</b>                                                                                                                  |           |
| <b>Revisão Bibliográfica –Granadas.....</b>                                                                               | <b>6</b>  |
| 2.1                                                                                                                       | 6         |
| Propriedades Estruturais.....                                                                                             |           |
| 2.2                                                                                                                       | 13        |
| Propriedades Magnéticas.....                                                                                              |           |
| 2.3                                                                                                                       | 20        |
| A Espectroscopia Mössbauer.....                                                                                           |           |
| 2.4                                                                                                                       | 28        |
| Processos de Síntese.....                                                                                                 |           |
| 2.5                                                                                                                       | 35        |
| A Moagem de Alta Energia .....                                                                                            |           |
| <b>3</b>                                                                                                                  |           |
| <b>Métodos e Procedimentos .....</b>                                                                                      | <b>40</b> |
| 3.1                                                                                                                       | 40        |
| A Preparação de Amostras .....                                                                                            |           |
| 3.2                                                                                                                       | 43        |
| As Caracterizações .....                                                                                                  |           |
| 3.2.1                                                                                                                     | 43        |
| Microscopia Eletrônica de Varredura .....                                                                                 |           |
| 3.2.2                                                                                                                     | 45        |
| Difração de Raios X .....                                                                                                 |           |
| 3.2.3                                                                                                                     | 47        |
| Magnetização.....                                                                                                         |           |
| 3.2.4                                                                                                                     | 49        |
| Espectroscopia Mössbauer .....                                                                                            |           |
| 3.3                                                                                                                       | 50        |
| Ajustando Espectros de Granadas .....                                                                                     |           |
| 3.3.1                                                                                                                     | 50        |
| A Granada GdIG .....                                                                                                      |           |
| 3.3.2                                                                                                                     | 52        |
| A Granada YIG .....                                                                                                       |           |
| <b>4</b>                                                                                                                  |           |
| <b>Resultados e Análises .....</b>                                                                                        | <b>59</b> |
| 4.1                                                                                                                       | 59        |
| Caracterização dos Óxidos Como-Recebidos .....                                                                            |           |
| 4.2                                                                                                                       | 61        |
| Moagem Individual dos Precursores.....                                                                                    |           |
| 4.3                                                                                                                       | 65        |
| Tratamento Térmico dos Sistemas Gd <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> e Y <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> sem<br>Pré-Moagem..... |           |
| 4.4                                                                                                                       | 71        |
| O Sistema Gd <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> Como-moído.....                                                                |           |
| 4.5                                                                                                                       | 80        |
| Tratamento Térmico Pós-moagem do Sistema Gd <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> .....                                           |           |
| 4.6                                                                                                                       | 101       |
| O Sistema Y <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> Como-moído.....                                                                 |           |
| 4.7                                                                                                                       | 108       |
| Tratamento Térmico Pós-moagem do Sistema Y <sub>3</sub> Hem <sub>5</sub> .....                                            |           |

|          |                                                                                                                    |            |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5</b> | <b>Conclusões e Perspectivas</b> .....                                                                             | <b>119</b> |
| <b>6</b> | <b>Apêndices</b> .....                                                                                             | <b>121</b> |
| 6.1      | Apêndice A – Resultados .....                                                                                      | 121        |
| 6.2      | Apêndice B – A Magnetização em amostras Como Tratadas .....                                                        | 150        |
| 6.3      | Apêndice C – Propriedades Estruturais e Magnéticas de Precusores e Perovskitas .....                               | 154        |
| 6.4      | Apêndice D – Aspectos gerais para aplicações de ferritas em dispositivos eletrônicos Passivos não-Recíprocos ..... | 162        |
| <b>7</b> | <b>Referência Bibliográfica</b> .....                                                                              | <b>188</b> |

# 1 INTRODUÇÃO - MOTIVAÇÃO

O avanço tecnológico de uma sociedade depende diretamente do desenvolvimento de novos materiais, com diferentes propriedades e aplicações. Neste sentido, pesquisadores de todo o Mundo procuram constantemente sintetizar novas fases ou explorar rotinas alternativas de síntese de novos materiais [1-6]. Assim, independentemente de sua natureza, isto é, se metal, polímero ou cerâmica, materiais de alto desempenho estão constantemente sendo desenvolvidos por rotinas de preparação que podem ser consideradas “tradicionais” ou “inovadoras” [7,8]. Como consequência, propriedades especiais vão sendo reveladas à medida que avança a Ciência dos Materiais.

De forma geral, as características dos materiais sintetizados dependem do processo específico de síntese. As cerâmicas, em particular as que apresentam propriedades magnéticas ou dielétricas, são um bom exemplo disto. Normalmente tidos como materiais refratários ou abrasivos, as cerâmicas têm sido cada vez mais empregadas como materiais magnéticos ou dielétricos. São tradicionalmente preparadas por calcinação em alta temperatura da mistura dos óxidos precursores.

Recentemente, no entanto, as cerâmicas vêm sendo sintetizadas por meio de rotinas químicas como a coprecipitação e o sol-gel, que permitem produzir variações quanto às propriedades magnéticas das cerâmicas produzidas, controlando as condições de reação.

Existem inúmeras vantagens na utilização de cerâmicas como materiais estratégicos: a estabilidade química, por exemplo, já que por definição são óxidos ou combinação de óxidos, o baixo peso específico e o custo relativamente reduzido das

matérias primas utilizadas na sua confecção (i.e., óxidos binários como  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$  etc). Propriedades como baixa condutividade elétrica e térmica também são aproveitadas convenientemente.

Por estes motivos, certas categorias de óxidos mistos, como os espinélios e as granadas, têm sido intensivamente investigadas nas últimas décadas. As ferritas, nome que designa ambos os grupos, são utilizadas como ímãs permanentes, em dispositivos de altas frequências (microondas), como absorvedores de campos magnetostáticos, como materiais para gravação magnética, em radares, telefones celulares, rádio, televisão etc [9 - 14].

A síntese da granada  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , conhecida abreviadamente por YIG (*yttrium iron garnet*), em 1956, que é isomórfica ao mineral  $\text{Mg}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , (a mais conhecida das granadas naturais) abriu novas possibilidades tecnológicas na comunicação por microondas [10]. O sucesso na aplicação deste óxido em dispositivos eletrônicos passivos não-recíprocos, empregados em circuitos microondas de alto desempenho, desencadeou a síntese subsequente do restante dos membros desta extensa família (i.e.,  $\text{TR}_3\text{M}_5\text{O}_{12}$ , sendo  $\text{TR} = \text{Y}$  e terra-rara, com exceção ao Nd e Pr;  $\text{M} = \text{Fe}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Sc}, \text{Co}$  etc). A crescente demanda por aqueles dispositivos, operando em outros intervalos de frequências, levou, ainda, à síntese de granadas pseudo-ternárias com substituições parciais ou totais nos sítios da TR e ou do íon M. A própria qualidade da emissão e recepção de uma onda eletromagnética na frequência de aplicação depende, entre outros fatores, das características específicas das ferritas empregadas nos dispositivos citados.

Importantes parâmetros como a magnetização também dependem da granada em particular, ou seja, da fórmula química, embora também do tamanho de grão, da densidade e da porosidade [15,16]. Quer dizer, além das substituições iônicas, as

aplicações tecnológicas específicas dependem paralelamente da microestrutura apresentada pela granada. Exemplo: quando na forma de monocristais, são utilizadas em *lasers*; quando na forma de cerâmicas policristalinas, são utilizadas nos dispositivos eletrônicos acima citados devido aos efeitos Faraday e de ressonância ferromagnética, apresentados por estes óxidos. Para estas aplicações, a granada em sua forma cerâmica final deve possuir alta densidade e distribuição homogênea para o tamanho de grão, que deve apresentar o menor valor possível [10].

Outras propriedades ainda estão sendo exploradas como, por exemplo, o efeito magnetocalórico [17,18] e as propriedades de transporte [19].

A rotina completa para a síntese de uma determinada granada, enquanto processo efetivamente produzido pelos fabricantes, é segredo industrial [20]. No entanto, de acordo com as informações acessíveis na mídia científica, é a reação de estado sólido ordinária o processo amplamente utilizado. Como a temperatura empregada para a obtenção do composto monofásico deve ser alta e o tempo de tratamento longo, aumenta o tamanho de grão da fase resultante e elevam-se os custos de produção, quando em escala industrial.

Por outro lado, a técnica de moagem de alta energia tem surgido nos últimos anos como uma rota capaz de produzir, sob um conjunto de condições adequadas, fases que, de outra forma, só seriam obtidas por meio de tratamentos térmicos severos [21]. Ocorre que os materiais ativados por moagem de alta energia tornam-se muito reativos, devido à grande área específica do pó cominuído.

O número de sistemas em que a moagem foi utilizada com sucesso para a síntese de sistemas óxidos complexos é muito grande [22-27]. No entanto, apesar dos muitos resultados reportados quanto à obtenção de fases cerâmicas, curiosamente

nenhuma investigação sistemática sobre a síntese de granadas anterior a este trabalho pôde ser encontrada na literatura.

Assim, em função do cenário acima exposto, e consistente com a linha de pesquisa que o Grupo de Materiais do DFI tem desenvolvido nos últimos anos, optou-se por investigar e caracterizar a preparação por moagem de alta energia das granadas GdIG (*gadolinium iron garnet*) e YIG. Entre todos os membros da família das granadas que contém ferro, YIG e GdIG são, disparadamente, os mais conhecidos, investigados e aplicados, especialmente na forma de solução sólida pseudo-ternária (i.e.,  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$ , com  $0 \leq x \leq 1$ ).

Neste sentido, os sistemas  $3Gd_2O_3 + 5\alpha-Fe_2O_3$  e  $3Y_2O_3 + 5\alpha-Fe_2O_3$  foram submetidos a vários tempos de moagem, conduzida em diferentes atmosferas. Os compostos moídos foram tratados termicamente, em condições de temperatura e tempo estabelecidos de forma a melhor evidenciar as transformações de fase de interesse.

Os materiais produzidos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), por difratometria de raios X (DRX) e espectroscopia Mössbauer (EM). A análise dos difratogramas foi feita pelo método Rietveld, o que permitiu estimar as quantidades relativas das fases presentes e comparar com resultados da EM. Particularmente para esta última, foi desenvolvida uma metodologia própria para o ajuste numérico dos espectros de granadas com simetria romboedral, o que constitui parte importante do presente trabalho.

Sobre granadas, o capítulo 2 traz uma revisão bibliográfica acerca da estrutura cristalina, das propriedades magnéticas, resultados de EM, e dos processos de síntese reportados na literatura. Este capítulo aborda, ainda, fundamentos da moagem de alta energia em moinhos de bolas.

O capítulo 3 descreve a metodologia empregada no preparo das amostras, apresenta as técnicas de análises utilizadas e os procedimentos de refinamento dos difratogramas de raios X e de ajuste dos espectros Mössbauer.

O capítulo 4 apresenta e discute os resultados mais representativos das caracterizações das amostras estudadas, incluindo os precursores como-recebidos e como-moídos individualmente.

O capítulo 5 resume os principais resultados em conclusões objetivas e apresenta sucintamente as perspectivas para a continuidade deste trabalho, em direções que se mostram potencialmente profícuas em termos de novos resultados.

No Apêndice A encontram-se todos os difratogramas e espectros Mössbauer das amostras caracterizadas, muitos não apresentados no texto central desta Tese por critérios de economia e objetividade.

No Apêndice B estão alguns resultados preliminares de curvas de magnetização de amostras moídas em atmosferas inerte e livre, para ambos os sistemas tratados a 1.100 °C, que pelo fato de estarem inconclusos, estão em apêndice, mas apontam para uma continuidade deste trabalho no sentido de se investigar uma tendência no comportamento da magnetização de saturação e coercividade das amostras em função do tempo e ou atmosfera de moagem.

Propriedades estruturais dos precursores utilizados e fases aqui observadas, i.e., as perovskitas  $GdFeO_3$  e  $YFeO_3$ , junto com os respectivos resultados da EM como reportados na literatura, são rapidamente revistos no Apêndice C.

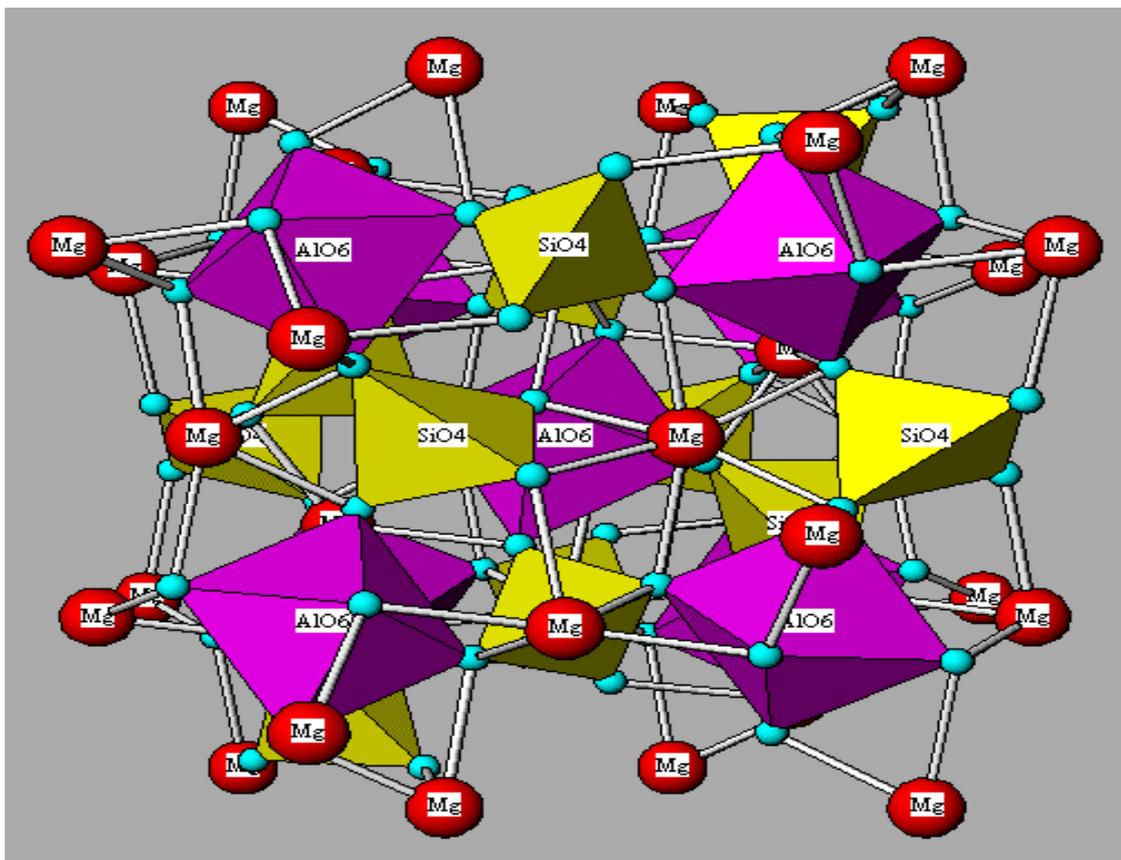
No Apêndice D está uma revisão a respeito das aplicações das ferritas em dispositivos eletrônicos, a qual, embora sem vínculo estreito com os resultados obtidos, serve como registro de estudos realizados sobre o tema.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA - GRANADAS

### 2.1 Propriedades Estruturais

As granadas naturais compreendem uma família de rochas ígneas isomórficas de complexos silicatos que, devido a diferentes composições químicas, apresentam diferentes cores. Estes compostos são utilizados pelos geólogos como um termômetro das condições de temperatura e pressão em que a rocha se solidificou [28].

A figura 2.1 mostra a estrutura cristalina de uma granada natural do tipo  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ .



---

*Figura 2.1 - Estrutura cristalina da granada natural  $Mg_3Al_2(SiO_4)_3$ .*

Em 1956, sintetizou-se pela primeira vez um óxido com a fórmula química  $Y_3Fe_5O_{12}$ , conhecido abreviadamente por YIG (*yttrium iron garnet*), com a mesma estrutura cristalina das granadas naturais e, por isso passou ser classificado como tal [10]. Posteriormente, verificou-se que muitos outros compostos isoestruturais poderiam ser sintetizados, que como exemplos podemos citar:  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ,  $Y_3Fe_5O_{12}$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Eu_3Fe_5O_{12}$ , entre outros.

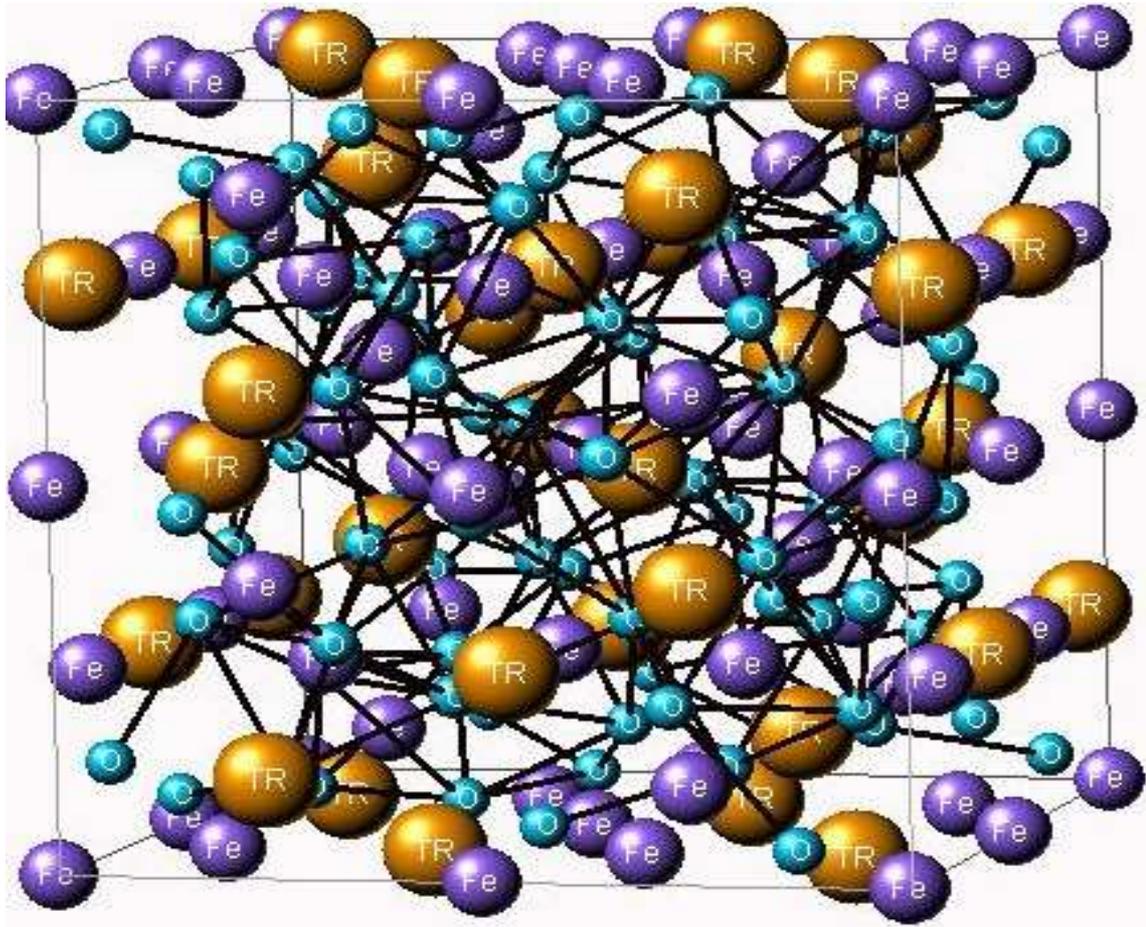
Em sua maioria, as granadas são descritas como cúbicas (Ia-3d), com 8 fórmulas por célula unitária, totalizando 160 átomos [29-33]. Os íons metálicos estão distribuídos entre três sítios cristalográficos de diferentes coordenações. Os íons maiores, (i.e., os terras raras), ocupam 24 sítios dodecaedrais representados por {c}, enquanto os íons de raio atômico menor, como o  $Fe^{3+}$  por exemplo, estão distribuídos em 16 sítios tetraedrais, representados por [a], e em 24 sítios octaedrais representados por (d).

A tabela 2.1 apresenta algumas das granadas ternárias sintéticas e os respectivos parâmetros de rede  $a_0$  [34].

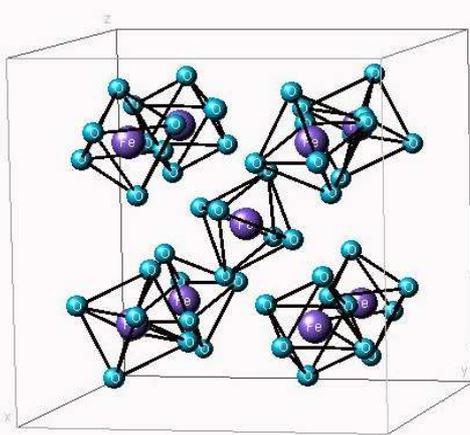
A figura 2.2(a) representa a estrutura cristalina de uma granada  $TR_3Fe_5O_{12}$  cúbica, obtida pelo programa JSV1.08lite, utilizado neste trabalho para a representação das estruturas cristalinas e poliedros. Este programa, disponível na rede, [35] fornece também as distâncias de coordenação entre os oxigênios que formam os poliedros, no caso, octaedrais (Fig. 2.2(b)) e tetraedrais, (Fig. 2.2(c)), em função do parâmetro de rede e do grupo de simetria informados.

**Tabela 2.1 – Granadas cúbicas (Ia-3d), sintéticas e os respectivos parâmetros de rede.**

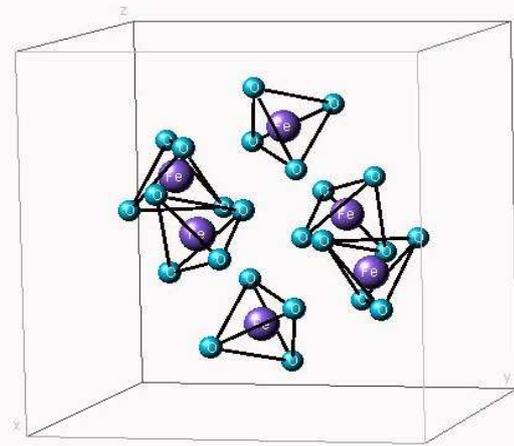
| <b>Granadas</b>                                 | <b>a<sub>0</sub> (Å)</b> |
|-------------------------------------------------|--------------------------|
| Dy <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,042                   |
| Dy <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,414                   |
| Er <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 11,981                   |
| Er <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,349                   |
| Eu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,498                   |
| Gd <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,120                   |
| Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,440                   |
| Ho <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,981                   |
| Ho <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,380                   |
| Lu <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,277                   |
| Sm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,530                   |
| Sm <sub>3</sub> Ga <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,432                   |
| Tb <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,074                   |
| Tb <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,447                   |
| Tm <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 11,957                   |
| Tm <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 12,325                   |
| Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>  | 12,010                   |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>  | 12,380                   |



(a)



(b)



(c)

**Figura 2.2-** Estrutura cristalina cúbica de uma granada do tipo  $TR_3Fe_5O_{12}$  (a), com alguns dos sítios octaédrais (b) e tetraédrais (c) do  $Fe^{3+}$  representados.

Os octaedros, quando regulares, apresentam, cada um, 4 eixos *threefold* ( $C_{3i}$ ) como eixos principais de simetria, paralelos às direções [111], [-111], [1-11] e [11-1] da célula cristalina cúbica. Os tetraedros apresentam, cada um, 3 eixos *fourfold* ( $S_4$ ) paralelos às direções [100], [010] e [001].

Alguns pesquisadores [36-40] relatam um desvio da simetria cúbica para a simetria romboedral como efeito conseqüente de uma compressão em um dos vértices diagonais do cubo formado pela célula unitária.

Na estrutura cristalina romboedral proposta, i.e., (R-3), existem 4  $Fe^{3+}$  com coordenação octaedral e 2 com coordenação tetraedral [36] e, neste caso, os poliedros são distorcidos [39].

O desvio da simetria cúbica, quando de fato observado, é geralmente explicado como conseqüência da existência de um eixo fácil para a magnetização. Para Sayetat [40] as propriedades magnéticas e cristalográficas estão intimamente relacionadas. Dong *et al.* [38] afirmam que qualquer cristal que apresente alguma anisotropia não pode ser cúbico. De fato, resultados obtidos por Geschiwind *et al.* [41] por meio da ressonância paramagnética, para a granada monofásica  $Y_3Ga_5O_{12}$ , considerada cúbica e dopada com  $Fe^{3+}$  substitucional nos sítios octaedrais e tetraedrais, revelam que a anisotropia magnetocristalina não pode ser explicada apenas considerando-se a anisotropia do íon férrico. Este resultado não é completamente aceito [30] e revela algum grau de polêmica em torno da verdadeira estrutura das granadas.

Rodic *et al.* [42] consideram o YIG cúbico (Ia-3d) para o intervalo de temperatura compreendido entre 117K até 300K, mas acreditam em pequenas distorções romboedrais devido à existência de um eixo fácil para a magnetização, cuja direção depende da temperatura. No caso da granada YIG, eles reportaram que a troca

posicional de dois íons  $Y^{3+}$  com dois íons de  $Fe^{3+}$  é responsável pela redução da simetria cúbica.

Sayetat [40] realizou medidas de raios X num intervalo entre 3K a 353K para a granada  $Tb_3Fe_5O_{12}$ , com eixo fácil na direção [111]. Os resultados evidenciaram que a estrutura desta granada deve ser ligeiramente romboedral para temperaturas abaixo da temperatura de transição ( $T_c$ ), o que também valeria para outras granadas tais como DyIG, HoIG, TbGaG e TbAlG.

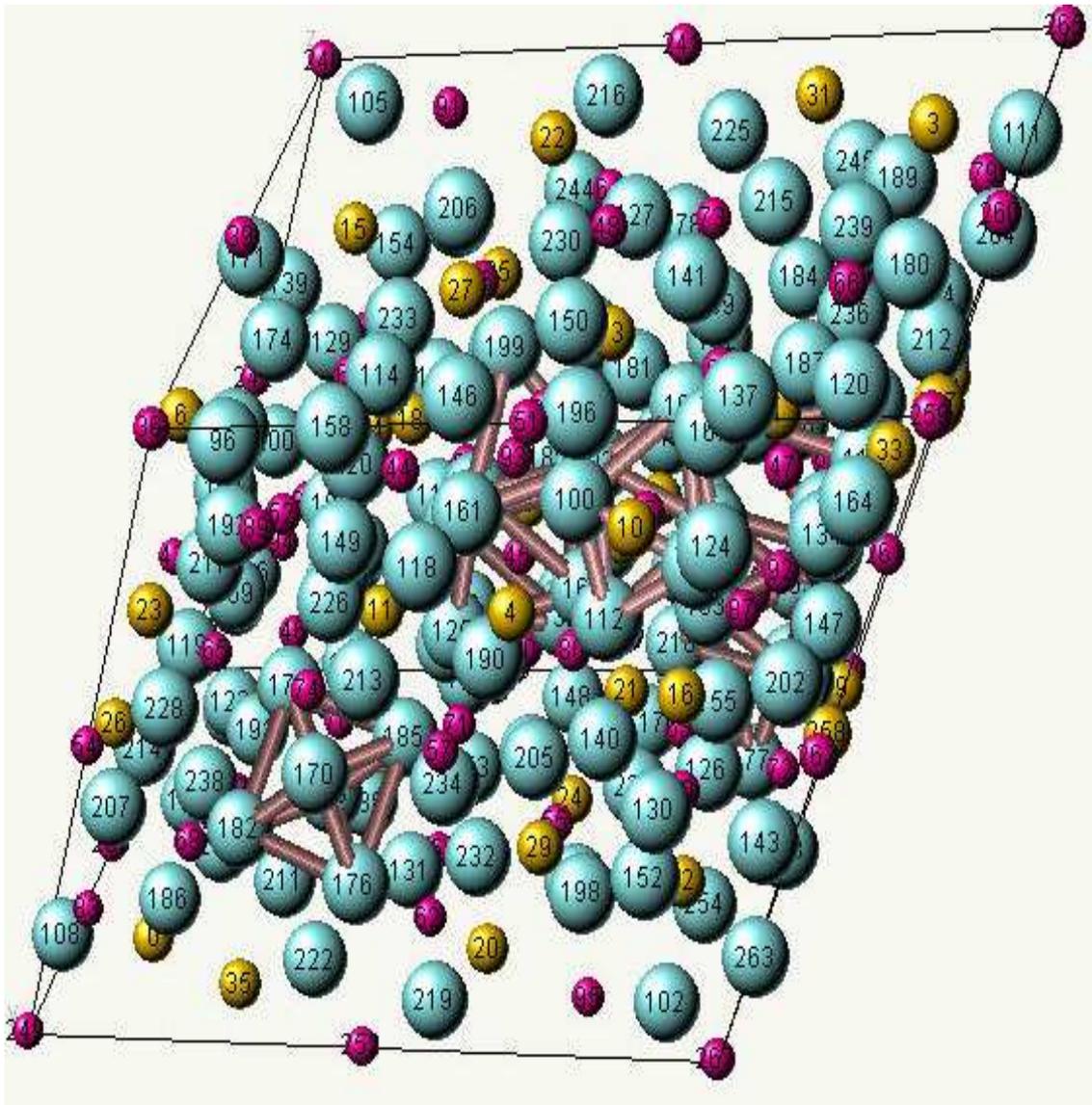
Rodic *et al.* [36] descreveram a granada YIG como romboedral (R-3), composta por 4 sítios cristalográficos com coordenação octaedral para o  $Fe^{3+}$  (3a, 3b, 9d e 9e) e dois tetraedrais (18f1 e 18f2), conforme tabela 2.2.

**Tabela 2.2 – Parâmetros de rede e coordenadas atômicas da granada YIG romboedral (R-3) constantes na ficha ICSD 88507, como reportado por Rodic *et al.* [36].**

| Parâmetros de Rede (Å) |           | a=17,504(2)<br>c=10,711(2)                                        |                                                      |                                                                  |                                                                  |                                                                    |                                                   |                                                                  |  |
|------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|--|
| Coordenadas atômicas   | $Y^{3+}$  | <b>18f<sub>1</sub></b><br>X=0,123(2)<br>Y=-0,02(3)<br>Z=0,248(4)  |                                                      |                                                                  | <b>18f<sub>2</sub></b><br>X=0,292(2)<br>Y=0,336(3)<br>Z=0,581(4) |                                                                    |                                                   |                                                                  |  |
|                        | $Fe^{3+}$ | <b>3a</b><br>X=0,206(2)<br>Y=0,166(2)<br>Z=0,416(3)               | <b>3b</b><br>X=0,293(2)<br>Y=-0,836(3)<br>Z=0,577(3) | <b>9d</b><br>X=0,0<br>Y=0,0<br>Z=0,0                             | <b>9e</b><br>X=0,0<br>Y=0,0<br>Z=0,5                             | <b>18f<sub>1</sub></b><br>X=0,0<br>Y=0,5<br>Z=0,5                  | <b>18f<sub>2</sub></b><br>X=0,5<br>Y=0,0<br>Z=0,0 |                                                                  |  |
|                        | $O^{2-}$  | <b>18f<sub>1</sub></b><br>X=0,079(3)<br>Y=0,085(4)<br>Z=0,123(5)  |                                                      | <b>18f<sub>2</sub></b><br>X=0,259(4)<br>Y=0,113(3)<br>Z=0,328(7) |                                                                  | <b>18f<sub>3</sub></b><br>X=0,576(4)<br>Y=0,628(4)<br>Z=0,542(5)   |                                                   | <b>18f<sub>4</sub></b><br>X=0,489(4)<br>Y=0,101(4)<br>Z=0,424(5) |  |
|                        |           | <b>18f<sub>5</sub></b><br>X=-0,05(4)<br>Y=-0,088(4)<br>Z=0,379(6) |                                                      | <b>18f<sub>6</sub></b><br>X=0,143(3)<br>Y=0,882(4)<br>Z=0,171(6) |                                                                  | <b>18f<sub>7</sub></b><br>X=-0,057(3)<br>Y=0,372(3)<br>Z=-0,049(4) |                                                   | <b>18f<sub>8</sub></b><br>X=0,387(4)<br>Y=0,897(4)<br>Z=0,075(5) |  |

Gerada a partir dos parâmetros de rede da tabela 2.2, a figura 2.3 mostra a estrutura da granada YIG como romboedral (R-3).

Todos os íons metálicos da célula cristalina da granada YIG romboedral (R-3), apresentam o mesmo número de coordenação que o fazem na estrutura cúbica (Ia-3d), mas para esta simetria a célula cristalina tem um total de 240 íons.



*Figura 2.3 – Estrutura romboedral (R-3) da granada YIG.*

*Obs. Íons azuis representam os O<sup>2-</sup>, vermelhos Fe<sup>3+</sup> e amarelos os TR<sup>3+</sup>.*

## 2.2 Propriedades Magnéticas

As granadas são óxidos que se ordenam ferrimagneticamente em temperaturas abaixo da temperatura de transição ( $T_N \sim 573\text{K}$ ) [43]. Observa-se que esta temperatura é aproximadamente a mesma para granadas ternárias, independente do componente terra rara. Este fato evidencia que as interações de super-troca entre as subredes do ferro são mais fortes. As granadas GdIG e YIG, em particular, são ferrimagnéticas abaixo de 590K. Em temperatura ambiente, a direção da magnetização ou eixo fácil para estas granadas é paralela à direção [111] da célula cristalina [44]. Assim, observa-se que para a granada GdIG, a magnetização da subrede do gadolínio se orienta antiparalelamente a direção da magnetização resultante entre as subredes dos íons de ferro. Neste caso, para baixos valores de temperatura, o momento magnético da subrede do gadolínio é dominante.

O valor da magnetização de saturação absoluta, tomada por extrapolação a zero kelvin ( $M_0$ ), é dado pelo momento magnético total resultante da interação entre as subredes do íon de  $\text{Fe}^{3+}$  e da terra rara. Considerando a direção da magnetização líquida como positiva, em magnétons de Bohr, para o modelo de redes independentes, temos:

$$\{\text{Y}^{3+}\}_3(\downarrow\text{Fe}^{3+})_3[\uparrow\text{Fe}^{3+}]_2 \text{O}_{12} \Rightarrow 0\mu_{\text{BY}^{3+}} + 3\bullet(-5\mu_{\text{BFe}^{3+}}) + 2\bullet(5\mu_{\text{BFe}^{3+}}) = M_S = -5\mu_B$$

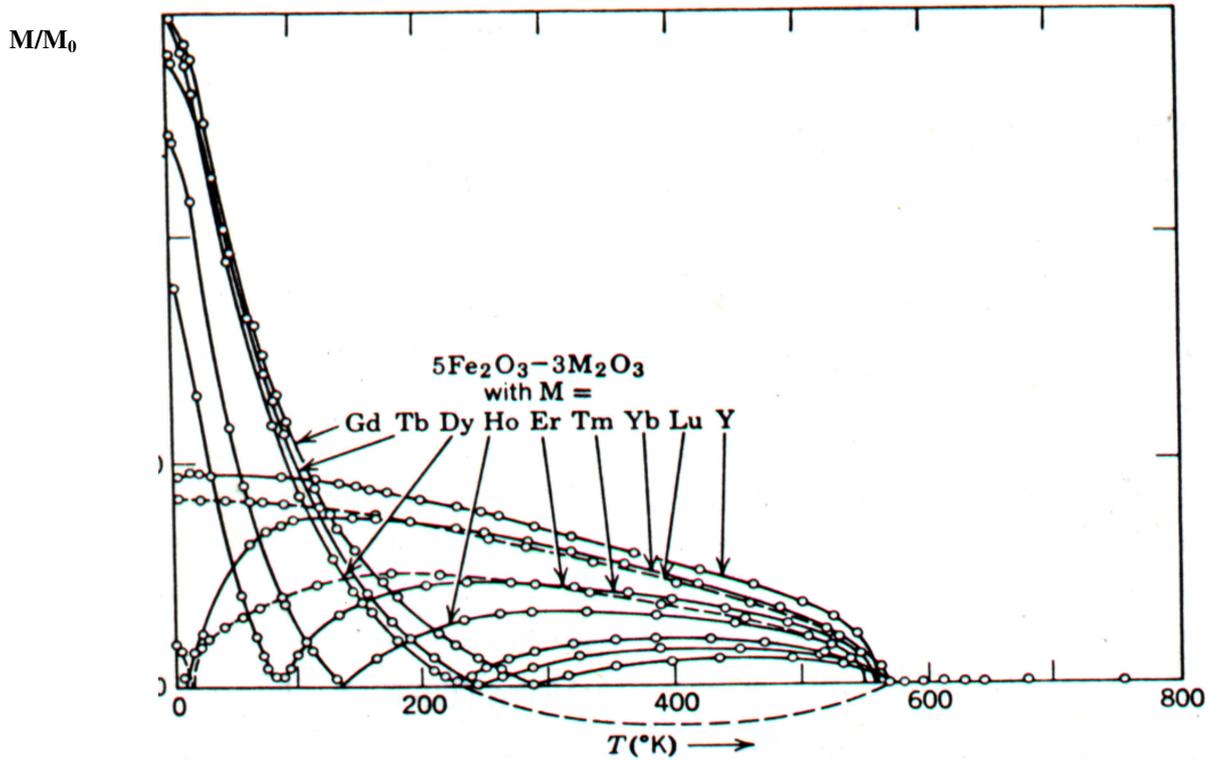
$$\{\uparrow\text{Gd}^{3+}\}_3(\downarrow\text{Fe}^{3+})_3[\uparrow\text{Fe}^{3+}]_2 \text{O}_{12} \Rightarrow 3\bullet(7\mu_{\text{BGd}^{3+}}) + 3\bullet(-5\mu_{\text{BFe}^{3+}}) + 2\bullet(5\mu_{\text{BFe}^{3+}}) = M_S = 16\mu_B$$

Em que se considera que a 0 K,  $\mu_{\text{Fe}^{3+}} = 5\mu_B$ ,  $\mu_{\text{Y}^{3+}} = 0$  e  $\mu_{\text{Gd}^{3+}} = 7\mu_B$ .

Verifica-se que à medida em que a temperatura aumenta, o momento magnético efetivo do íon  $\text{Gd}^{3+}$  diminui mais rapidamente que o dos íons de ferro. Na temperatura denominada de “temperatura de compensação”, a magnetização da subrede

do gadolínio é da mesma intensidade que a resultantes das subredes do ferro, de forma que a magnetização total é nula.

A figura 2.5 mostra as curvas de magnetização reduzida,  $M/M_0$ , em função da temperatura, para granadas  $TR_3Fe_5O_{12}$ .



**Figura 2.5-** Magnetização reduzida em função da temperatura, para granadas do tipo  $TR_3Fe_5O_{12}$  [45].

Pode-se observar na Fig. 2.5 uma curva pontilhada que representa a inversão no sentido do vetor da magnetização resultante para temperatura maior que a temperatura de compensação. Apesar desta curva pontilhada estar representada apenas para o disprósio, este comportamento é comum à todas granadas com íons de TR's magnéticas.

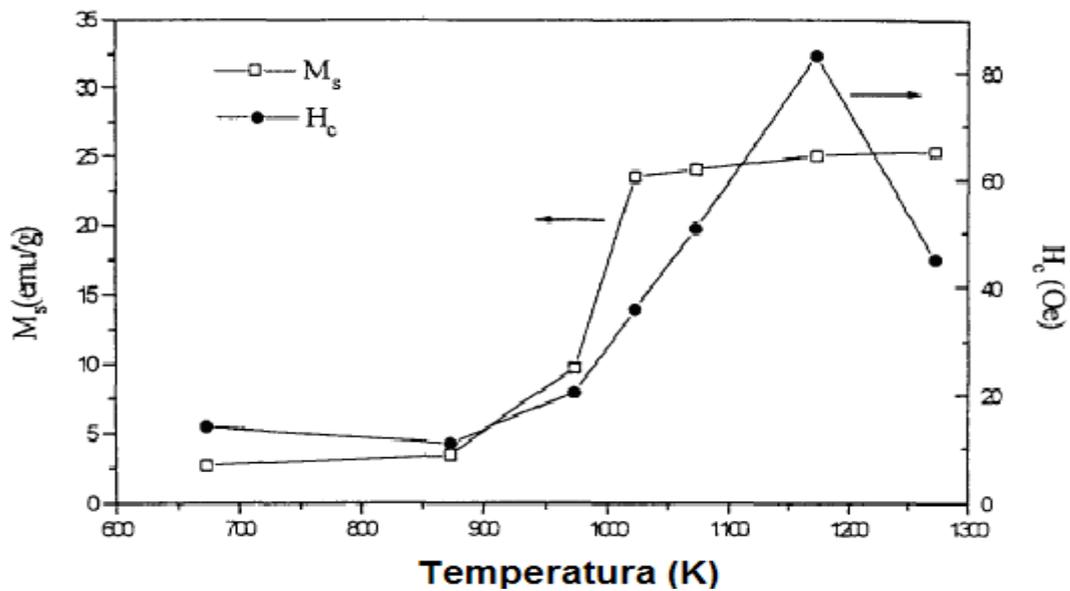
Note-se que diferentes valores para uma temperatura de compensação pode ser observada para todas granadas com terras raras magnéticas.

Conforme apresentado no apêndice D, a eficiência dos dispositivos eletrônicos, os quais empregam granadas, dependem da estabilidade da magnetização destes compostos em função da temperatura. Pode-se ver na figura 2.5 que a condição de maior estabilidade, ou seja,  $dM_0/dT \approx 0$  é satisfeita quando o dispositivo opera numa temperatura compreendida entre as temperatura de compensação e de transição magnética da granada. Substituições catiônicas parciais ou totais no sítio da terra rara e ou nos 2 sítios do metal de transição amplia este intervalo de valores, fazendo das granadas o óxido mais importante do ponto de vista tecnológico [10].

Além das substituições catiônicas, as propriedades magnéticas tais como magnetização de saturação e coercividade podem ser modificadas por meio de diferentes processos de síntese.

Neste sentido, Vaqueiro *et al.* [46] investigaram os efeitos que a temperatura de tratamento térmico podem ter nas propriedades magnéticas da granada YIG, obtida pelo processo sol-gel. Os resultados são mostrados na figura 2.6.

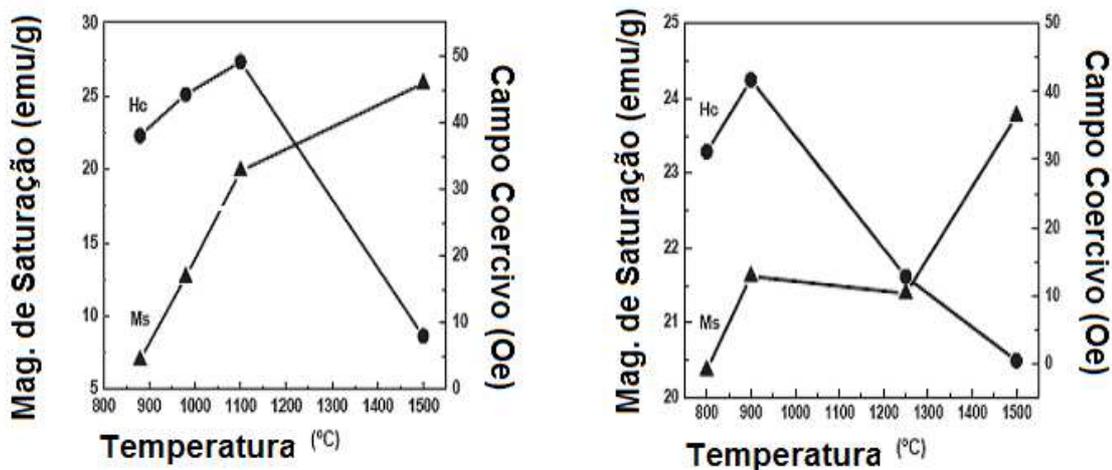
O crescimento da magnetização de saturação em função da temperatura foi interpretado como a presença de fases amorfas nas amostras tratadas em temperaturas inferiores a 1000K. Os valores da coercividade dependem exclusivamente do tamanho de partícula que mostra um crescimento não linear com a temperatura empregada. O valor máximo observado para a coercividade está relacionado com a transição do processo de rotação homogêneo para não-homogêneo das partículas que compõem um domínio magnético.



**Figura 2.6-** Magnetização de saturação e coercividade, obtidas em temperatura ambiente para a granada YIG, em função da temperatura empregada no tratamento térmico [46].

Guo *et al.* [47], por seu lado, também investigaram a influência do processo de síntese por sol-gel nas propriedades da granada YIG. Os resultados obtidos para a magnetização de saturação e campo coercivo, em função da temperatura empregada no tratamento térmico para dois tipos de granadas, YIG, obtidas em 2 variantes da rota química sol-gel, são apresentados na figura 2.7.

O comportamento apresentado para a magnetização de saturação e coercividade também foram interpretado por Guo *et al.* como função da cristalinidade da granada YIG e tamanho de partícula. Para eles a coercividade é máxima para partículas de até  $\approx 150\text{nm}$ . Abaixo deste valor as partículas estão organizadas em monodomínios magnéticos cujo processo de reversão da magnetização ocorre num processo homogêneo.



**Figura 2.7- Magnetização e coercividade para granadas YIG preparadas por sol-gel em função da temperatura empregada no tratamento térmico [47].**

A tabela 2.3, mostra os valores da magnetização de saturação e campo coercivo para granadas sintetizadas por outros processos, além da rota sol-gel.

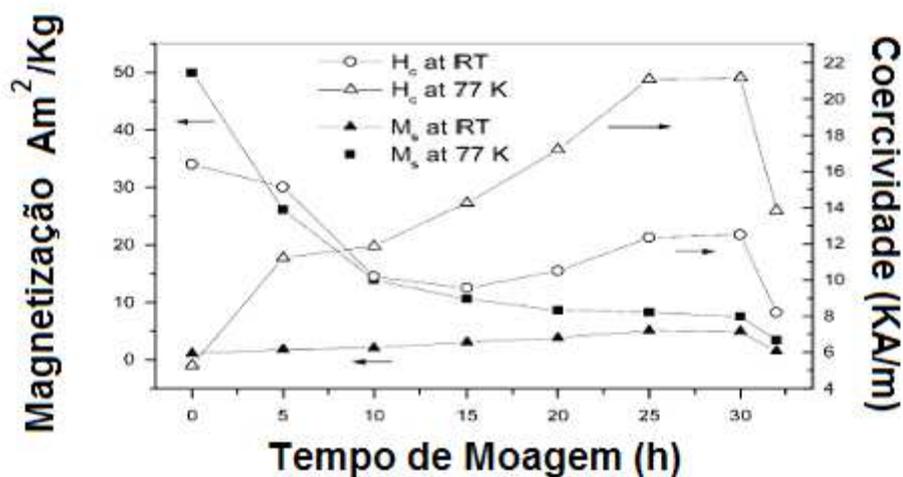
No conjunto, estes demonstram que propriedades magnéticas, como a magnetização de saturação e o campo coercivo, dependem fortemente dos processos de síntese.

Investigações sobre magnetização e coercividade da granada GdIG, obtida por reação de estado sólido ordinária (R.E.S.), e submetida a diferentes tempos de moagem, foram pioneiramente apresentados por R. J. Joseyphus *et al.* [52, 53]. Os autores também investigaram o comportamento magnético da granada YIG. A essência dos resultados é apresentada na figura 2.8.

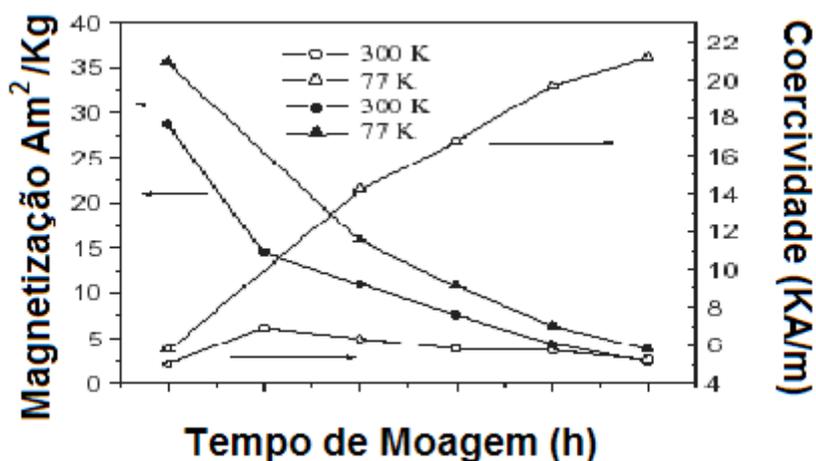
Observa-se que a magnetização de saturação e coercividade, para ambas granadas, dependem diferentemente do tempo de moagem, e como conseqüência do tamanho de grão que decresce como função do tempo de moagem e da temperatura da medida.

**Tabela 2.3 – Campo coercivo e magnetização de saturação de granadas.**

| Fase                                                                 | Temperatura de Síntese (°C) | Hc (Oe) | Ms (emu/g) | Tamanho do Grão (nm) | Processo de Síntese          | Ref. |
|----------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------|------------|----------------------|------------------------------|------|
| Y <sub>2,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>   | 800                         | 42,0    | 3          | -                    | Sol-gel                      | 5    |
|                                                                      | 1.000                       | 40,0    | 19         |                      |                              |      |
|                                                                      | 1.400                       | 5,8     | 27,5       |                      |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 1.400/3h em atm. livre      | 54,1    | 26,5       | -                    | Sol-gel                      | 48   |
| Y <sub>2,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>   |                             | 5,8     | 27,5       | -                    |                              |      |
| Y <sub>2,7</sub> Ce <sub>0,3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>   |                             | 12,5    | 26,7       | -                    |                              |      |
| Y <sub>2,82</sub> In <sub>0,18</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 2x 1.350/48h                | -       | 18,01      | -                    | R. E. S.                     | 49   |
| Y <sub>2,8</sub> Ce <sub>0,2</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>   | 1.380                       | -       | 28,5       | -                    | R. E. S.                     | 50   |
| Y <sub>2</sub> GdFe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                     | 850                         | -       | 16,5       | 34                   | Processo químico Via úmida   | 51   |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 1.100                       | -       | 18,8       | 61                   |                              |      |
|                                                                      |                             |         | 25,0       | 34,0                 |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 1.100                       | -       | 27,5       | 62,5                 |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 1.200/6h (ar)               | -       | 32,9       | -                    | Sol-gel                      | 29   |
| Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                      | 1.400 (R.E.S.)              | 210,0   | 1,1        | 78                   | R. E. S.                     | 52   |
|                                                                      |                             | 154,56  | 5,1        | 23                   | Moagem (25h)                 |      |
|                                                                      |                             | 100,0   | 1,5        | -                    |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 1.400 (R.E.S.)              | 75      | 5,0        | 20                   | YIG moída por 15h.           | 53   |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 400                         | -       | ≈21,0      | 45                   | gel citrato                  | 54   |
|                                                                      | 1.000                       |         | ≈26,5      | 450                  |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (1)                   | 1.100/1h                    | 50      | 20,0       | -                    | Processo químico via úmida   | 54   |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> (2)                   |                             | 25      | 21,5       |                      |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 800/2min.                   | 100     | 2,8        | 10,1                 | Sol-gel e prensagem a quente | 54   |
|                                                                      | 800/6min                    | 40      | 14,7       | 24,5                 |                              |      |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 910/2h                      | 81      | 26,0       | 200                  | gel citrato                  | 45   |
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>                       | 650                         | -       | 20,6       | 25                   | Processo químico             | 49   |
|                                                                      | 450                         |         | 7,5        | 9                    |                              |      |



(a)



(b)

**Figura 2.8- Magnetização e coercividade das granadas GdIG (a) e YIG (b) a 300K e 77K, em função do tempo de moagem [52, 53].**

O aumento da magnetização e o decréscimo da coercividade da granada GdIG (Fig. 2.8(a)) observados para a temperatura ambiente para amostras moídas até 25h pode ser atribuído a possíveis deslocamentos no valor da temperatura de compensação da granada para valores mais baixos em função ao possível

enfraquecimento das interações. Embora o decréscimo da magnetização a 77K com o tempo de moagem pode ser compreendido em termos do aumento das fases  $\text{GdFeO}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . O aumento observado para a coercividade, obtida a 77K, com o tempo de moagem pode ser atribuído a efeitos combinados do decréscimo da temperatura de compensação, redução do tamanho de grão e aumento da quantidade de perovskita  $\text{GdFeO}_3$ .

Para a granada YIG submetida a moagem, Fig. 2.8(b), existem 3 efeitos concorrentes para o comportamento observado da coercividade e magnetização. A introdução da anisotropia superficial, que aumenta a coercividade e decresce a magnetização. A redução do tamanho de grão como consequência do tempo de moagem e o aumento de fases antiferromagnéticas  $\text{YFeO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

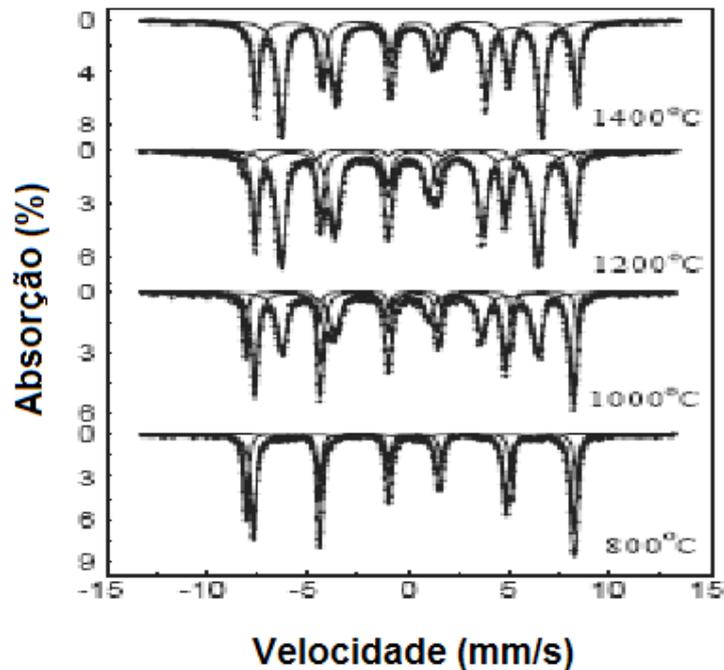
Além daqueles autores, também Grasset *et al.* [56] submeteram à moagem a granada  $\text{Gd}_3\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{O}_{12}$  obtida por reação no estado sólido, empregando diferentes tempos e tamanhos de esferas. Algumas das amostras assim obtidas foram tratadas termicamente em diferentes temperaturas. As curvas da magnetização obtidas a 15K, em função do campo aplicado, não permitem um resultado conclusivo em relação ao comportamento da magnetização em função das condições de moagem ou tratamento térmico aos quais as amostras foram submetidas.

### **2.3 A Espectroscopia Mössbauer**

Para as granadas consideradas cúbicas, verifica-se na literatura a aplicação de dois procedimentos de ajustes dos espectros Mössbauer. O mais usual considera o espectro resultante como constituído por 2 sextetos discretos: um para o sítio octaedral e outro para o sítio tetraedral, com áreas relativas nas razões de 1:1,5 de acordo com suas

populações. Neste procedimento, o desdobramento quadrupolar (QS) é nulo, i.e.,  $V_{zz} = 0$ , como consequência da simetria cúbica no sítio do íon férrico.

Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para a granada  $Y_{2,9}Ce_{0,1}Fe_5O_{12}$  tratada em diferentes temperaturas, podem ser vistos na figura 2.9 [5].

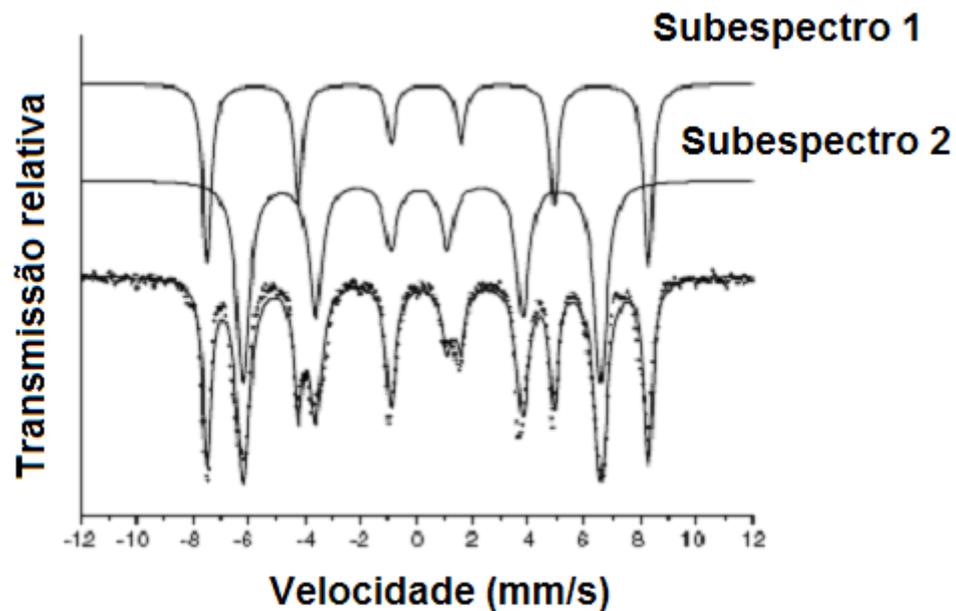


**Figura 2.9 - Espectros Mössbauer para as amostras  $Y_{2,9}Ce_{0,1}Fe_5O_{12}$  tratadas em diferentes temperaturas [5].**

Observa-se que para todas as temperaturas maiores que 800°C, o ajuste foi feito com três componentes magnéticas discretas, sendo que 2 delas caracterizam a granada e a terceira a perovskita, possivelmente em adição à hematita. As áreas subspectrais revelam-se fortemente dependentes da temperatura empregada no tratamento térmico. Em particular para o tratamento térmico conduzido a 800°C, verifica-se 62,1% de área subspectral para o sítio 16a, 5,1% para o subspectro do sítio 24d e 32,8% para a perovskita. Para o tratamento térmico conduzido a 1.000°C, as áreas

subespectrais dos dois sítios da granada, octaedral e tetraedral, são aproximadamente iguais, 45,1% e 42,5%, respectivamente. Aumentado-se a temperatura para 1.200<sup>0</sup>C as áreas relativas passam a estar em acordo com os valores nominais esperados, dados pelas populações de cada sítio. A granada monofásica foi observada somente a 1.400<sup>0</sup>C.

A figura 2.10 apresenta um espectro obtido em temperatura ambiente para a granada YIG obtida por sol-gel [57].

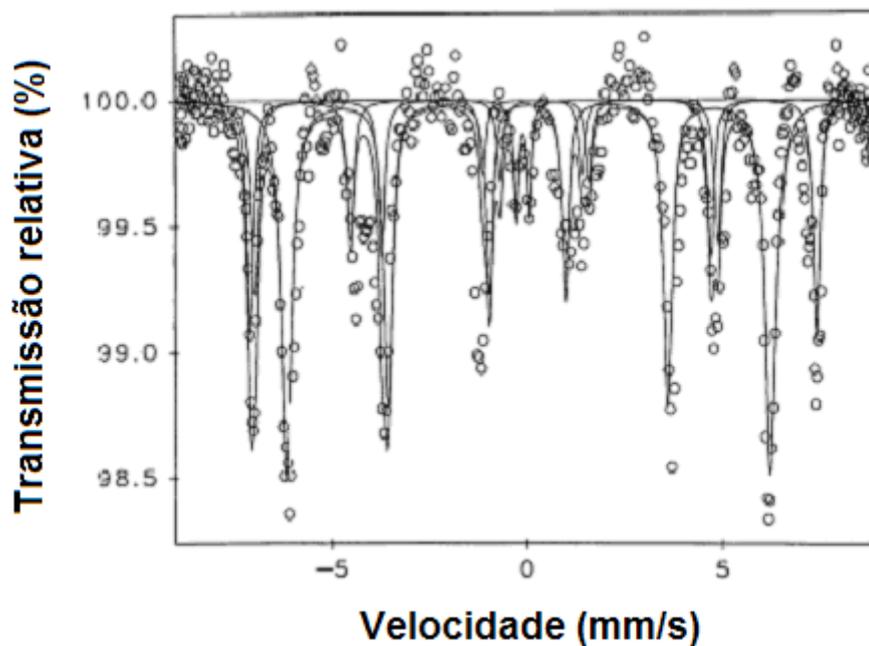


*Figura 2.10 - Espectro Mössbauer da granada YIG obtida por sol-gel [57].*

Conforme se observa no espectro da Fig. 2.10, o ajuste foi conduzido com 2 subspectros magnéticos, referentes aos sítios cristalográficos 16a e 24d da granada cúbica.

Existe reportado, ainda, o ajuste com 3 sextetos discretos, sendo 2 deles respectivos ao sítio octaedral e um para o tetraedral.

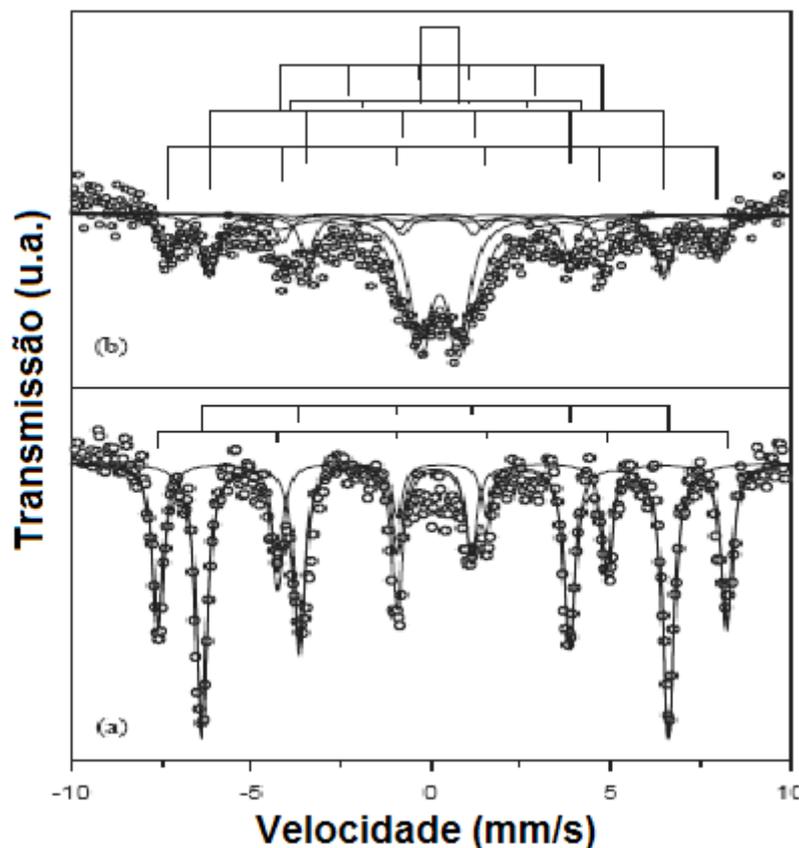
A Figura 2.11 mostra um espectro, para a granada YIG, obtida por reação de estado sólido, ajustado nessa condição.



**Figura 2.11-** Espectro Mössbauer para a granada YIG, obtida por reação de estado sólido dos precursores  $Y_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , calcinados a  $1.400^0C/2h$  em atmosfera oxidante ( $O_2$ ) [58].

Pode-se ver um componente paramagnético em adição aos 3 sextetos da granada. O procedimento de ajuste com 3 componentes magnéticos é justificado pela existência de dois diferentes sítios octaédrais, ( $4a_1$ ) e ( $12a_2$ ) e um tetraedral.

A Figura 2.12 mostra os espectros da granada GdIG moída, obtida inicialmente por reação de estado sólido (a) e posteriormente processada mecanicamente por 10h (b). Os autores utilizaram 2 componentes magnéticas para a amostra como-tratada e para a moída 5 componentes, entre estes, um dubleto.

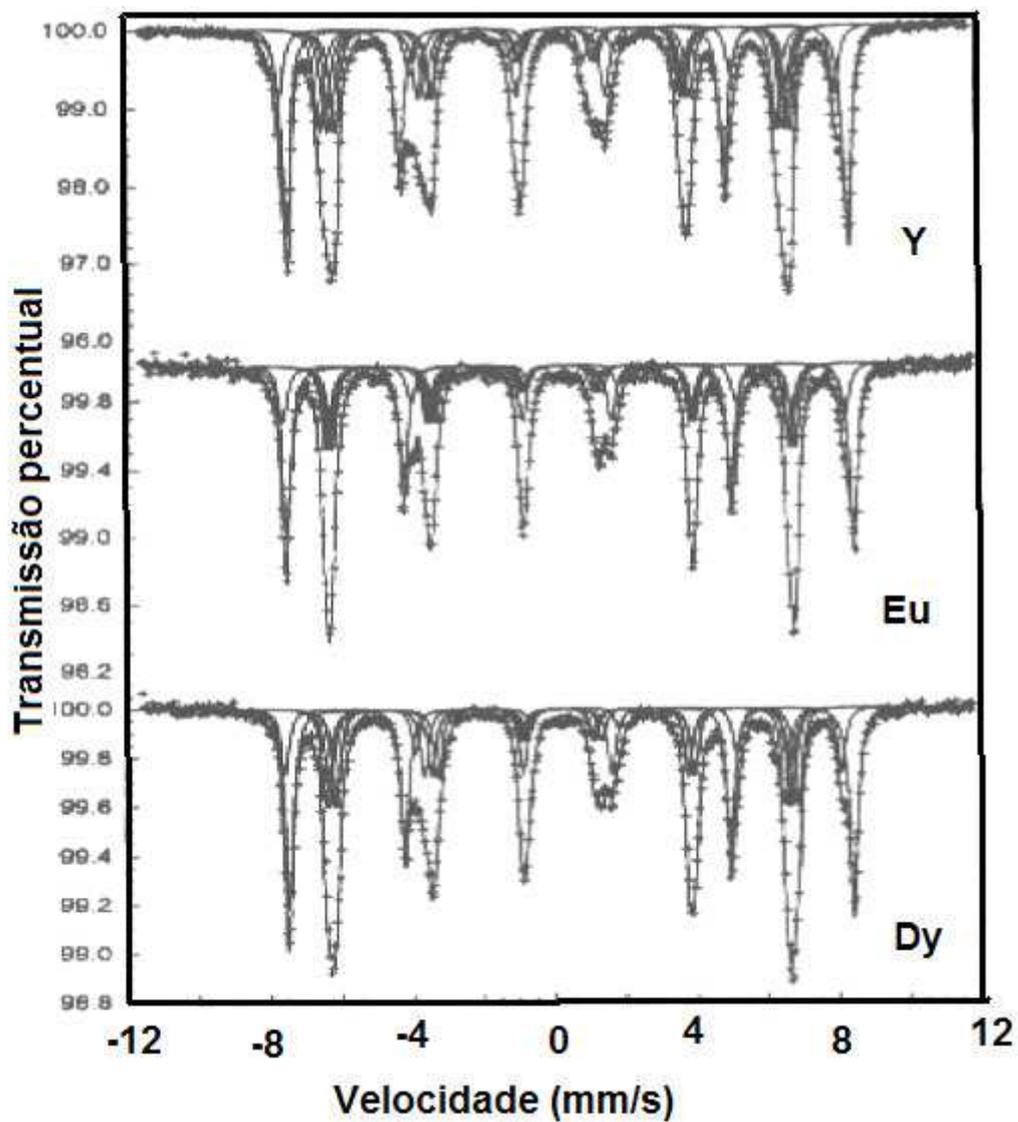


**Figura 2.12- Espectros Mössbauer para a granada GdIG, obtida por reação de estado sólido (a) e posteriormente moída por 10h (b)[53].**

Foi apontado pelos autores que a moagem promove a separação de uma fase paramagnética não-identificada, da hematita e da perovskita.

Aqui, é relevante mencionar a baixa resolução observada em geral nos espectros Mössbauer de granadas reportados na literatura. Para Vandormael *et al.* [39], este fato explica os ajustes apresentados até então para as granadas YIG, tomando-as como cúbicas. Até onde se sabe, estes autores são os únicos que apresentam um procedimento distinto de ajuste para as granadas YIG, EuIG e DyIG. Consideram-nos como romboedrais e criticam severamente os ajustes compostos por 2 ou 4 subspectros, os quais não teriam significado físico.

Espectros medidos por Vandormael *et al.*[39] são mostrados na figura 2.13.



*Figura 2.13 – Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as granadas YIG, EuIG e DyIG [39].*

Os parâmetros hiperfinos destas granadas, em adição aos reportados por outros autores para várias granadas, são arrolados na tabela 2.6.

**Tabela 2.6 - Parâmetros hiperfinos Mössbauer de granadas reportados na literatura.**

| FASE  | Subespec. | Método de Síntese | Temper. (K) | IS* (mm/s)         | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ (mm/s) | REF.  |      |    |
|-------|-----------|-------------------|-------------|--------------------|-----------|---------------------|----------|-------|------|----|
| GdIG  | 16a       | R.E.S.            | 16          | 0,68               | 0,04      | 54,6                | -        | 52    |      |    |
|       | 24d       |                   |             | 0,66               | 0,35      | 47,9                |          |       |      |    |
|       | 16a       |                   | 16          | 0,55               | 0,02      | 49,0                | 0,64     | 53    |      |    |
|       | 24d       |                   |             | 0,29               | -0,03     | 40,2                | 0,63     |       |      |    |
|       | A1        | R.E.S.            |             | 0,42               | 0,02      | 47,3                | 0,49     | 52    |      |    |
|       | A2        | Moagem*           |             | 0,30               | 0,04      | 39,1                | 0,54     |       |      |    |
|       | A3        |                   |             | 0,41               | 0,08      | 27,8                | 1,27     |       |      |    |
|       | A4        |                   | Por 10h     |                    | 0,37      | 0,28                | 24,9     |       | 0,50 |    |
|       | Sup.      |                   |             | 0,24               | 1,06      | -                   | 0,80     |       |      |    |
|       | YIG       | 16a               |             |                    | 0,18      | -0,03               | 39,4     | -     | 59   |    |
| 24d   |           | 0,41              |             |                    | -0,03     | 48,7                |          |       |      |    |
| 16a'  |           | R.E.S.            |             | 0,319              | 0,341     | 4,0                 | 0,198    | 58    |      |    |
| 16a'' |           |                   |             | 0,360              | 0,322     | 50,3                | 0,220    |       |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,332              | 0,347     | 38,4                | 0,329    |       |      |    |
| 16a   |           |                   |             | 0,26               | 0,01      | 48,6                | -        | 48    |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,02               | 0,03      | 39,4                |          |       |      |    |
| 16a   |           |                   | 300         | 0,37               | -         | 49,1                | -        | 61    |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,13               |           | 39,7                |          |       |      |    |
| 16a   |           |                   |             | 0,241              | 0,03      | 49,5                | -        | 60    |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,020              | 0,02      | 40,1                |          |       |      |    |
| 16a'  |           | -                 |             | 0,39               | 0,08      | 49,7                | 0,34     | 62    |      |    |
| 16a'' |           |                   |             | 0,33               | -0,03     | 48,0                | 0,48     |       |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,16               | 0,01      | 39,8                | 0,42     |       |      |    |
| a'    |           |                   |             | Processos Químicos |           | 0,383               | -0,37    | 49,10 | 0,26 | 39 |
| a''   |           |                   |             |                    |           | 0,383               | -0,37    | 48,60 | 0,26 |    |
| d1    |           | 0,188             | -1,0        |                    |           | 39,87               | 0,26     |       |      |    |
| d2    |           | 0,188             | -1,0        |                    |           | 38,57               | 0,26     |       |      |    |
| d3    | 0,188     | -1,0              | 40,07       |                    |           | 0,26                |          |       |      |    |
| d4    | 0,188     | -1,0              | 39,58       | 0,26               |           |                     |          |       |      |    |
| 16a   |           |                   |             | 0,38               | 0,05      | 48,9                | 0,36     | 63    |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,15               | 0,09      | 39,6                | 0,62     |       |      |    |
| 16a'  |           |                   | 4,2         | 0,44               | -0,01     | 54,3                | 0,52     | 48    |      |    |
| 16a'' |           |                   |             | 0,47               | 0,13      | 56,1                | 0,50     |       |      |    |
| 24d   |           |                   |             | 0,25               | 0,00      | 47,5                | 0,52     |       |      |    |

|                                         |       |                            |     |       |       |      |      |      |    |
|-----------------------------------------|-------|----------------------------|-----|-------|-------|------|------|------|----|
|                                         | Sext. | amorfo                     |     | 0,446 | -     | 45,0 | -    | 64   |    |
|                                         | 16a   |                            |     | 0,57  | 0,9   | 47,4 |      |      |    |
|                                         | 24d   |                            | -   | 0,26  | 0,7   | 39,2 | -    | 65   |    |
|                                         | 16a'  | monocristal                |     | 0,39  | 0,14  | 48,3 | 0,33 |      |    |
|                                         | 16a'' |                            |     | 0,39  | -0,16 | 48,1 | 0,33 |      |    |
|                                         | 24d'  |                            |     | 0,14  | 0,09  | 40,7 | 0,40 | 66   |    |
|                                         | 24d'' |                            | 300 | 0,19  | -0,05 | 39,1 | 0,43 |      |    |
| HoIG                                    | 16a   | monocristal                |     | 0,38  |       | 50,1 | 0,42 |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     | 0,16  |       | 40,7 | 0,45 |      |    |
|                                         | 16a   |                            |     | 4,2   | 0,52  |      | 55,3 | 0,48 | 44 |
|                                         | 24d   |                            |     |       | 0,25  |      | 47,6 | 0,47 |    |
| SmIG                                    | 16a   |                            |     | 0,19  | 0,10  | 39,8 |      |      |    |
|                                         | 24d   | -                          |     | 0,4   | 0,08  | 48,6 |      | 59   |    |
| TbIG                                    | 16a   | Sol gel                    |     | 0,38  |       | 50,1 | 0,42 |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     | 0,16  |       | 40,7 | 0,45 | 44   |    |
|                                         | 16a   | monocristal                | 300 | 0,51  | 0,01  | 39,3 | 0,34 |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     |       | 0,31  | 0,02 | 36,3 | 0,32 | 66 |
| Y <sub>1,5</sub> Gd <sub>1,5</sub> IG   | 16a   | R.E.S.                     |     | 0,36  |       | 50,1 |      |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     | 0,11  |       | 40,4 |      | 61   |    |
| Ho <sub>0,01</sub> Y <sub>0,99</sub> IG | 16a   | monocristal                |     | 0,39  | 0,01  | 49,2 | 0,36 |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     | 0,16  | 0,03  | 39,7 | 0,49 |      |    |
|                                         | 16a   |                            |     | 4,2   | 0,49  | 0,10 | 55,6 | 0,39 | 44 |
|                                         | 24d   |                            |     |       | 0,27  | 0,08 | 48,0 | 0,33 |    |
| Y <sub>2,9</sub> Ce <sub>0,1</sub> IG   | 16a   | Processo Químico (1.200°C) | 300 | 0,26  | 0,02  | 48,8 |      |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     |       | 0,03  | 0,02 | 39,5 |      |    |
|                                         | 16a   | 1.400°C                    |     | 0,26  | 0,02  | 48,8 |      |      |    |
|                                         | 24d   |                            |     | 0,03  | 0,02  | 39,5 |      | 5    |    |

\*O deslocamento isomérico é dado em relação ao  $\alpha$ -Fe.

Observa-se, da tabela 2.6, que:

- 1- O procedimento mais usual de ajuste dos espectros Mössbauer de granadas utiliza dois sextetos discretos, um para cada sítio cristalográfico da rede cúbica;
- 2- Os valores para a largura de linha de ambos componentes magnéticos são excepcionalmente altos, principalmente para o sítio tetraedral (24d);

- 3- O deslocamento isomérico não varia com a TR da granada, mas é maior para o sítio octaedral, relativamente ao tetragonal, na proporção de 5:2 em temperatura ambiente e na proporção de 1,85:1 na temperatura de 4,2K.

## 2.4 Processos de Síntese

De maneira geral, as granadas são obtidas por reação de estado sólido ordinária, sempre em elevadas temperaturas, mas cujo patamar depende da granada em particular. Como exemplo, Tsay *et al.* [68], obtiveram a granada YIG, submetendo os óxidos precursores  $3Y_2O_3 + 5Fe_2O_3$ , homogeneizados, a  $1.300\text{ }^{\circ}C/3h$ .

Vaqueiro *et al.* [69] também obtiveram a granada YIG bem cristalizada, empregando por repetidas vezes um tratamento térmico de  $1.300\text{ }^{\circ}C$  por 6 horas com subseqüentes pulverizações da amostra.

Lee *et al.* [49] sintetizaram as granadas  $Y_{3-x}Fe_{5-x}O_{12}$ ,  $Y_{3-x}In_xFe_5O_{12}$  e  $Y_{3-x}Gd_xIn_{0,2}Fe_{4,8}O_{12}$  por meio da reação direta dos precursores,  $Fe_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Gd_2O_3$  e  $In_2O_3$ . A mistura estequiométrica de cada granada foi pastilhada, tratada a  $1.350\text{ }^{\circ}C/48h$  em atmosfera oxidante ( $O_2$ ) e, finalmente, resfriada em nitrogênio líquido. Para obtenção das granadas monofásicas, este processo foi repetido 2 vezes.

Grasset *et al.* [56] prepararam granadas policristalinas de  $Gd_3Fe_3Al_2O_{12}$  pela reação direta entre os precursores,  $Gd_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  e  $Fe_2O_3$ , reunidos estequiometricamente. A mistura foi calcinada a  $900\text{ }^{\circ}C/24h$ , seguido de tratamento térmico a  $1.200\text{ }^{\circ}C$  por um período de 2 semanas, com pulverizações intermediárias.

Peelamedu *et al.* [70] sintetizaram a granada YIG por meio da reação entre  $Fe_3O_4 + Y_2O_3$ , induzida por microondas ( $f = 2,45GHz =$  frequência dos fornos de microondas domésticos). Os resultados revelaram que a quantidade de granada depende

fortemente da atmosfera empregada durante a síntese. Em atmosfera livre, verificou-se a formação de YIG com traços da perovskita  $YFeO_3$ . Diversamente, em atmosfera de nitrogênio apenas a fase  $YFeO_3$  é verificada, quando as demais condições são mantidas iguais.

Ostoréro *et al.* [71], por outro lado, relataram a formação de uma fase apontada como  $YFe_2O_4$ , além da  $YFeO_3$  e da própria granada YIG, aplicando rotina idêntica, i.e, mesmos precursores, mesma frequência microonda, mas em atmosfera livre.

A síntese por processos químicos, via-úmida, também ocorre condicionada por diversos parâmetros cuja variação constitui fonte permanente de pesquisas.

Guo *et al.* [47] obtiveram a granada YIG em duas condições. Partindo da mistura dos precursores  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  e  $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  em etanol, água deionizada e ácido cítrico, em duas diferentes concentrações. As duas amostras obtidas foram submetidas a diferentes tratamentos térmicos ou à radiação de microondas. Os resultados mostraram que as quantidades de granada e as fases espúrias dependem da concentração do ácido cítrico, da temperatura empregada no tratamento térmico ou se expostas ou não à radiação de microondas.

Grosseau *et al.* [72] sintetizaram a granada YIG por co-precipitação das soluções sólidas de  $Y(NO_3)_3$  e  $Fe(NO_3)_3$ , com razão molar  $Fe^{3+}/Y^{3+} = 5/3$ , misturadas em solução básica de pH entre 10 e 11 ou em etanol. O material precipitado foi lavado várias vezes com água deionizada e submetido a  $65\text{ }^{\circ}C/24h$  e, a seguir, pulverizado. Os autores verificaram que o número de lavagens efetuadas e o solvente utilizado não constituem parâmetros relevantes para a síntese da granada, quando termicamente tratada em temperaturas maiores que  $1.100\text{ }^{\circ}C/3h$  em atmosfera oxidante ( $O_2$ ).

Cafferena *et al.* [73] obtiveram a granada  $\text{Sm}_{3-x}\text{Ho}_x\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  por co-precipitação, partindo dos cloretos hidratados dos elementos de terras raras e do sulfato ferroso. A solução resultante ( $\text{pH} = 2 - 3$ ) foi aquecida a  $105^\circ\text{C}$  sob intensa agitação por 30 min., seguida da adição do KOH para ajuste do pH para valores entre 10 – 10,5. O composto foi lavado com água destilada e filtrado a vácuo várias vezes. O precipitado resultante foi colocado num dessecador por 24h, submetido a  $75^\circ\text{C}/4\text{h}$  e, então, calcinado a  $1.000^\circ\text{C}/4\text{h}$ .

Tsay *et al.* [68] investigaram a possibilidade de redução da temperatura de síntese e de sinterização para a granada YIG introduzindo óxidos de cálcio, vanádio ou bismuto. Os resultados mostraram que a aplicação destes aditivos permite a redução da temperatura para síntese sem degradar as propriedades magnéticas de interesse das granadas.

• • •

Os resultados gerais acima apresentados são representativos e revelam o número extenso de variáveis com que as granadas podem ser sintetizadas. Diante deste fato, vamos restringir no que segue a procedimentos descritos na literatura e que envolvem, em alguma etapa do processo de síntese, a moagem de alta energia.

### **Processos de Síntese com Moagem**

**Music *et al.*** [74, 75] investigaram a cinética de formação das fases do sistema  $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Gd}_2\text{O}_3$  ( $1 \geq x \geq 0$ ) por co-precipitação e por reação de estado sólido a partir dos óxidos precursores  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  em duas razões molares, 5:3 e 1:1 para a hematita e gadolínia, respectivamente. Neste último, objetivando uma

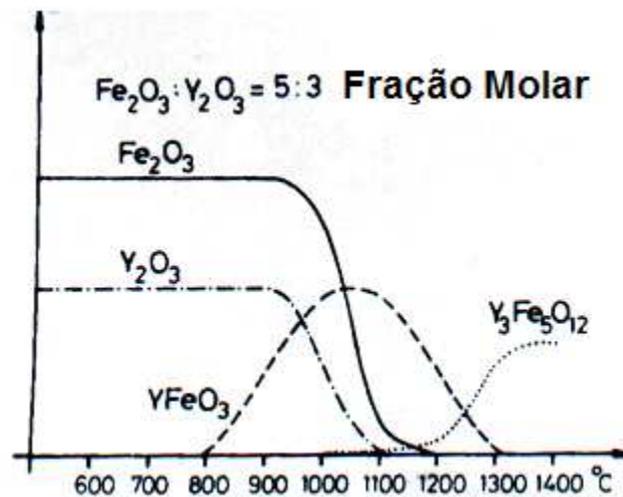
homogeneização preliminar, os precursores em pó foram submetidos à moagem por 2h, num moinho planetário e, depois, prensados e submetidos a diferentes tratamentos térmicos. Verificou-se que as fases encontradas, GdIG, GdFeO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são comuns em ambos os procedimentos de síntese, mas suas quantidades molares dependem do procedimento específico, da temperatura do tratamento térmico e, principalmente, das quantidades iniciais dos precursores. A granada GdIG, como fase majoritária obtida por reação de estado sólido, forma-se quando a razão molar satisfaz a relação 5:3 de hematita para gadolínia e a amostra é tratada a 1.200 °C por 2 horas. Vale ressaltar que a perovskita foi encontrada como fase transiente da granada para os dois processos de síntese.

Resultado semelhante foi relatado por **Sztanislav *et al.*** [76], que estudaram a cinética de formação das fases obtidas por reação de estado sólido no sistema (1-x)Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – xY<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ver Figura 2.14). Os precursores também foram submetidos à moagem por 3 horas e verificou-se que a perovskita (TRFeO<sub>3</sub>) é uma fase que precede a formação da granada. Os autores sugerem como cinética de reação:



Apesar deste modelo de reação não constituir consenso, conforme reconhecido pelos próprios autores, ele também foi observado por **Grosseau *et al.*** [72]. Estes obtiveram o YIG a partir da mistura de óxidos 5α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, homogeneizado em etanol, evaporado posteriormente. As amostras foram submetidas a 3 horas de tratamento térmico em atmosfera oxidante, com temperaturas compreendidas entre 600 °C a 1.400 °C. A granada YIG, monofásica, foi verificada para a amostra submetida a 1.400 °C. Numa temperatura inferior, por exemplo, 1.300 °C, foi verificado

90% molar de granada, mesmo empregando-se 12h de tratamento térmico. Os autores ainda verificaram que a inclusão de moagem por 5 min entre dois tratamentos térmicos com duração de 6 horas cada, resultou na YIG monofásica, mesmo a 1.300 °C. Este resultado levou-os a reportar uma rotina otimizada para a síntese da granada YIG, por meio da reação de estado sólido, consistindo na mistura dos precursores, secagem, ciclos de calcinação e moagem, compactação e sinterização.



**Figura 2.14** – Fração molar das fases precursoras  $Fe_2O_3$  e  $Y_2O_3$  e resultante  $Y_3Fe_5O_{12}$  em função da temperatura de tratamento térmico por 3h em atmosfera livre [72].

**Kong et al.** [22] obtiveram a granada  $Y_3Al_5O_{12}$  (YAG) a partir da moagem do sistema  $Y_2O_3 + \alpha-Al_2O_3$  num moinho planetário, por 12h em atmosfera livre. As amostras como-móidas foram prensadas a 50 MPa e submetidas a tratamento térmico em várias temperaturas entre 800 °C e 1.500 °C, durante 2 horas. Resultados de

difratometria de raios X mostraram que para a amostra como-moída observa-se apenas picos bem alargados e de baixa intensidade, pertencentes às fases precursoras. A granada YAG, monofásica pôde ser verificada para a amostra tratada a 1.000 °C. Para as amostras tratadas em temperaturas maiores, (1.100 °C a 1.500 °C) observa-se um padrão de raios X característico da granada YAG, bem cristalizada. As fases  $YAlO_3$  e  $Y_4Al_2O_9$ , muitas vezes reagidos na síntese por processos químicos, não foram verificadas por este procedimento.

**Patankar *et al.*** [77] mostraram que a granada YAG pode ser obtida a 1.000 °C, quando o óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) e o alumínio metálico são submetidos à moagem prévia. Os autores sugerem uma fórmula de otimização da cinética de formação para esta granada, dada por:  $6Y_2O_3 + 20Al \Rightarrow 4Y_3Al_5O_{12}$

**Ristic *et al.*** [60] investigaram por meio da espectroscopia Mössbauer e difratometria de raios X a formação da fase YIG por dois diferentes processos: coprecipitação e reação de estado sólido. Para este último, a moagem dos sesquióxidos precursores ( $3Y_2O_3 + 5\alpha-Fe_2O_3$ ) durante 2 e 5 horas foi usada como pré-etapa na síntese. A moagem foi realizada em um moinho planetário com vaso e esferas de ágata. Posteriormente à moagem, todas amostras foram prensadas e submetidas a diferentes condições de tratamentos térmicos. Para verificação do efeito da moagem na síntese, uma amostra não-moída dos precursores também foi submetida aos tratamentos térmicos. A tabela 2.5 mostra os resultados obtidos por Ristic *et al.*[60].

**Tabela 2.5- Fases obtidas por Ristic *et al.* [60].**

| Processo de Síntese             |    | Tratamento Térmico                                     | Fases Resultantes                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|---------------------------------|----|--------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Co-precipitação                 |    | 800 °C /2h<br>900 °C /6h<br>900 °C /8h<br>1.200 °C /2h | YIG (0,87) + YFeO <sub>3</sub> (0,10) + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,03)<br>YIG (0,87) + YFeO <sub>3</sub> (0,10) + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,03)<br>YIG (0,90) + YFeO <sub>3</sub> (0,08) + Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (0,02)<br>YIG (0,97) + YFeO <sub>3</sub> (0,03) |
| Tempo de Moagem dos Precursores | 2h | 800 °C /1h                                             | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + YFeO <sub>3</sub> (0,05)                                                                                                                                                                                    |
|                                 | 5h |                                                        | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + YFeO <sub>3</sub> (0,08)                                                                                                                                                                                    |
|                                 | 0h |                                                        | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                                                               |
|                                 | 2h | 1.000 °C /2h                                           | YIG (0,05) + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + YFeO <sub>3</sub> (0,15)                                                                                                                                                                       |
|                                 | 5h |                                                        | YIG (0,20) + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + YFeO <sub>3</sub> (0,25)                                                                                                                                                                       |
|                                 | 0h |                                                        | YIG (0,03) + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + YFeO <sub>3</sub> (0,05)                                                                                                                                                                       |
|                                 | 2h | 1.200 °C /2h                                           | YIG (0,97) + YFeO <sub>3</sub> (0,03)                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                 | 5h |                                                        | YIG (0,98) + YFeO <sub>3</sub> (0,02)                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                 | 0h |                                                        | YIG (0,20) + YFeO <sub>3</sub> (0,30) + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                       |
|                                 | 2h | 1.300 °C/1h                                            | YIG (0,99) + YFeO <sub>3</sub> (0,01)                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                 | 5h |                                                        | YIG (0,99) + YFeO <sub>3</sub> (0,01)                                                                                                                                                                                                                                                 |
|                                 | 0h |                                                        | YIG (0,52) + YFeO <sub>3</sub> (0,40) + $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                                                                                                                                                       |

Pode-se ver da tabela 2.5 que:

i- A quantidade de granada é absolutamente sensível ao processo de síntese ou condições de tratamento térmico;

ii- A 800 °C a granada não é verificada para nenhuma condição empregada na rotina de síntese;

iii- Para o tratamento térmico conduzido a 1.000 °C a moagem por 5h é mais efetiva para formação da granada;

iv- Para os tratamentos térmicos a 1.200 °C e 1.300 °C a quantidade de granada independe do tempo empregado na moagem;

v- A quantidade de granada observada para amostras moídas é indiscutivelmente maior que a quantidade de granada verificada nas amostras não moídas.

**Zhang *et al.*** [78] relataram a obtenção da granada YAG diretamente por moagem de um particular hidróxido de alumínio (i.e.,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) com o óxido de ítrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Os hidróxidos de alumínio foram, primeiramente, calcinados a  $400^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$  e  $1.000^\circ\text{C}$  durante 2 horas e, então, submetidos à moagem com o óxido de ítrio. Com as condições de moagem mantidas constantes, a granada YIG foi sintetizada, ainda assim pobremente cristalina apenas, quando a moagem foi realizada entre o óxido de ítrio com o hidróxido de alumínio anteriormente tratado a  $400^\circ\text{C}$ . Empregando-se um tratamento térmico de  $1.200^\circ\text{C}$  na amostra resultante, a granada torna-se bem cristalizada. Diversamente, quando  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  são submetidas às mesmas condições de moagem, nenhuma reação é observada. Nesta rotina, as fases intermediárias  $\text{YAlO}_3$  e  $\text{Y}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ , geralmente observadas não foram verificadas.

## **2.5 A Moagem de Alta Energia**

Neste processamento mecânico, pós precursores (i.e., reagentes) são ordinariamente pré-misturados em proporções determinadas e, a seguir, moídos em atmosfera inerte ou reativa.

A moagem ocorre em um vaso, geralmente cilíndrico, de aço ou cerâmica, no interior do qual existem esferas duras, normalmente do mesmo material. Por vibração ou rotação do conjunto, as esferas são levadas ao impacto contra os pós e as paredes internas do vaso.

O processo de moagem, como rotina para a síntese de compostos, foi desenvolvido no final da década de 1960 pela *International Nickel Company* (INCO), mas somente no início da década de 1980 houve um aumento na aplicação industrial e investigação científica da técnica. A reunião mais completa de resultados de estudos até o momento pode ser encontrado no artigo de revisão de Suryanarayana [21].

Enquanto metodologia de preparação de amostras, a moagem de alta energia propicia a formação de fases de não-equilíbrio com estrutura e, invariavelmente, propriedades muito diferenciadas daquelas observadas no estado de equilíbrio. Estas propriedades, certamente, são dependentes das condições específicas de moagem [79].

Devido às amplas possibilidades de síntese de compostos a partir da técnica, alguns autores nomeiam o processo de moagem em função do resultado obtido. Assim, muitas vezes, utiliza-se o termo fusão mecânica ou *mechanical alloying* para descrever o processo de moagem de diferentes fases ou precursores, em que há um composto resultante. O termo *mechanical milling* (MM) ou *mechanical grinding* (MG) [21] é simplesmente a moagem de um composto, que resulta apenas redução do tamanho do grão.

Uma outra possibilidade explorada, e que também não objetiva o amálgama completo de diferentes precursores, é partir de um composto de equilíbrio e bem cristalizado, preparado por métodos “convencionais”, submetê-lo à moagem com a finalidade de reduzir o tamanho de partícula ou, ainda, metaestabilizá-lo. Transformações polimórficas nos óxidos ou metais isoladamente processados também podem ocorrer em tempos de moagem relativamente curtos (i.e., algumas horas).

Nanoestruturas também podem ser preparadas tanto na forma monofásica (i.e., um só metal ou óxido) quanto na forma de materiais granulares, combinando-se dois metais ou óxidos diferentes ou, mesmo, um metal e um óxido.

Como parâmetros fundamentais da moagem postam-se, fundamentalmente: (i) a velocidade, ou frequência, do movimento do vaso no moinho; (ii) a razão massa das esferas/massa do pó, o que em conjunto com a velocidade determina a energia depositada no elemento sob moagem; (iii) a atmosfera sob a qual ocorre a moagem, e que determina a possibilidade de moagem reativa ou não; (iv) o material das esferas e das paredes internas do vaso, o que promove ou evita a contaminação de um sistema sob moagem e também interfere na eficiência da energia mecânica transferida, já que é o impacto entre as duras esferas ou nas paredes do recipiente do moinho que funciona como catalisador na síntese mecânica.

Um outro aspecto, absolutamente relevante, é a influência do tempo de moagem na quantidade do(s) novo(s) composto(s) produzido(s). Na maioria absoluta dos casos, há um tempo médio característico para que uma reação particular seja induzida mecanicamente. Conhecer, portanto, a relação entre os parâmetros acima citados, em relação a um sistema e as características físicas e estruturais do material produzido é essencial para atingir propriedades desejáveis ou otimizadas nos materiais investigados.

Saliente-se que, por tratar-se de um processo capaz de produzir materiais metaestáveis, metálicos ou cerâmicos, amorfos ou nanoestruturados, em quantidades grandes o suficiente para atrair a atenção da indústria de transformação (isto, é claro, dependendo da capacidade de processamento do moinho empregado), a mecanossíntese e

os produtos por ela gerados constituem atualmente intensa investigação experimental com ênfase na possível aplicação industrial dos compostos obtidos.

### Tipos de Moinho

Atualmente, o mercado oferece vários tipos e modelos de moinhos de “alta”, “média” e “baixa” energias para utilização em escala de laboratório ou, mesmo, para escala industrial. Eles podem diferir na capacidade, eficiência e nos recursos oferecidos, como controle de atmosfera e temperatura. Os aparelhos mais utilizados são: (a) o vibratório, (b) o planetário e (c) o *attritor*. A figura 2.12 mostra alguns destes modelos.



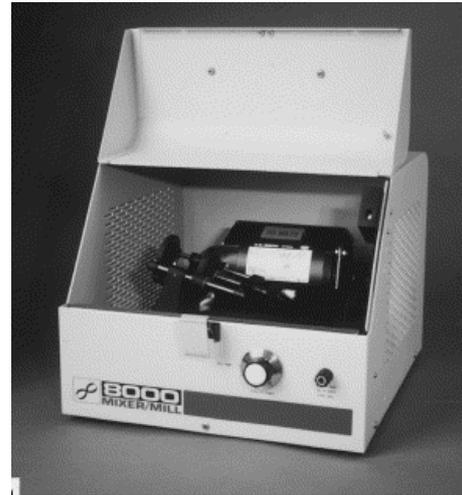
(a)



(b)



(c)



(d)

---

**Figura 2.12 - Moinho planetário da FRISTCH (a), representação da dinâmica do conjunto vaso + esferas de um moinho planetário (b), moinho tipo attritor (c) e moinho vibratório da LEESON ELETRONIC CORPORATION.**

No moinho vibratório o vaso é submetido, como o próprio nome sugere, a um movimento de intensa vibração, no qual o percurso do vaso descreve, aproximadamente o numeral 8 em alta velocidade. Por conta deste movimento, as esferas no interior do vaso colidem com as paredes internas e com a amostra, compactando o pó contra as paredes ou entre as esferas.

No moinho planetário o vaso cilíndrico tem um movimento próprio de rotação, com velocidade angular  $\omega$  sobre um disco que também gira com velocidade angular (Fig. 2.12(b)).

Por fim, o moinho do tipo *attritor* consiste em um tambor imóvel onde se insere o pó com um conjunto das esferas. Um eixo de rotação de alta potência gira as

pás inseridas no interior do tambor sob vários ângulos. Estas promovem o impacto entre as esferas e a amostra.

### 3 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

Este capítulo descreve os procedimentos utilizados na preparação das amostras, detalhes sobre as técnicas de caracterização e sobre as rotinas de refinamento dos difratogramas de raios X e ajustes dos espectros Mössbauer. Os conceitos básicos e princípios teóricos respectivos às técnicas de caracterização utilizadas não serão abordados, pois encontram-se fartamente descritos na literatura.

#### 3.1 A Preparação de Amostras

Primeiramente, os óxidos hematita ( $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Acros Organics, 99,999%) e gadolínia (Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Alfa Aesar 99,9%) ou ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Acros Organics 99,99%), como-recebidos na forma de pó, foram misturados ordinariamente, numa razão equivalente a 5/2 moles de hematita para 3/2 moles de óxido TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que TR = Gd ou Y, de acordo com a equação estequiométrica:

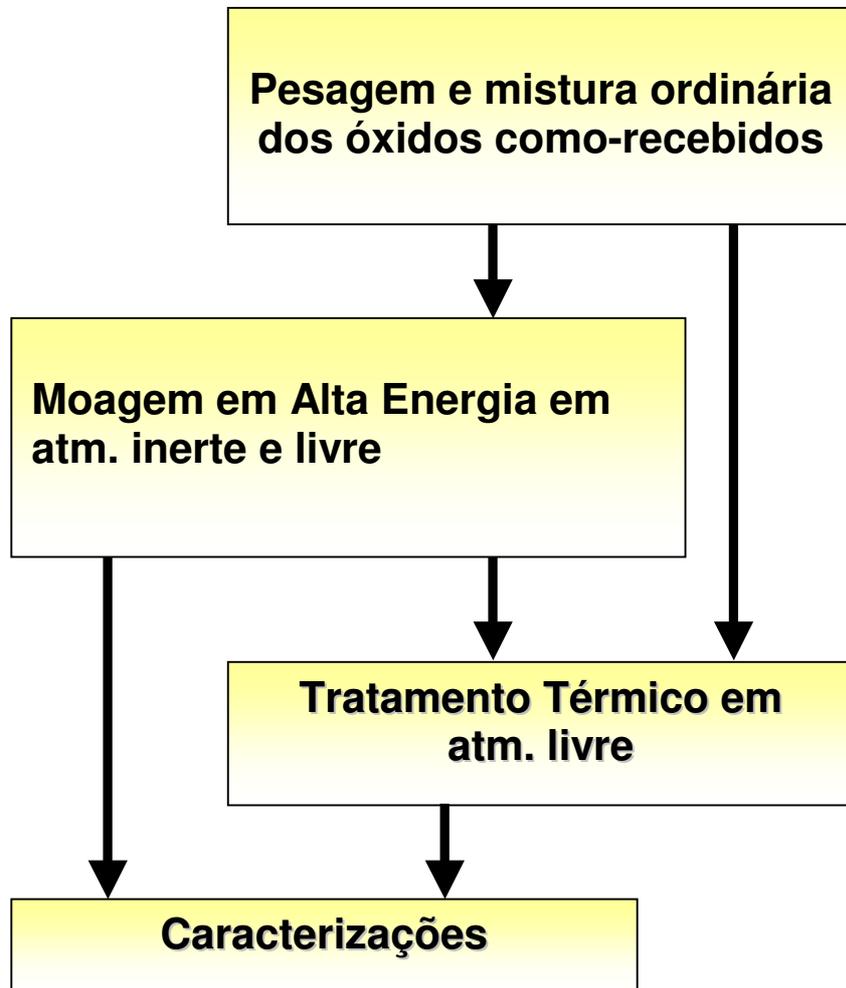


A seguir, a mistura contendo aproximadamente 2,5g foi homogeneizada num almofariz de ágata. O pó resultante foi, então, submetido à moagem de alta-energia, por diferentes períodos de tempo, em atmosfera inerte (argônio) ou atmosfera livre (ar). Os óxidos como-recebidos e como-moídos foram submetidos a tratamentos térmicos conduzidos em diferentes temperaturas, em atmosfera livre.

Amostras contendo apenas um de cada, entre os três óxidos utilizados, foram moídas por 12h, objetivando verificar a possibilidade de contaminação do pó devido à abrasão com as esferas e a parede interna do vaso de moagem.

Todas amostras preparadas foram caracterizadas num intervalo de tempo máximo de uma semana, a partir da data de preparação.

A figura 3.1 mostra um diagrama esquemático da seqüência dos procedimentos de preparação de amostras, repetidamente seguido neste trabalho.



*Figura 3.1: Diagrama esquemático para o procedimento de preparação das amostras.*

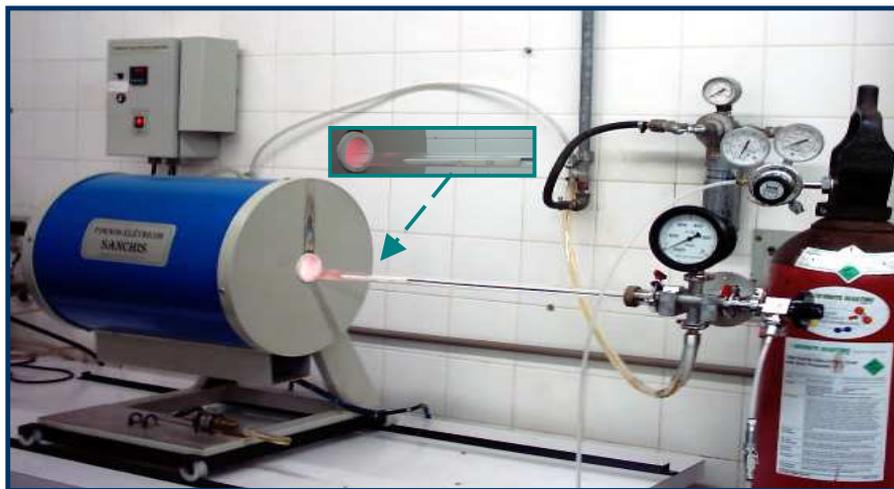
O moinho utilizado é do tipo planetário da Fritsch - modelo Pulverisette 6, conforme mostrada na Figura 2.12(a), e operou numa rotação única de 300 rpm. O mesmo dispõe de um controlador eletrônico de tempo de moagem permitindo, também, a programação de paradas periódicas.

Foram utilizadas 10 esferas de aço endurecido (mesmo material do vaso), de massa igual a 5g e diâmetro de 10mm, acarretando uma razão ‘massa das esferas’ / ‘massa de amostra’ de, aproximadamente, 20:1.

Os sistemas investigados,  $5(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)\text{-}3(\text{Gd}_2\text{O}_3)$  e  $5(\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3)\text{-}3(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , doravante denominados Gd3Hem5 e Y3Hem5, respectivamente, foram moídos por tempos entre 20 min. e 24h, com intervalos de parada de 10min, após cada hora ininterrupta de moagem. Isto possibilitou manter a temperatura interna do vaso de  $\approx 300\text{K}$ , independentemente do tempo empregado na moagem.

Posteriormente à moagem, as amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, em atmosfera livre a  $1.100\text{ }^\circ\text{C}/3\text{h}$  e  $1.000\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ . Para tal, utilizou-se um forno resistivo tubular (marca Sanchis), conforme mostra a figura 3.2. As amostras foram depositadas em recipientes de alumina, suportados no interior de um tubo de quartzo. O controle da temperatura foi realizado por meio de um controlador do tipo PID, componente original do forno.

Obs. O forno não induz um campo magnético induzido significativo na região onde as amostras estão expostas.



**Figura 3.2- Forno tubular utilizado para o tratamento térmico.**

A tabela 3.1 resume as amostras preparadas e caracterizadas neste trabalho.

**Tabela 3.1- Conjunto das amostras preparadas.**

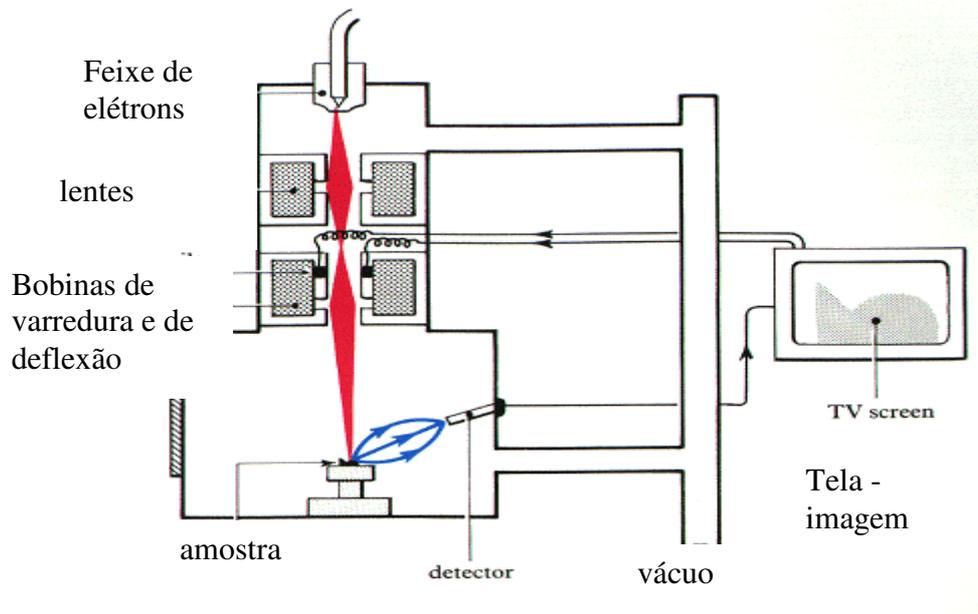
| Sistema | Atm. de Moagem | Tratamento Térmico | Tempo de Moagem         |        |    |    |    |    |     |     |   |
|---------|----------------|--------------------|-------------------------|--------|----|----|----|----|-----|-----|---|
|         |                |                    | 0h                      | 20 min | 1h | 3h | 5h | 6h | 12h | 24h |   |
| Gd3Hem5 | inerte         | Como-móidas        | -                       | x      | x  | x  | x  | x  | x   | x   | x |
|         |                | Moídas e Tratadas  | 1.100 <sup>0</sup> C/3h | x      | x  | x  | x  | x  | x   | x   | x |
|         |                |                    | 1.000 <sup>0</sup> C/2h |        | x  | x  | x  | x  | x   | x   | x |
|         | livre          | Como-móidas        | -                       |        |    | x  | x  | x  | x   | x   | x |
|         |                | Moídas e Tratadas  | 1.100 <sup>0</sup> C/3h |        |    | x  | x  | x  | x   | x   | x |
|         |                |                    | 1.000 <sup>0</sup> C/2h |        |    | x  | x  | x  | x   | x   | x |
| Y3Hem5  | inerte         | Como-móidas        | -                       |        | x  | x  | x  |    | x   | x   | x |
|         |                | Moídas e Tratadas  | 1.100 <sup>0</sup> C/3h | x      | x  | x  | x  |    | x   | x   | x |
|         |                |                    | 1.000 <sup>0</sup> C/2h |        |    | x  | x  |    | x   | x   | x |
|         | livre          | Como-móidas        | -                       |        |    | x  |    |    | x   | x   | x |
|         |                | Moídas e Tratadas  | 1.100 <sup>0</sup> C/3h |        |    | x  |    |    | x   | x   | x |
|         |                |                    | 1.000 <sup>0</sup> C/2h |        |    | x  |    |    | x   | x   | x |

## 3.2 As Caracterizações

### 3.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

Devido ao fato das amostras caracterizadas aqui serem óxidos e, portanto não condutoras, elas passaram por um recobrimento de uma fina camada de ouro, para a condução dos elétrons secundários com cerca de 50 eV, responsáveis pelas imagens.

O equipamento utilizado nesta análise foi um Shimadzu SS-550, pertencente à Central Analítica da U.E.M., representado na figura 3.3.



(a)



(b)

**Figura 3.3-** Representação esquemática do interior da coluna do microscópio eletrônico de varredura (a) e foto do aspecto externo do equipamento (b).

### **3.2.2 Difração de Raios X**

As medidas de difração de raios X (DRX) foram conduzidas em temperatura ambiente, em dois diferentes equipamentos: um SIEMENS – modelo D-500, do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul e um Shimadzu – XRD – 6000, da Central Analítica da UEM, ambos operados na geometria convencional  $\theta - 2\theta$ .

Alguns dos padrões de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, através do programa MAUD, o qual fornece como variáveis refináveis os parâmetros de rede, o tamanho do cristalito, as posições atômicas e as frações peso. Durante o procedimento de refinamento dos difratogramas nenhum vínculo foi imposto ao programa.

#### **O método Rietveld**

Rietveld (1969) [80,81] desenvolveu um método para refinamento de estruturas, estudos de micro-deformação e análise quantitativa de fases. O método Rietveld é baseado na comparação entre um padrão de difração calculado e um observado ponto a ponto. O padrão calculado é obtido utilizando-se a célula unitária como base para a definição das posições atômicas e os parâmetros térmicos para definição das intensidades. Uma função analítica que varia com o ângulo de Bragg é utilizada para descrever a forma, largura dos picos e intensidade da radiação de fundo. O sucesso do método Rietveld é justificado pelo uso de todo o padrão de difração, de forma a reproduzir resultados mais confiáveis, quando comparados a métodos tradicionais que utilizam reflexões isoladas.

## O Programa MAUD

O programa MAUD é amigável, constantemente atualizado e totalmente livre [82]. Foi desenvolvido em 1994, por Wenk Mathies e Ferrari Lutteroti, com o objetivo de fornecer resultados quantitativos e micro-estruturais das fases presentes nas amostras analisadas. O programa é escrito em Java e pode ser instalado em qualquer microcomputador com plataforma Macintosh ou Windows, sem limite fixado para o número de fases, instrumentos de medida, comprimento de ondas etc. A limitação existe somente em função da memória do microcomputador utilizado.

A precisão do refinamento pode ser seguida pelos erros dados por  $Rwp$  e  $\sigma$ , sendo, estes idealmente menores que 10 e 1, respectivamente, e dados como:

$$Rwp = \left\{ \frac{\sum_i w_i [y_i \text{ observado} - y_i \text{ calculado}]^2}{\sum_i w_i (y_i \text{ observado})^2} \right\}^{1/2} \quad (3.2)$$

e

$$\sigma = \frac{Rwp}{Re} \quad (3.3)$$

Sendo que  $Re$  é o valor esperado, dado por:

$$Re = \left\{ \frac{(n - p)}{\sum_{i=1}^n w_i y_i^2} \right\}^{1/2} \quad (3.3)$$

$n$  = números de termos do somatório;

$p$  = número de parâmetros ajustados;

$w_i$  = peso para cada contribuição.

Sendo o valor  $R_{wp}$  o fator mais importante para ser minimizado, do ponto de vista matemático.

A principal diferença entre o MAUD e outros programas de refinamento que utilizam o método Rietveld é o modelo que este utiliza para o refinamento do perfil de um pico alargado devido a anisotropia do tamanho do cristalito e ou micro-tensões. Neste caso, o modelo utilizado é descrito por Popa [83] que trata o cristalito como um elipsóide cujo tamanho médio pode ser aproximado por uma série convergente de harmônicos esféricos simétricos, truncada em um número de termos dependentes da magnitude da anisotropia, o primeiro termo representa o raio médio do cristalito.

Quanto à análise quantitativa, o MAUD fornece a fração peso de cada fase e, por meio deste valor, calcula-se as frações molares de cada uma das fases sem a imposição de vínculos.

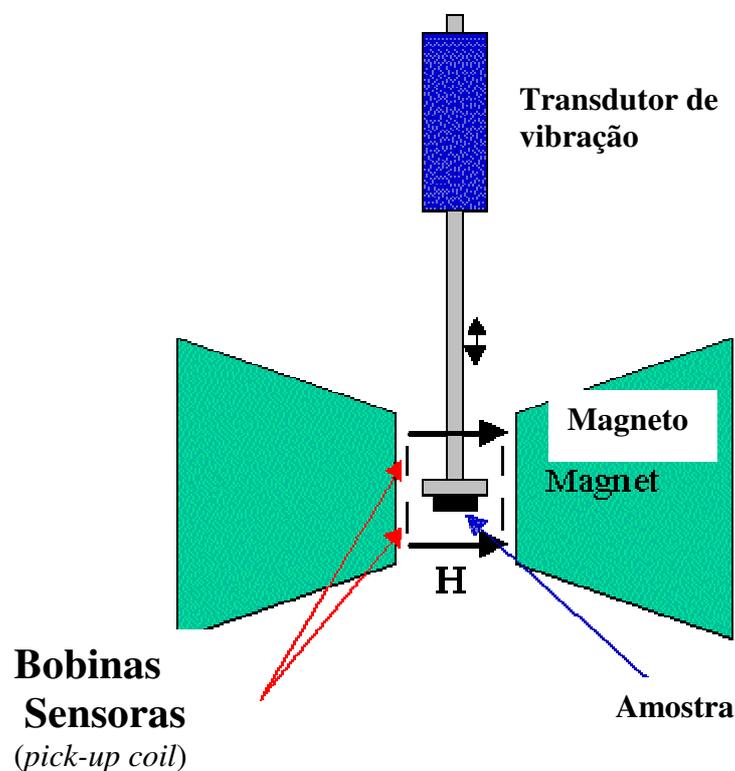
### **3.2.3 Magnetização**

Na análise magnética das amostras produzidas utilizou-se um magnetômetro de amostra vibrante (V.S.M), o qual permite a obtenção da curva de magnetização *versus* campo magnético aplicado. Todas as medidas apresentadas no presente trabalho foram obtidas em um equipamento (*homemade*) instalado no I.F. da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Neste magneto o campo aplicado varia de  $-15$  KOe até  $+15$  KOe.

O equipamento consiste, basicamente, em um gerador de funções, amplificador de áudio, vibrador, gerador do sinal referência, bobinas leitoras, fonte de tensão, amplificador e pré-amplificador, eletroímãs e sistema de aquisição de dados (computador com placa de interface + programa).

A figura 3.4 apresenta um diagrama esquemático da região de aplicação de campo em um magnetômetro de amostra vibrante.

A amostra a ser medida é colocada em movimento relativo às bobinas sensoras para que este movimento resulte na variação do fluxo magnético nas bobinas, assim gerando uma f.e.m. O valor desta tensão é proporcional ao momento magnético instantâneo da amostra, de forma que o sistema determina a magnetização de amostras em função do campo aplicado. As curvas de magnetização adquiridas preliminarmente, ao término, são traçadas em e.m.u./g *versus* KOe, por meio de uma calibração feita com uma amostra de níquel.



**Figura 3.4 - Diagrama esquemático do magnetômetro de amostra vibrante, utilizado para a aquisição da curva de magnetização  $\times$  campo aplicado.**

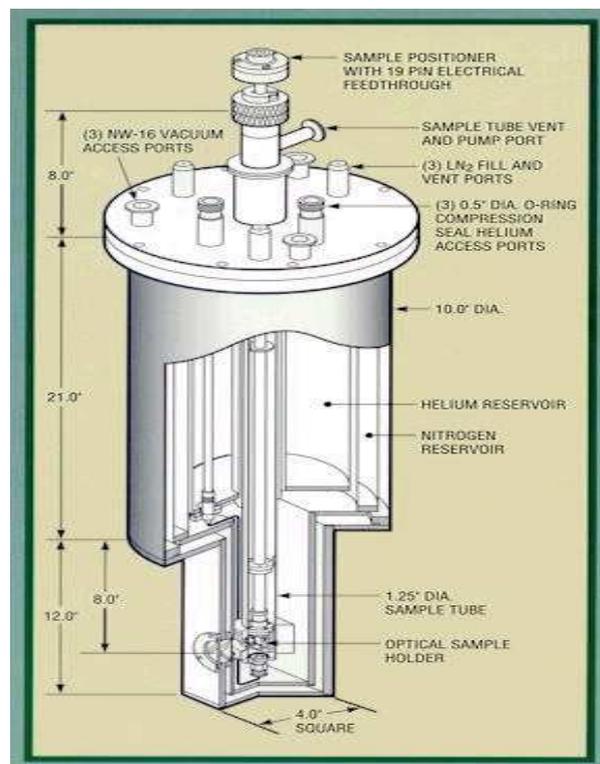
### 3.2.4 Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado, instalado no Departamento de Física da UEM, operou na geometria de transmissão, utilizando uma onda triangular para o transdutor de velocidade.

A fonte de radiação utilizada foi a de  $^{57}\text{Co}$  (Rh), com intensidade nominal inicial de 25mCi, fornecida pela RITVERC.

A massa da amostra para ambos os sistemas (Gd3Hem5 e Y3Hem5) foi de, aproximadamente, 0,15g, de forma a maximizar o efeito Mössbauer mantendo o absorvedor como “fino”.

Para as medidas conduzidas em baixa temperatura, isto é, no intervalo 3,2 – 80K, foi utilizado um criostato JANIS SVT-40. O diagrama e a foto do referido criostato são apresentados na figura 3.5.



(a)



(b)

---

*Figura 3.5 – Esquema do criostato utilizado para medidas em baixa temperatura (a) e aspecto externo do sistema de criogenia do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer – DFI/UEM (b).*

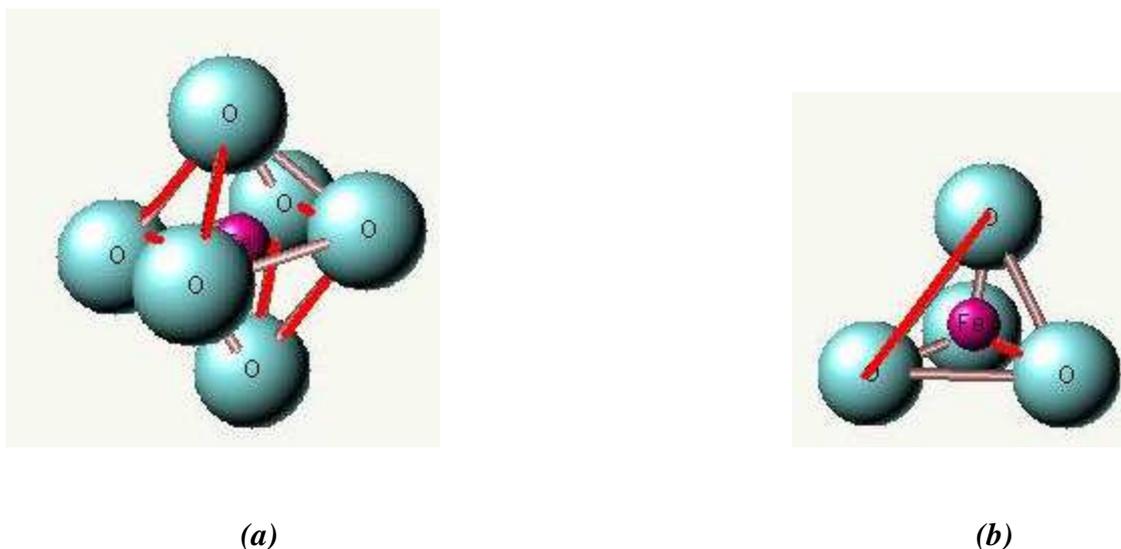
### **3.3 Ajustando Espectros de Granadas**

#### **3.3.1 A Granada GdIG**

Como usual, os valores do deslocamento isomérico, reportados neste trabalho, são referentes ao valor do deslocamento isomérico do  $\alpha$ -Fe em temperatura ambiente.

Conforme discutido no capítulo 2, uma granada cúbica (Ia-3d) apresenta 3 diferentes sítios cristalográficos para os íons metálicos. Para granadas contendo ferro, em particular, o cátion férrico está localizado no centro de tetraedros e octaedros com

O<sup>2-</sup> nos vértices. As estruturas poliédricas, especificamente representadas para uma granada GdIG, sintetizada no presente trabalho, podem ser vistas na figura 3.6.



---

**Figura 3.6 – Sítio octaedral (a) e tetraedral (b) do  $Fe^{3+}$  na granada GdIG.**

**Obs. Desenho feito pelo programa JSV1.08lite. As arestas em vermelho representam as menores arestas.**

As medidas das arestas fornecidas pelo programa JSV1.08lite revelam que, para cada tetraedro, duas arestas diagonalmente opostas são ligeiramente menores (2,9966 Å) que as outras quatro (3,0365 Å). Igualmente para os octaedros, verifica-se 6 arestas menores (3,0116 Å) que as 6 restantes (3,1025 Å).

Como as arestas nos tetraedros diferem entre si por, no máximo, 1,4% e nos octaedros por 3%, admitiu-se como hipótese *ad hoc* que os poliedros são regulares, ou seja, que o gradiente de campo elétrico (G.C.E.) é nulo nos sítios do ferro. Assim, não há degenerescência magnética a ser levantada em qualquer dos 2 sítios, ou seja, a cada sítio cristalográfico corresponde apenas uma componente magnética. Neste sentido, os espectros de granadas GdIG foram ajustados considerando-se dois sextetos com relação

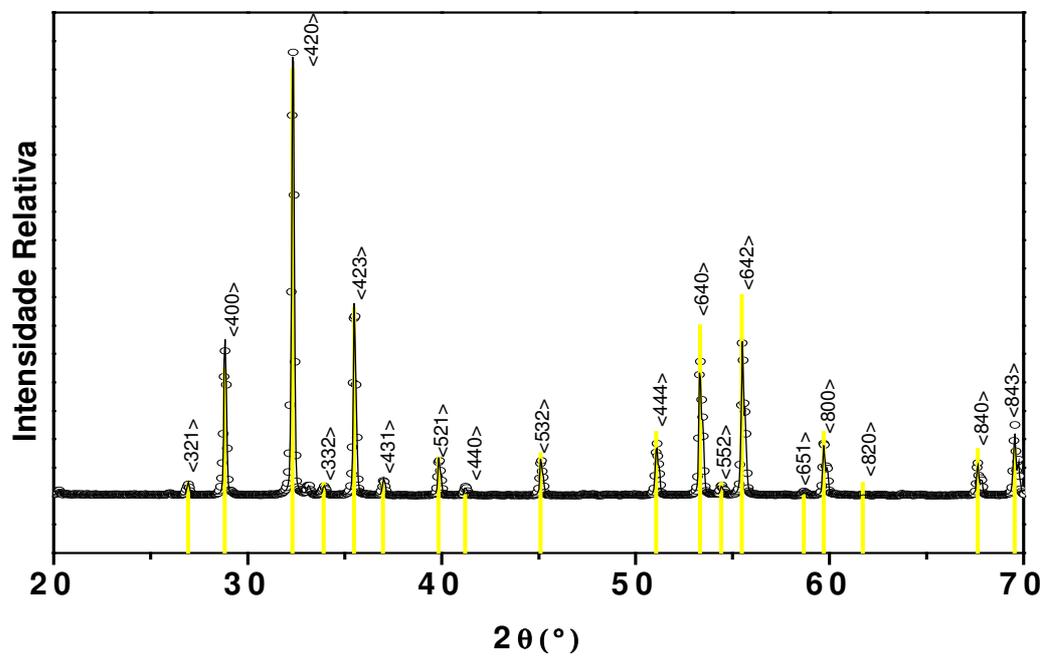
de áreas igual a 1:1,5. Apesar disto, o desdobramento quadrupolar foi tomado como parâmetro livre nos ajustes, de modo a aferir *a posteriori* a hipótese assumida .

### 3.3.2 A Granada YIG

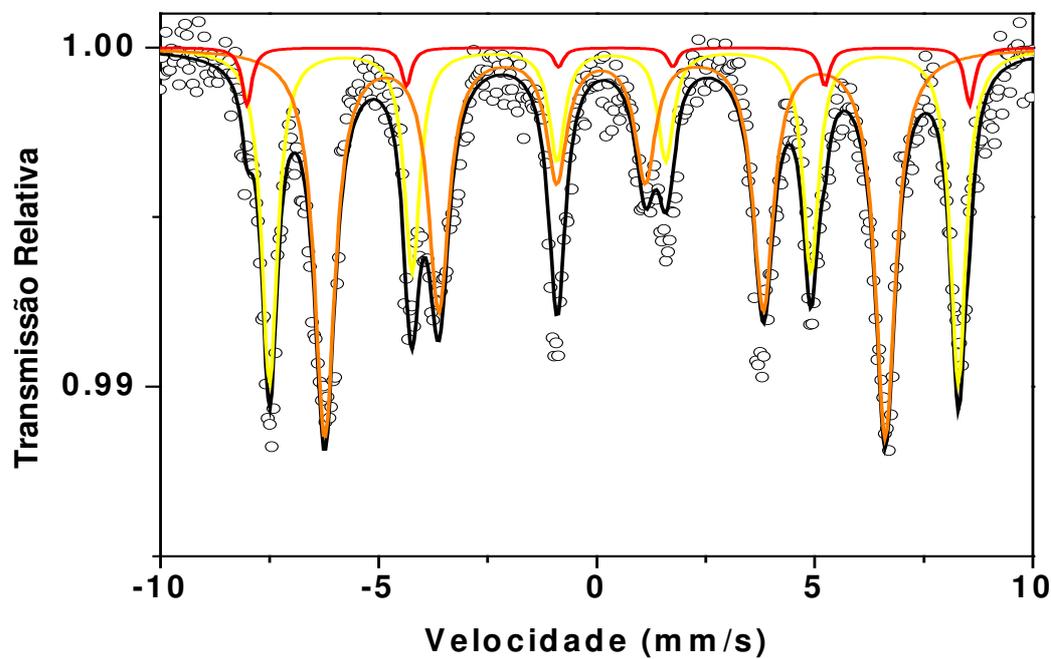
A figura 3.7 mostra um difratograma do sistema Y3Hem5, moído por 1h em atmosfera inerte e tratado a 1.100 °C/3h, refinado considerando a simetria Ia-3d, e um espectro Mössbauer ajustado com 3 componentes magnéticos, dos quais 2 pertencem à granada.

O difratograma revela a granada YIG como fase majoritária, a hematita como minoritária e a perovskita virtualmente ausente. Em princípio, o refinamento mostra-se consistente com a simetria cúbica atribuída à granada. (Obs. Será visto adiante que refinar este mesmo perfil tomando a YIG como romboedral revela-se igualmente consistente).

Num procedimento tomado como exploratório assumiu-se a granada como cúbica. O ajuste do espectro Mössbauer, para a granada YIG, utiliza 2 componentes magnéticos discretos. Aqui seguiu-se o procedimento usual da literatura [4,5]. Os parâmetros obtidos por Rietveld e por meio do ajuste Mössbauer estão nas tabelas 3.3 e 3.4, respectivamente.



(a)



(b)

Figura 3.7 – Difratoograma (a) e espectro Mössbauer (b) para a amostra moída por 1h em atm. inerte e tratada a  $1.100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .

(—) Teórico;  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  ( — ) Sítio 16a e ( — ) Sítio 24d; ( — )  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;

**Tabela 3.3- Parâmetros refinados obtidos para a amostra Y3Hem5 moída por 1h em atm. inerte e tratada a 1.100 °/3h.**

| Fases                                          | Parâmetros de Rede (Å) | Tamanho de Cristalito (Å) | Fração Molar (%) |
|------------------------------------------------|------------------------|---------------------------|------------------|
| Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,3802              | 12.456                    | 93,4             |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | a=5,0355<br>c=13,7503  | 204                       | 6,6              |

**Tabela 3.4- Parâmetros hiperfinos Mössbauer obtidos para a amostra Y3Hem5 moída 1h em atm. inerte e tratada a 1.100 °/3h.**

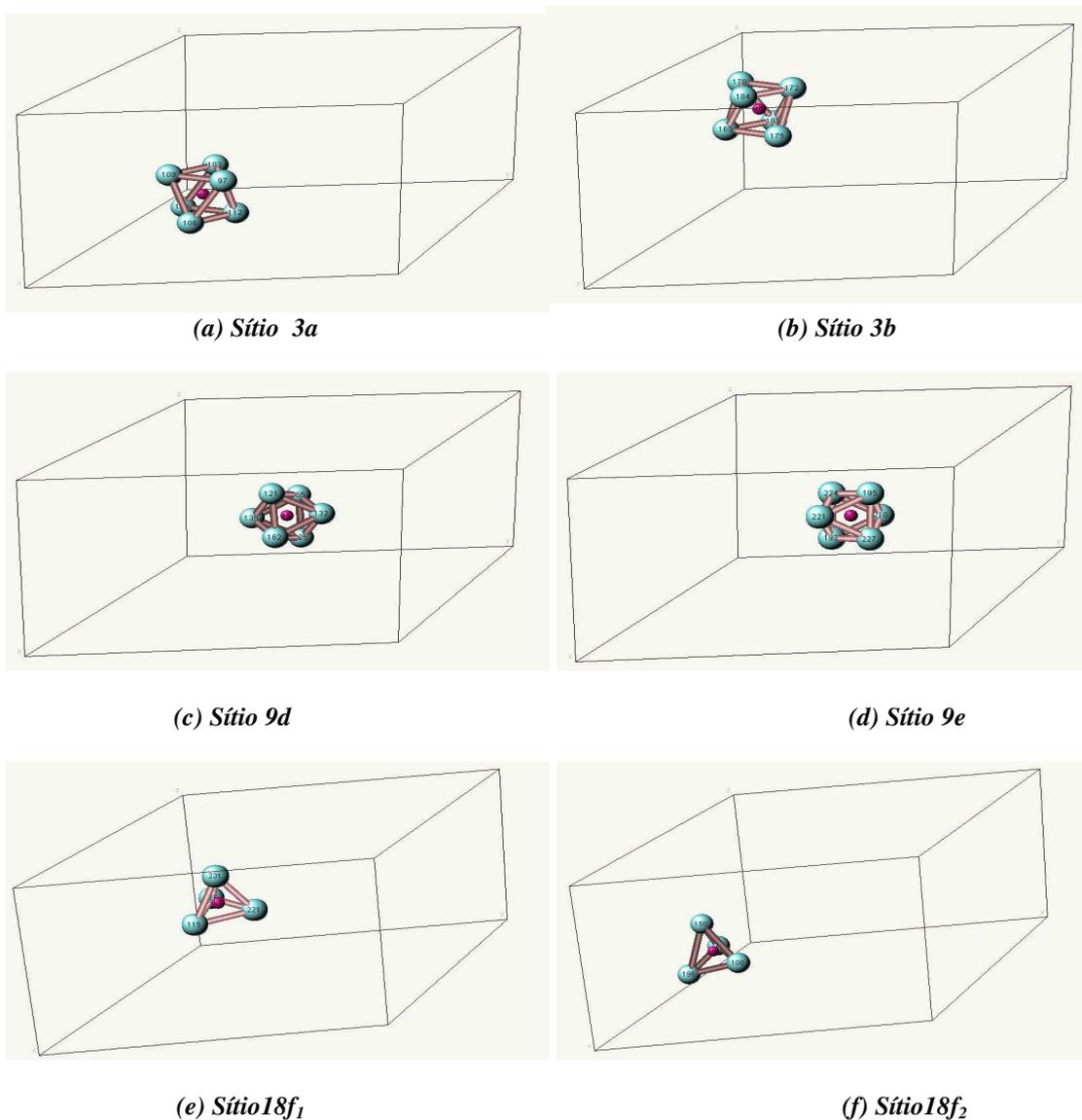
| Fase/ Subespectros             | IS (mm/s) | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------|----------|----------|
| Sítio (16a)                    | 0,37      | 0,05      | 48,9                | 0,39     | 38,4     |
| Sítio (24d)                    | 0,15      | 0,08      | 39,8                | 0,54     | 57,4     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35      | -0,17     | 51,4                | 0,28     | 4,2      |

Pode-se observar, comparando as tabelas 3.3 e 3.4 que as quantidades relativas de cada fase existente, como obtidas por ambas as técnicas de caracterização, revelam grande similaridade.

Procedendo, na seqüência, uma comparação entre as larguras de linhas obtidas para os dois componentes magnéticos respectivos aos sítios cristalográficos 16a e 24d, verifica-se que o valor obtido para o componente pertencente ao sítio tetraedral é da ordem de 27% maior que a do sítio octaedral.

Este fato, tomado conjuntamente com as conclusões de Vandormael *et al.* [39], levou ao ajuste da granada YIG como romboedral R-3. Assim, no sentido de formatar um procedimento de ajuste compatível com a simetria R-3, analisar-se-á em detalhes as dimensões e orientações dos poliedros formados por oxigênios, no centro dos quais encontram-se os íons férricos.

Na figura 3.8 estão representados cada um dos 6 diferentes sítios cristalográficos do  $Fe^{3+}$ , com os respectivos poliedros formados pelos primeiros vizinhos (oxigênios).



**Figura 3.8- Sítios cristalográficos do  $Fe^{3+}$  na granada  $Y_3Fe_5O_{12}$  (R-3).**

A tabela 3.5 mostra os comprimentos das ligações entre os oxigênios para cada um dos sítios cristalográficos.

**Tabela 3.5 - Medidas das arestas dos poliedros respectivos aos diferentes sítios do  $Fe^{3+}$  na granada YIG (R-3).**

| Coordenação | Sítios           | Distâncias entre oxigênios (Å) |       |
|-------------|------------------|--------------------------------|-------|
| octaedral   | 3a               | 2,774                          |       |
|             |                  | 3,097                          |       |
|             | 3b               | 2,772                          |       |
|             |                  | 2,951                          |       |
|             | 9d               | 2,642                          | 2,968 |
|             |                  | 2,709                          | 3,044 |
|             |                  | 2,731                          | 3,083 |
|             |                  | 2,532                          | 2,932 |
|             | 9e               | 2,670                          | 2,998 |
|             |                  | 2,690                          | 3,009 |
| tetraedral  | 18f <sub>1</sub> | 2,786                          | 3,057 |
|             |                  | 2,852                          | 3,092 |
|             |                  | 2,951                          | 3,144 |
|             | 18f <sub>2</sub> | 2,807                          | 3,178 |
|             |                  | 2,880                          | 3,183 |
|             |                  | 3,099                          | 3,300 |

Verifica-se que todos os sítios possuem vizinhança distorcida com relação ao sólido regular, devido às diferentes distâncias entre pares de  $O^{2-}$  num mesmo poliedro. Os sítios 3a e 3b mostram 2 distâncias diferentes enquanto os outros têm até 6 distâncias diferentes. No entanto, por inspeção destes valores, verifica-se que eles podem, para cada sítio, ser reunidos em 2 grupos de distâncias cuja diferença não chega a 4%. Se tomadas como iguais estas distâncias similares, torna-se possível estabelecer um eixo de maior simetria para cada poliedro distorcido.

A partir do levantamento das posições atômicas individuais dos oxigênios situados nos vértices de cada um dos poliedros constituintes da célula unitária, foi encontrado o eixo de maior simetria para cada um, segundo a aproximação mencionada acima. Verifica-se que a distorção considerada é aquela apresentada “idealmente” por

um tetraedro, no qual 2 arestas opostas são afastadas ou aproximadas. Da mesma forma para o octaedro, 2 planos são afastados ou aproximados. Tomado este eixo como o eixo principal z do tensor gradiente de campo elétrico, calculou-se o ângulo deste com a direção [111] da célula unitária, tomada como a direção do campo magnético hiperfino.

A tabela 3.6 mostra os ângulos obtidos.

**Tabela 3.6 – Ângulos calculados entre as direções de maior simetria dos poliedros distorcidos, (i.e., eixo z principal) com a direção [111] da célula cristalina.**

| Sítio Cristalográfico | Ângulos Calculados                                                                |
|-----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| 3a                    | $0^0 - 0^0 - 0^0$                                                                 |
| 3b                    | $0^0 - 0^0 - 75^0$                                                                |
| 9d                    | $60^0 - 69^0 - 69^0 - 69^0 - 67^0 - 66^0 - 67^0 - 0^0 - 60^0$                     |
| 9e                    | $69^0 - 72^0 - 72^0 - 60^0 - 0^0 - 0^0 - 70^0 - 73^0 - 71^0$                      |
| 18f <sub>1</sub>      | $57^0 - 57^0 - 54^0 - 57^0 - 55^0 - 54^0 - 70^0 - 57^0 - 57^0 - 70^0 - 54^0$<br>- |
|                       | $41^0 - 44^0 - 41^0 - 42^0 - 42^0 - 53^0 - 76^0$                                  |
| 18f <sub>2</sub>      | $50^0 - 70^0 - 50^0 - 50^0 - 53^0 - 70^0 - 53^0 - 77^0 - 53^0 - 53^0 - 53^0$<br>- |
|                       | $70^0 - 38^0 - 42^0 - 38^0 - 72^0 - 75^0 - 38^0$                                  |

Pode-se observar que os sítios octaedrais apresentam dois grupos de valores,  $0^0$  e  $\approx 68^0$ , este último como valor médio, com populações de 1:2, respectivamente. Os sítios tetraedrais apresentam aproximadamente 3 intervalos de valores:  $38^0 - 49^0$ ,  $50^0 - 60^0$  e  $61^0 - 77^0$ . Os valores médios obtidos para cada intervalo, com populações 9:18:9,

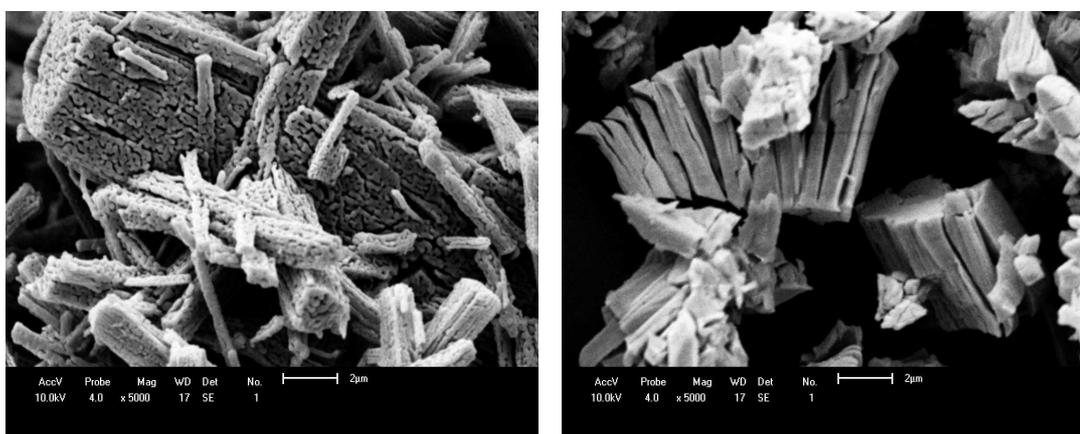
respectivamente, foram utilizados como parâmetros iniciais no procedimento de ajuste. Os valores para os campos hiperfinos, deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar para os sítios de coordenação tetraedral e octaedral foram variados, porém vinculados entre os sítios de mesma coordenação.

## 4 RESULTADOS E ANÁLISES

### 4.1 Caracterização dos Óxidos Como-Recebidos

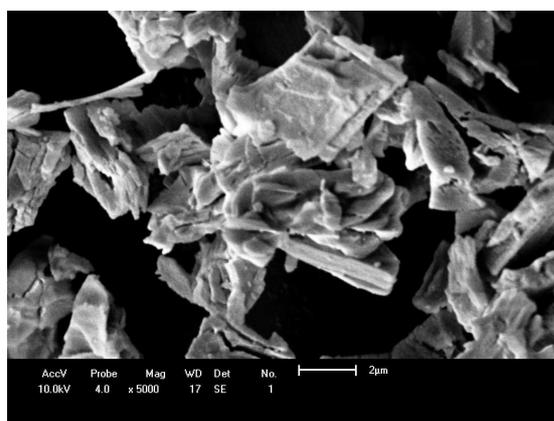
Primeiramente, procedeu-se à caracterização dos sesquióxidos,  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , como-recebidos e utilizados neste trabalho como precursores.

Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para estes compostos estão apresentados nas figuras 4.1.



(a)

(b)



(c)

---

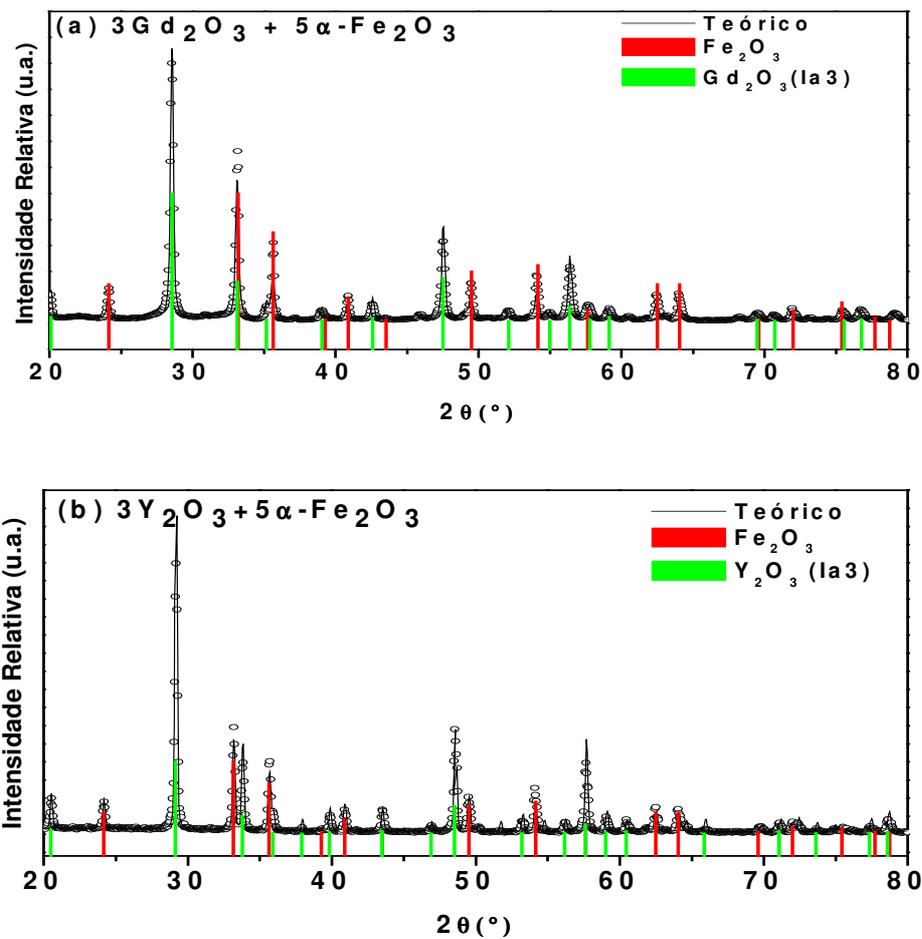
**Figura 4.1- Micrografias (MEV- 5000x) dos precursores como-recebidos: hematita (a), gadolínia (b) e ítria (c).**

Conforme observa-se na figura 4.1(a), a hematita apresenta uma microestrutura colunar e porosa, com blocos que se agregam de maneira irregular entre si.

A gadolínia, (Fig. 4.1(b)) revela uma microestrutura em que ocorre a formação de camadas ou lamelas, constituindo agregados de diversos tamanhos. A ítria, mostrada na Fig. 4.1(c) apresenta agregados irregulares de forma e tamanho.

Os padrões de raios X para os sistemas Gd3Hem5 e Y3Hem5, misturados ordinariamente, são apresentados na figura 4.2. Como esperado, são constituídos pelo conjunto dos picos da  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Gd}_2\text{O}_3$  e  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$ , conforme identificados a partir das respectivas fichas no JCPDS.

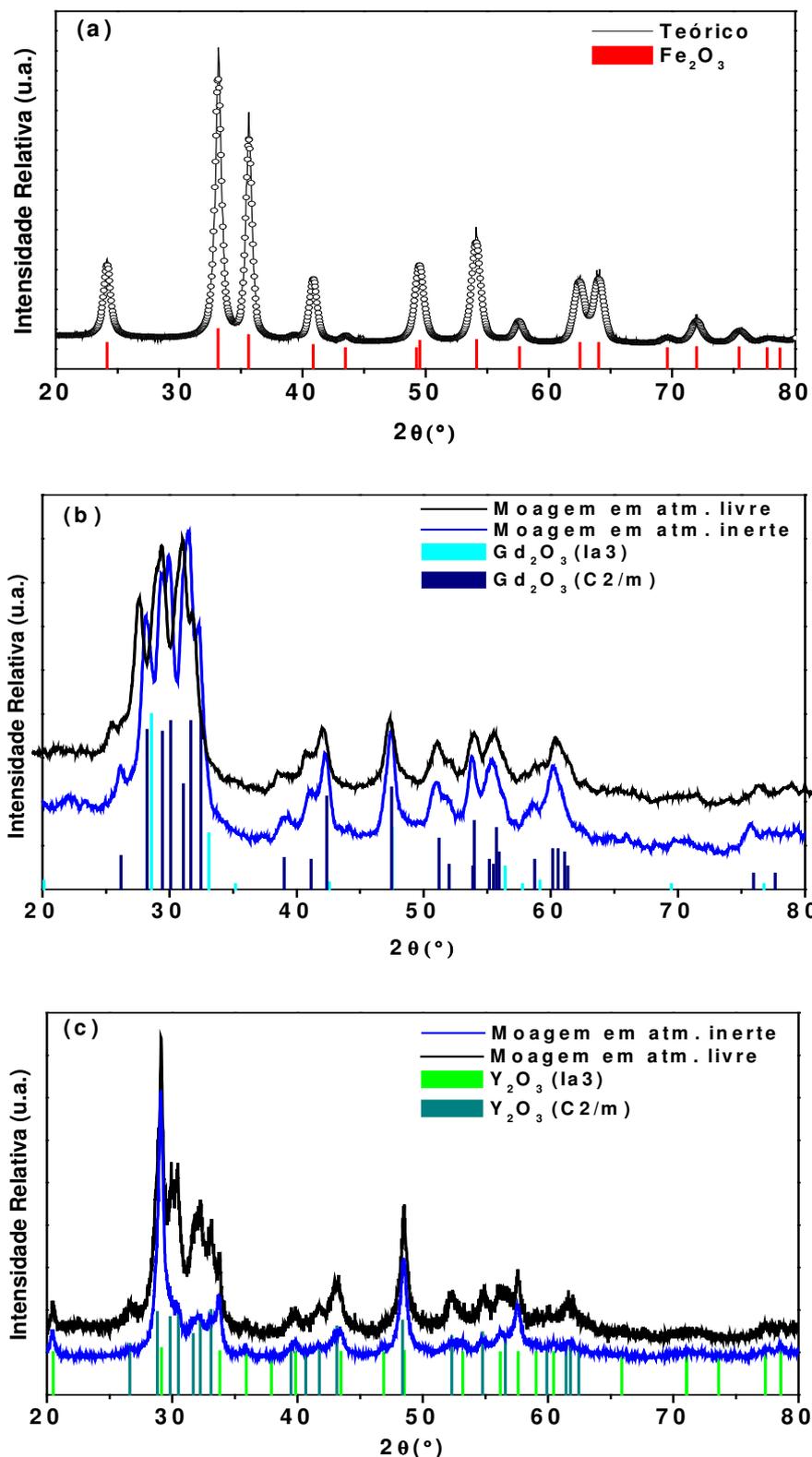
O tamanho de grão, os parâmetros de rede e as posições atômicas, como obtidas para cada fase estão no Apêndice A. As frações molares de cada fase são consistentes com os valores nominais,  $(62,5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 37,5\text{TR}_2\text{O}_3)$ , TR = Gd e Y) para os sistemas Gd3Hem5 e Y3Hem5, respectivamente.



*Figura 4.2 – Difratogramas para os sistemas de misturas de  $5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Gd}_2\text{O}_3$  (a) e  $5\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{Y}_2\text{O}_3$  (b).*

## 4.2 Moagem Individual dos Precursores

A figura 4.3 mostra os padrões de raios X dos precursores como-móidos individualmente.



**Figura 4.3 - Difratoformas de raios X para os precursores como-móidos:  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  - 24h em atm. inerte/ refinado(a),  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  (b) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (c) 12h em atm. inerte e livre.**

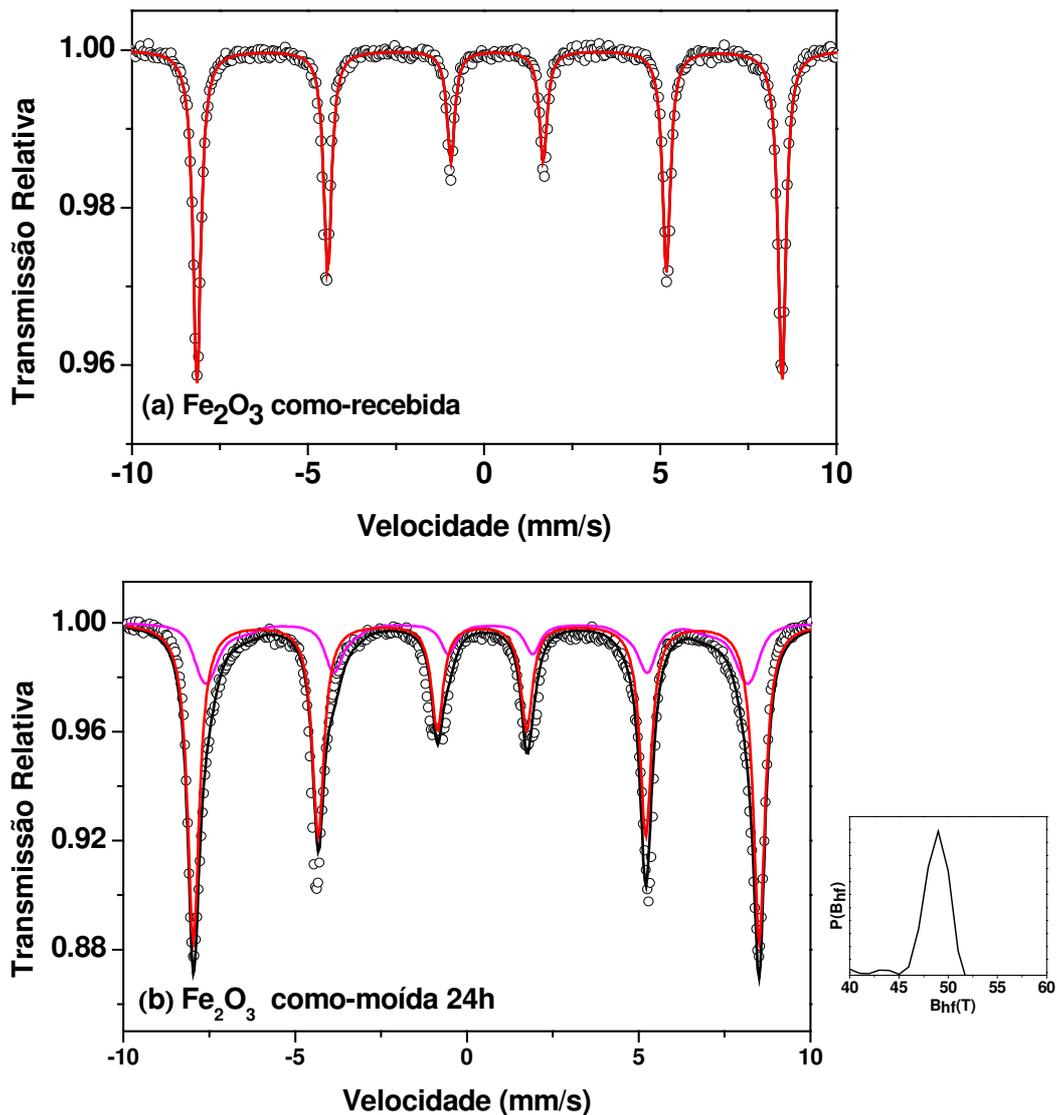
O difratograma da hematita como-moída, (Fig. 4.3(a)), revela picos mais alargados em relação aos verificados para a hematita como-recebida. Este fato está relacionado com a diminuição dos grãos, conforme resultados obtidos pelo refinamento Rietveld. Não se observa a transição para a magnetita, como apontado na literatura [84].

Por outro lado, as análises dos difratogramas dos sesquióxidos de gadolínio e ítrio, submetidos à moagem indicam, para ambos, uma transição parcial da estrutura cristalina cúbica ( $Ia3$ ) para monoclinica ( $C2/m$ ), transição esta mais pronunciada para a gadolínia, independentemente da atmosfera empregada durante a moagem.

Dentro dos limites da técnica de difratometria, pode-se dizer que a atmosfera de moagem não influencia significativamente a transição estrutural que efetivamente tem lugar nos óxidos  $Gd_2O_3$  e  $Y_2O_3$  sob moagem. Este resultado é impar e instiga investigações mais extensivas quanto às transições cristalinas induzidas mecanicamente nos óxidos isolados. Porém, este não é o objetivo deste trabalho.

Objetivando uma análise mais cuidadosa quanto à possibilidade de contaminação com ferro a partir do vaso e esferas, submeteu-se os óxidos como-moídos a medidas de espectroscopia Mössbauer. Os espectros de gadolínia e ítria são constituídos apenas por linhas de fundo (*background*) e, por isso, não são exibidos. Estes resultados revelam, assim, que não há contaminação mensurável dentro do limite da técnica para estes óxidos. Na figura 4.4 são apresentados os resultados para a hematita como-moída.

O espectro deste óxido (como-recebido) é constituído por um único sexteto discreto, com linhas bem definidas, (Figura 4.4(a)), diferentemente, à hematita como-moída. Para esta amostra, o espectro é um sexteto com linhas alargadas ajustado com um sexteto discreto e uma distribuição de campo magnético ( $\text{---}B_{\text{hf}}\text{Dist}$ ).



**Figura 4.4-** Espectros Mössbauer para  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  como-recebida (a) e como-moída por 24 h em atm. Inerte (b). O insert mostra a distribuição do campo magnético hiperfino (b).

A distribuição de campo hiperfino no espectro do óxido como-moído reflete frações de amostra onde defeitos e tensões foram introduzidos, além da presença de partículas muito finas produzidas pela moagem.

A tabela 4.1 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos.

**Tabela 4.1 – Parâmetros hiperfinos para a hematita como-recebida e como-moída por 24h em atm. inerte.**

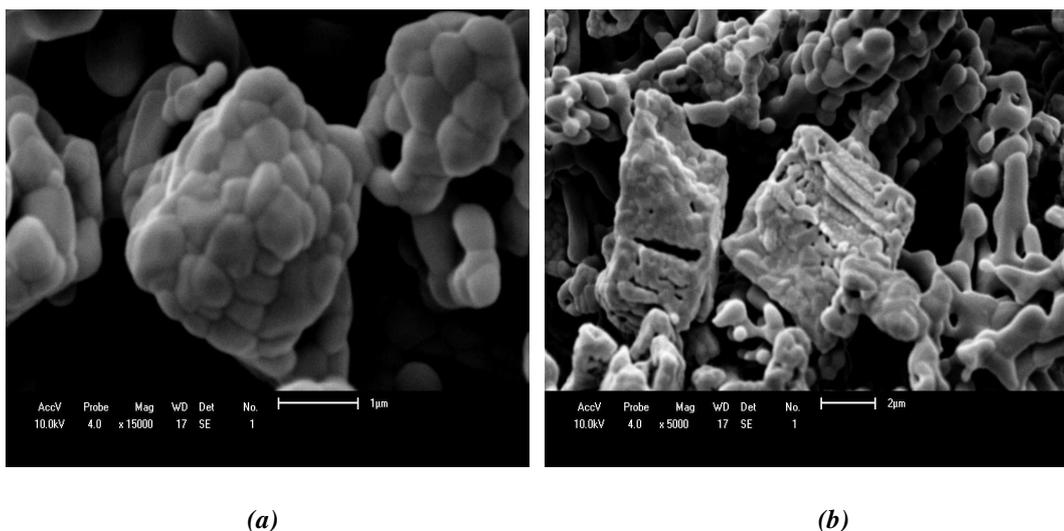
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | Fase/subespectro           | IS<br>(mm/s) | QS<br>(mm/s) | $B_{\text{hf}}$ (T) | $\Gamma$<br>(mm/s) | Área (%) |
|-------------------------|----------------------------|--------------|--------------|---------------------|--------------------|----------|
| Como-recebida           | $\text{Fe}_2\text{O}_3$    | 0,37         | -0,21        | 51,2                | 0,27               | 100,0    |
| Como-moída              | $\text{Fe}_2\text{O}_3$    | 0,35         | -0,40        | 51,0                | 0,41               | 76,4     |
|                         | $B_{\text{hf}}\text{Dist}$ | 0,48         | -0,16        | 48,7*               | 0,30               | 23,6     |

\*Valor médio da distribuição.

Conforme pode-se observar, a hematita como-recebida exhibe parâmetros hiperfinos plenamente compatíveis com aqueles reportados na literatura. E, ainda, não há ferro metálico na amostra, o que equivale a dizer que não há contaminação significativa de ferro oriundo do meio de moagem.

### **4.3 Tratamento Térmico dos Sistemas Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> e Y<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> sem Pré-Moagem**

A figura 4.5 mostra os resultados de microscopia eletrônica de varredura para o sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> submetido ao tratamento de 1.100 °C / 3 h, em atmosfera livre.



---

**Figura 4.5- Micrografias do sistema  $Gd_3Hem_5$  tratado a  $1.100^{\circ}C$  por 3h em atm. livre: 15.000x (a) e 5.000x (b).**

Observa-se que o tratamento térmico promove uma microestrutura mais uniforme, agora com grãos aproximadamente esféricos.

A figura 4.6 mostra os padrões de raios X para ambos os sistemas submetidos à condição de tratamento acima referida.

Os difratogramas mostram a formação de perovskita, isto é, de  $GdFeO_3$  para o sistema  $Gd_3Hem_5$  e de  $YFeO_3$  para o  $Y_3Hem_5$ . Além da perovskita, em ambos os casos podem ser vistos picos relativos a precursores não reagidos.

A tabela 4.2 mostra as frações molares e os parâmetros de rede para cada fase.

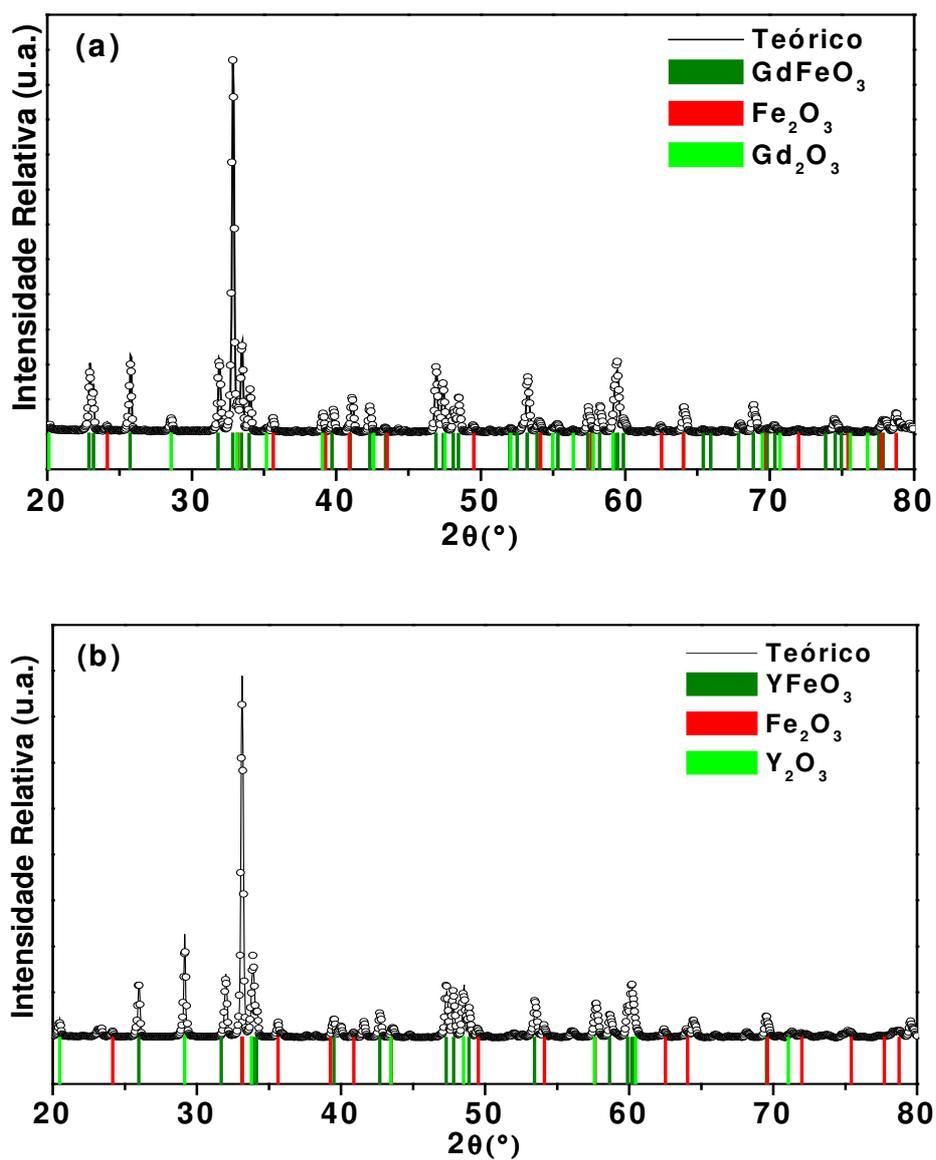


Figura 4.6 – Difratoogramas dos sistemas Gd<sub>3</sub>Hem5 (a) e Y<sub>3</sub>Hem5 (b), tratados a 1.100 °C/3h em atm. livre.

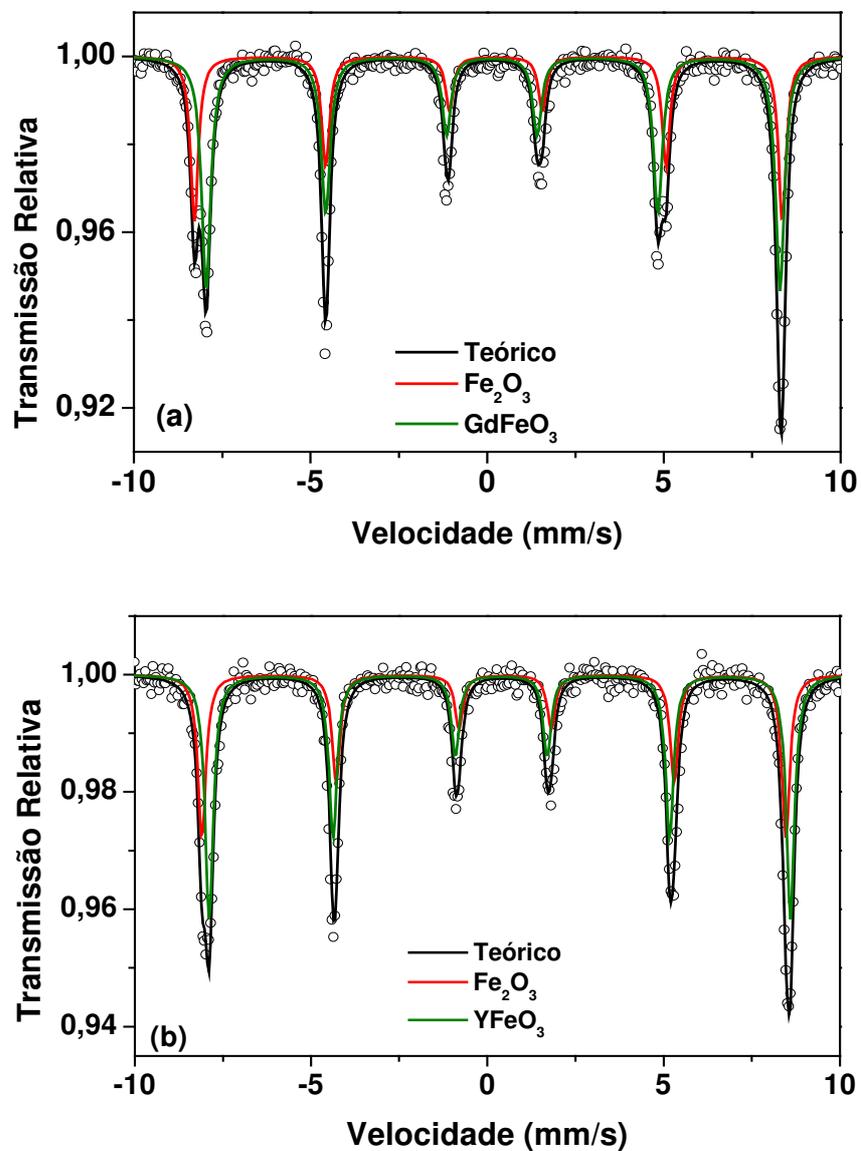
**Tabela 4.2 – Parâmetros refinados para as fases resultantes dos sistemas Gd3Hem5 e Y3Hem5 submetidos ao tratamento térmico de 1.100 °C/3h.**

| Sistema        | Fase                           | Parâmetro de Rede (Å)            | Tamanho de grão (Å) | Fração Molar (%) |
|----------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------|------------------|
| <b>Gd3Hem5</b> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | a=5,0292<br>c=13,7511            | 11.985              | 4,0              |
|                | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | a=10,7966                        | 5.709               | 0,1              |
|                | GdFeO <sub>3</sub>             | a=5,3434<br>b=5,5970<br>c=7,6582 | 30.208              | 95,9             |
| <b>Y3Hem5</b>  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | a=5,0303<br>c=13,7523            | 3.949               | 15,0             |
|                | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | a=10,5953                        | 1.671               | 6,0              |
|                | YFeO <sub>3</sub>              | a=5,3432<br>b=5,5974<br>c=7,6585 | 3.901               | 79,0             |

Pode-se observar da tabela que os parâmetros de rede das fases identificadas estão de acordo com valores previamente reportados na literatura, Apêndice B. Nota-se, por outro lado, acentuada diferença entre os tamanhos de grão das fases precursoras resultantes nos 2 sistemas, sempre menores para o sistema com ítria.

A figura 4.7 apresenta os espectros Mössbauer para ambos os sistemas, Gd3Hem5 (a) e Y3Hem5 (b), submetidos a 1.100 °C/3h em atm. livre.

Os mesmos foram ajustados com 2 componentes magnéticos discretos, como consequência da presença das fases hematita e perovskita, em concordância com os resultados apresentados pela difratometria de raios X. A tabela 4.3 mostra os parâmetros hiperfinos obtidos para ambos os sistemas.



---

*Figura 4.7 - Espectros Mössbauer para os sistemas  $\text{Gd}_3\text{Hem}_5$  (a) e  $\text{Y}_3\text{Hem}_5$  (b), submetidos ao tratamento térmico de  $1.100^\circ\text{C}/3\text{h}$ .*

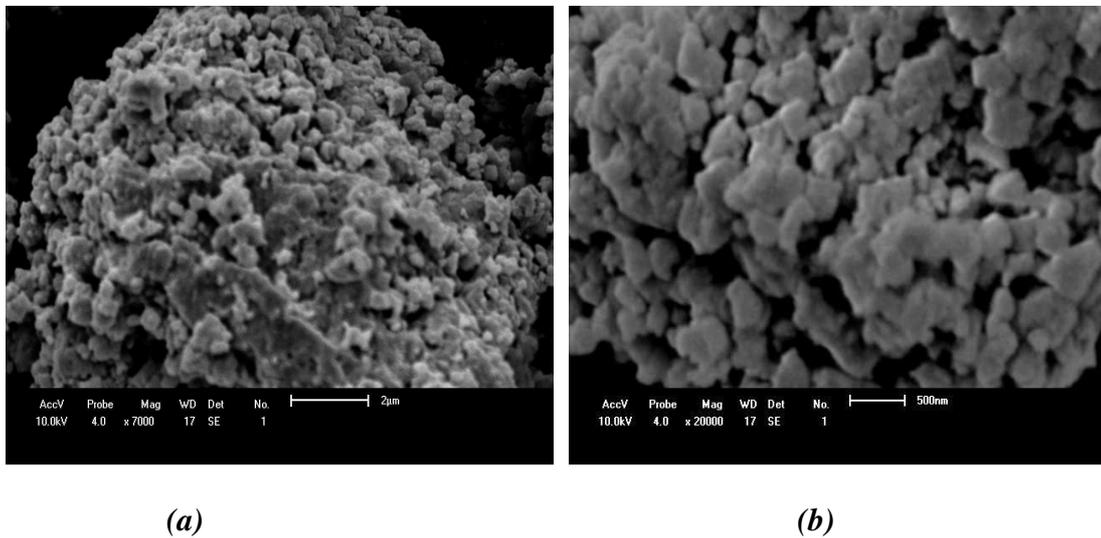
**Tabela 4.3 - Parâmetros hiperfinos para para os sistemas Gd3Hem5 e Y3Hem5 tratados a 1.100 °C/3h.**

| Sistema        | Fase/Subespectro               | IS<br>(mm/s) | QS<br>(mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ<br>(mm/s) | Áreas(%) |
|----------------|--------------------------------|--------------|--------------|---------------------|-------------|----------|
| <b>Gd3Hem5</b> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,36         | -0,18        | 51,6                | 0,28        | 41,0     |
|                | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,36         | 0,02         | 50,3                | 0,28        | 59,0     |
| <b>Y3Hem5</b>  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,32         | -0,19        | 51,3                | 0,28        | 22,0     |
|                | YFeO <sub>3</sub>              | 0,36         | -0,01        | 50,0                | 0,28        | 78,0     |

Os resultados anteriores, de difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer, demonstram para ambos os sistemas investigados que as condições empregadas para o tratamento térmico (1.100 °C/3h) não são suficientes para promover a formação de granadas. Apenas a síntese da perovskita (GdFeO<sub>3</sub> ou YFeO<sub>3</sub>) foi obtida, como resultado da reação da gadolínia ou ítria, agora virtualmente ausentes, com a hematita.

#### 4.4 O Sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> Como-Moído

A figura 4.8 mostra micrografias do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> submetido a 3 h de moagem em atm. inerte.

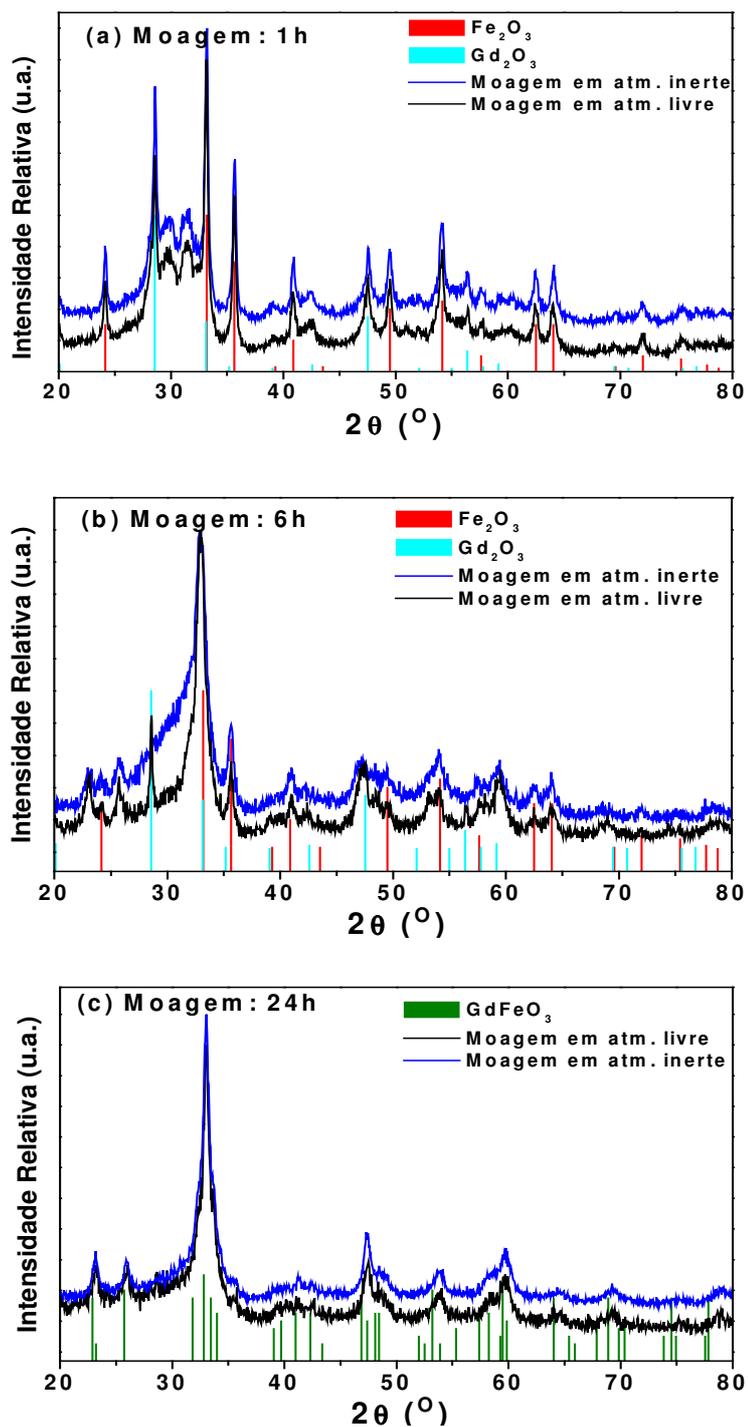


**Figura 4.8 – Micrografias (MEV) do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>, submetido a 3h de moagem em atm. inerte: 7.000x (a) e 20.000x (b).**

Como pode ser observado, a amostra como-moída apresenta uma microestrutura diferenciada em relação aos respectivos precursores, quando moídos isoladamente. Nota-se uma distribuição relativamente uniforme de grãos pequenos. A moagem promove, ao menos em escala micrométrica, uma mistura entre os precursores, facilitando as possíveis reações.

A figura 4.9 mostra os difratogramas para as amostras como-moídas por 1h, 6h e 24 horas em atmosferas inerte e livre.

Verifica-se dos padrões de raios X das amostras como-moídas que o sistema aqui investigado mostra forte dependência com o tempo de moagem.



**Figura 4.9 - Difratogramas de raios X para amostras do sistema  $\text{Gd}_3\text{Hem}_5$  comoído em atm. inerte e livre por 1h (a), 6h (b) e 24h (c).**

Observa-se que para 1h de moagem, em ambas as atmosferas, parte da hematita, assim como a gadolína, permanece cristalizada, apesar do deslocamento da

linha de base surgido no espectro. Pode-se observar, ainda, alguns picos alargados localizados entre  $28,4^{\circ} < 2\theta < 33,2^{\circ}$ . Este resultado pode estar evidenciando a transição cristalina da gadolínia anteriormente verificada (Fig.4.3(b)).

Empregando-se um tempo maior de moagem, (Fig. 4.9(b)), observa-se em ambas as atmosferas os picos anteriormente identificados para a hematita e para a gadolínia em adição a novos picos localizados em  $2\theta \approx 22,9^{\circ}$  e  $25,7^{\circ}$  e que devem pertencerem à perovskita,  $\text{GdFeO}_3$  (Pbnm - Ficha 15-0196 – JCPDS).

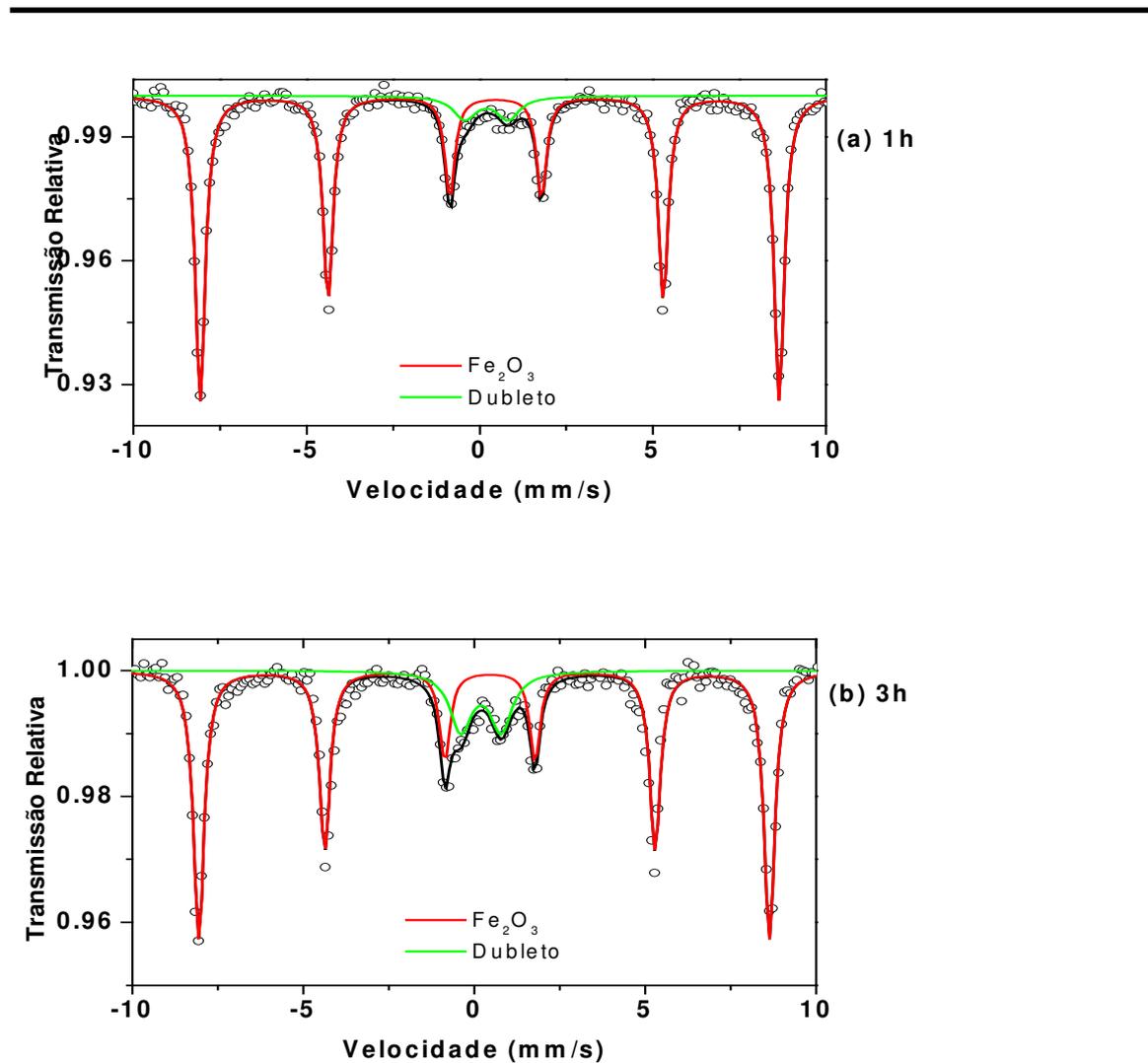
Para a amostra como-moída por 24h (Fig. 4.9(c)), os picos da hematita e da gadolínia não são mais observados. O difratograma mostra apenas picos anteriormente da perovskita. Embora o padrão de raios X para esta amostra sugira a presença única da perovskita, de acordo com a conservação da massa atômica, deve existir outra(s) fase(s) que não está(ao) sendo revelado(s), possivelmente pelo fato de estar(em) nanoestruturada(s) e/ou amorfizada(s).

A figura 4.10 mostra espectros Mössbauer representativos para amostras como-moídas em atmosfera inerte. No apêndice A podem ser vistos os espectros Mössbauer da série completa das amostras como-moídas, inclusive para atmosfera livre. Todos os parâmetros hiperfinos obtidos são apresentados na tabela 4.4.

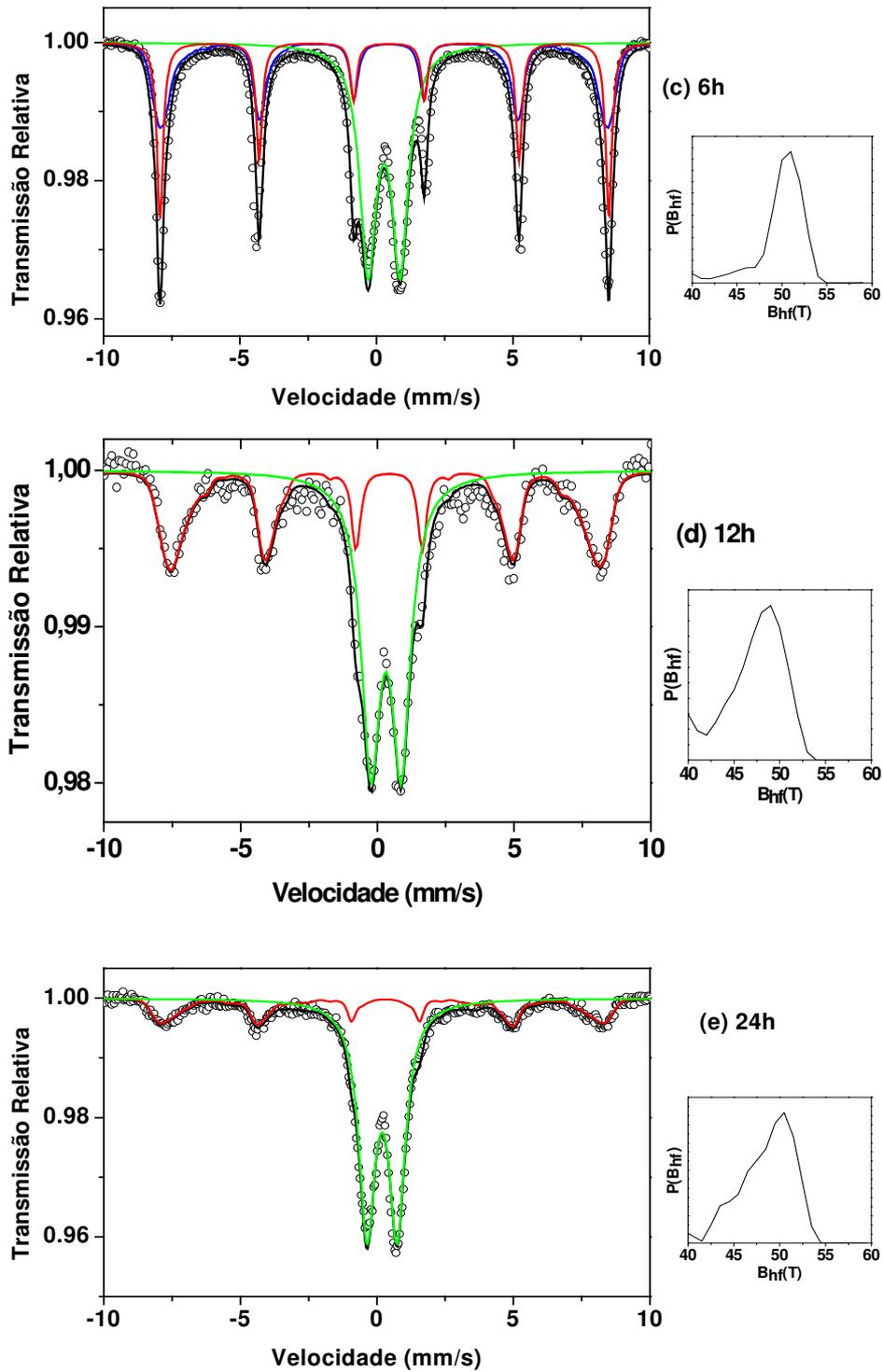
Quando o sistema  $\text{Gd}_3\text{Hem}_5$  é submetido a até 3h de moagem em atm. inerte, o espectro resultante apresenta como principal componente o padrão da hematita, em adição a um dubleto (Figs. 4.10(a) e (b)). Para tempos maiores que 3h, uma distribuição de campo hiperfino foi considerada nos ajustes, em adição ao sexteto discreto da hematita e ao dubleto utilizado anteriormente. Empregando-se intervalos de moagem ainda maiores (i.e., 12h e 24h), os espectros resultantes puderam ser ajustados com, apenas, uma distribuição magnética e um dubleto, cuja área subspectral cresce em função do tempo de moagem, até atingir um valor de saturação.

A figura 4.11 mostra a evolução temporal da área subspectral do dubleto, para ambas as atmosferas de moagem.

**Figura 4.10 - Espectros Mössbauer para as amostras Gd3Hem5 como-móidas em atm. inerte: 1h (a), 3h (b), 6h (c), 12h (d) e 24h (e)**

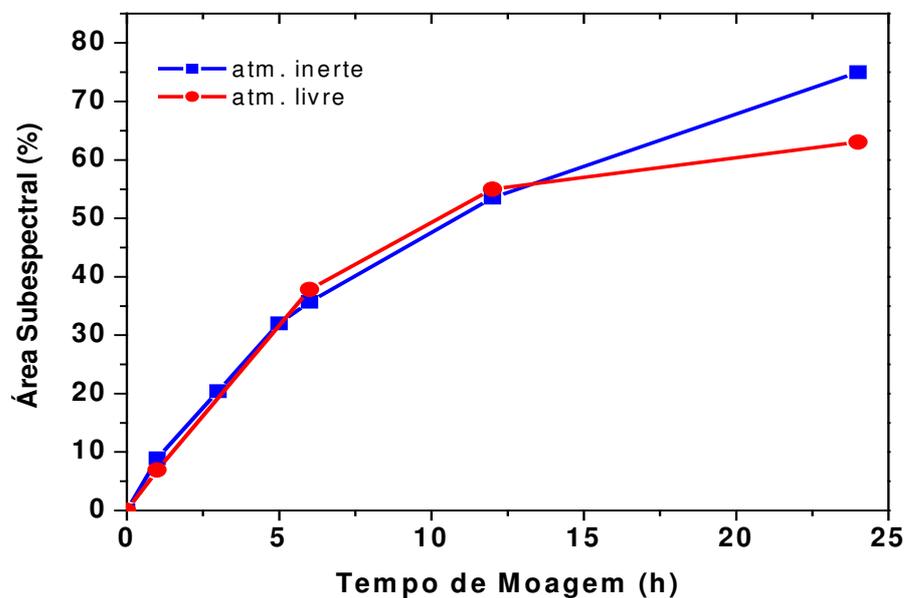


Cont. – Fig. 4.10



Nos dois casos ocorre um crescimento monotônico, tendendo a saturação após 24h, embora num valor maior para as amostras moídas em atmosfera inerte. Isto indica que a presença do ar, mais provavelmente do oxigênio, inibe a fusão mecânica.

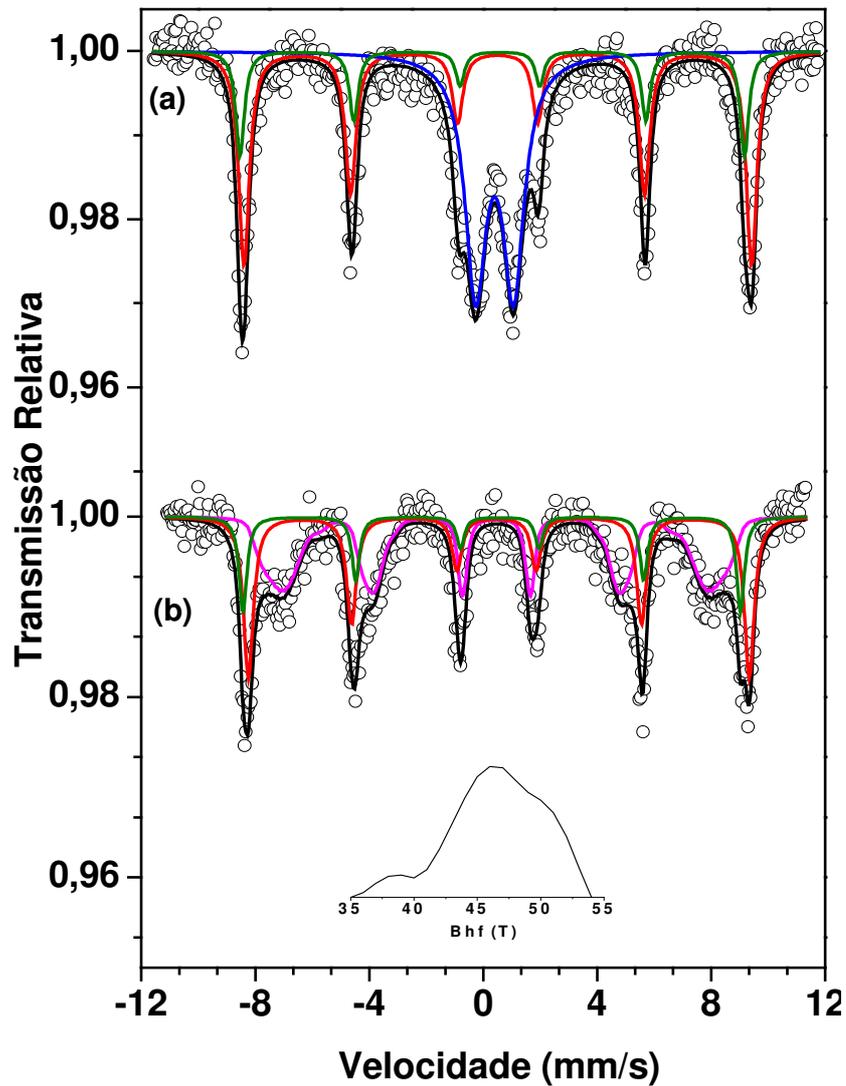
Como os resultados Mössbauer obtidos neste trabalho revelaram que a hematita como-moída não apresenta dubleto, exime-se esta fase de responder por esta contribuição. Atribui-se esse dubleto à presença de fase(s) ou solução(ões) sólida(s), na forma de óxidos mistos paramagnéticos. Além disto, um dubleto pode significar fases magnéticas com dimensões menores que um valor crítico, de modo que o tempo de relaxação do momento magnético é menor que o tempo de medida Mössbauer ( $10^{-8}$ s), o que implica um campo magnético hiperfino efetivo nulo. Em outras palavras, o dubleto pode ser indicativo de partículas superparamagnéticas, estruturadas pela moagem em escala nanométrica.



---

*Figura 4.11 – Área subespectral do dubleto Mössbauer para amostras Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> moídas em atm. livre e inerte.*

Objetivando elucidar a origem do dubleto em questão, procedeu-se a medidas de EM nas temperaturas de 85 K (nitrogênio líquido) e 5 K (hélio líquido), para a amostra como-moída por 12h em atmosfera inerte. Os espectros ajustados, sem imposições de vínculos, estão na figura 4.12. Os parâmetros hiperfinos ajustados foram incluídos na tabela 4.4.



*Figura 4.12 – Espectros Mössbauer obtidos em baixas temperaturas para amostra do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> como-moída por 12h em atm. inerte: (a) 85K e (b) 5K.*

Os espectros obtidos neste intervalo de temperatura foram ajustados com três componentes: dois sextetos discretos respectivos às fases hematita e perovskita, mais um dubleto, no caso do espectro obtido a 85 K; ou uma distribuição para o campo hiperfino, no caso do espectro obtido a 5 K. Os parâmetros hiperfinos, obtidos para a perovskita, em particular, estão de acordo com valores previamente reportados para esta fase, preparada por outros processos de síntese, mas medidos no mesmo intervalo de temperatura [52]. É interessante ressaltar que a área subspectral da componente paramagnética obtida em temperatura ambiente não difere acentuadamente da área subspectral da distribuição do campo hiperfino do espectro obtido a 5 K. Aparentemente, o dubleto verificado a 85 K foi convertido num sexteto de linhas muito alargadas, devido a uma progressiva redução na frequência de flutuação do momento das partículas superparamagnéticas. Contudo, a inatingibilidade do completo desdobramento magnético revela a presença de grãos muito pequenos, cuja temperatura de bloqueio está abaixo de 5 K, ou de partículas magnéticas com estruturas fortemente desordenadas, i.e., amorfos [64]. Pode-se observar que o valor médio do campo hiperfino para a distribuição é comparável ao campo hiperfino previamente determinado para granadas amorfas. Neste caso, este resultado autoriza a hipótese da mecanosíntese da granada de gadolínio.

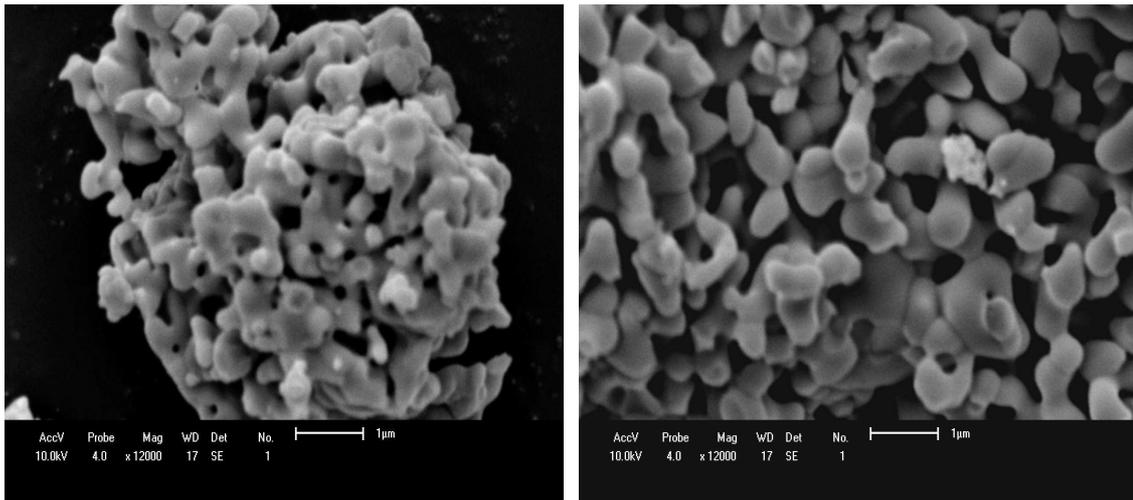
**Tabela 4.4 – Parâmetros hiperfinos para amostras como-móidas em atmosferas inerte e livre.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase/Subespectro               | IS (mm/s)                      | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Área (%)          | Γ (mm/s) |      |
|-----------------|---------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----------|---------------------|-------------------|----------|------|
| <b>1h</b>       | <b>Inerte</b>       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37                           | -0,17     | 51,8                | 91,1              | 0,27     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,21                           | 1,32      | -                   | 8,9               | 0,78     |      |
| <b>3h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37                           | -0,17     | 51,7                | 79,3              | 0,28     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,19                           | 1,18      | -                   | 20,4              | 0,72     |      |
| <b>5h</b>       |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37                           | -0,07     | 47,1 <sup>a</sup>   | 43,9              | 0,28     |      |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37                           | -0,21     | 51,1                | 24,1              | 0,32     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,28                           | 1,05      | -                   | 32,0              | 0,74     |      |
| <b>6h</b>       |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37                           | -0,17     | 41,7 <sup>a</sup>   | 41,7              | 0,27     |      |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,36                           | -0,217    | 51,6                | 22,6              | 0,27     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,28                           | 1,08      | -                   | 35,7              | 0,74     |      |
|                 |                     | <b>T.A.</b>                    | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,35      | -0,17               | 47,4 <sup>a</sup> | 46,5     | 0,30 |
|                 |                     |                                | Dubleto                        | 0,31      | 1,10                | -                 | 53,5     | 0,82 |
| <b>12h</b>      |                     | <b>85K</b>                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,44      | -0,24               | 52,8              | 18,0     | 0,34 |
|                 |                     |                                | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,49      | 0,02                | 53,1              | 38,9     | 0,44 |
|                 | Dubleto             |                                | 0,38                           | 1,27      | -                   | 43,1              | 0,90     |      |
|                 | <b>5K</b>           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,43                           | -0,27     | 54,0                | 18,0              | 0,28     |      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,51                           | 0,10      | 54,3                | 37,6              | 0,33     |      |
|                 |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,44                           | -0,02     | 46,7 <sup>a</sup>   | 44,4              | 0,30     |      |
| <b>24h</b>      | <b>Livre</b>        | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37                           | -0,11     | 48,0 <sup>a</sup>   | 25,0              | 0,30     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,30                           | 1,11      | -                   | 75,0              | 0,72     |      |
| <b>1h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37                           | -0,17     | 51,8                | 91,1              | 0,27     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,21                           | 1,32      | -                   | 8,9               | 0,78     |      |
| <b>6h</b>       |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37                           | -0,09     | 48,9 <sup>a</sup>   | 40,5              | 0,30     |      |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37                           | -0,20     | 51,6                | 21,7              | 0,28     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,29                           | 0,81      | -                   | 37,8              | 0,81     |      |
| <b>24h</b>      |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,36                           | -0,17     | 47,3 <sup>a</sup>   | 37,0              | 0,30     |      |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,29                           | 1,12      | -                   | 63,0              | 0,73     |      |

<sup>a</sup>Valor médio.

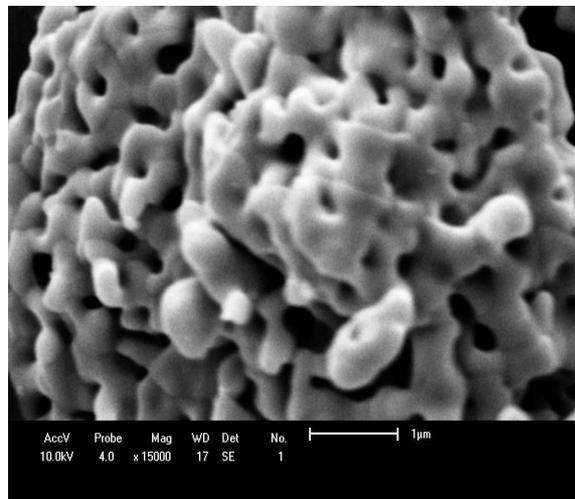
## 4.5 Tratamento Térmico Pós-moagem do Sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>

A figura 4.13 mostra resultados da microscopia eletrônica de varredura para amostras moídas por 3h em atmosfera inerte, tratadas a 1.000 °C/2h (Fig. 4.13(a)) e 1.100 °C/3h (Fig. 4.13(b)), e moída por 6h e tratada na condição mais severa.



(a)

(b)



(c)

**Figura 4.13 – Micrografias (MEV) das amostras moídas por 3h em atm. inerte e tratadas a 1.000 °C /2h – 12.000x (a) e 1.100 °C/3h – 12.000x (b) e da amostra moída por 6h e tratada a 1.100 °C /3h – 15.000x (c).**

Comparando-se as figuras 4.13(a) e 4.13(b), observa-se que a amostra moída por 3h e submetida à condição de tratamento mais severa apresenta uma distribuição mais uniforme em relação ao tamanho das partículas que compõem o agregado.

O tratamento térmico mais severo é mais efetivo na organização da microestrutura da amostra, para este tempo de moagem.

Empregando-se um tempo maior de moagem (i.e. 6h, Fig. 4.13(c)), obtém-se uma microestrutura mais densa do que aquela obtida para amostras moídas por 3h. Isto pode ser atribuído à maior cominuição dos grãos que, desta forma, procedem a uma coalescência mais efetiva, resultando num material menos poroso.

***1.000 °C / 2h***

A figura 4.14 mostra os padrões de raios X refinados para as amostras moídas em atmosfera inerte por 3h (a), 6h (b) e 24h (c), e tratadas a 1.000 °C/2h. Os difratogramas obtidos para outras amostras, submetidas a outros intervalos de tempo ou atmosferas de moagem, são apresentados no Apêndice A.

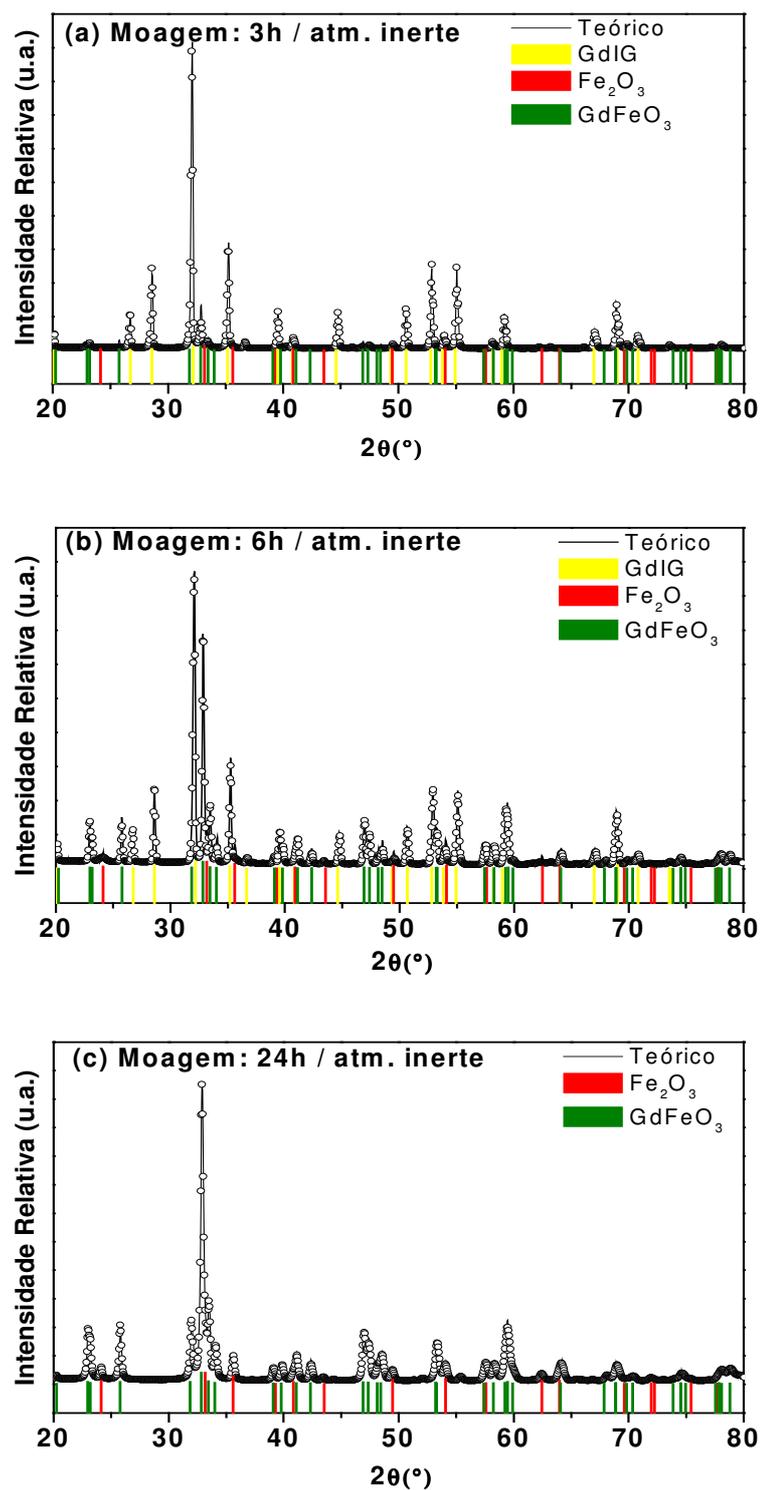


Figura 4.14 –Difratogramas de amostras do sistema  $Gd_3Hem_5$  tratadas a  $1.000^{\circ}C/2h$ , após serem submetidas a 3h (a), 6h (b) e 24h (c) de moagem em atm. inerte.

Pode-se observar que os padrões de raios X, de todas as amostras desta série, independentemente da atmosfera de moagem, apresentam picos bem definidos, característicos de fases bem cristalizadas. Certamente, deve-se isto ao tratamento térmico realizado.

Além disso, o padrão de raios X da amostra moída por 3h em atmosfera inerte (Fig. 4.14(a)) mostra picos inequivocamente identificados como pertencentes à granada  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

Deduz-se, então, que um tratamento térmico de  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  é suficiente para superar a barreira de energia para a síntese desta granada quando se emprega a moagem como uma pré-etapa da reação estado sólido.

Adicionalmente, picos de fases minoritárias, i.e.,  $GdFeO_3$  e  $Fe_2O_3$ , podem também ser identificados. Uma análise cuidadosa nas regiões angulares dos picos mais intensos da gadolínia indica que este precursor está virtualmente ausente, para este tempo de moagem (Obs. Na verdade, para todos os tempos maiores que 20min).

Estendendo-se a moagem até 6h (Fig. 5.14(b)), ainda é possível observar os picos da granada, porém, os picos da hematita e da perovskita estão mais intensos.

Já para a amostra moída por 24h a presença da granada  $GdIG$  não é verificada no padrão de raios X (Fig 4.14(c)). Diversamente, picos relativos a esta fase serão percebidos quando a moagem for conduzida por 24h em atmosfera livre.

A tabela 4.5 mostra os parâmetros de rede e as frações molares para as fases encontradas em todas as amostras e obtidos, como dito no Cap. 3, sem imposições de vínculos estequiométricos.

**Tabela 4.5 - Parâmetros obtidos a partir da análise Rietveld para amostras moídas em atmosferas inerte e livre e tratadas a 1.000 °C/2h.**

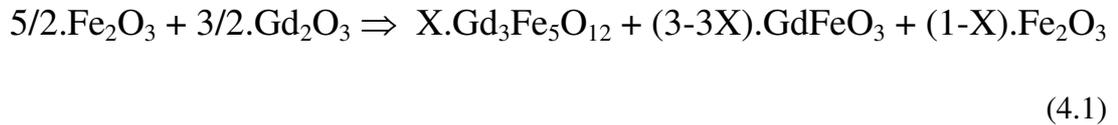
| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase                                            | Parâmetros de Rede (Å)           | Tamanho de Cristalito (Å) | Fração Molar (%) |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|
| <b>20min.</b>   |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0370<br>c=13,758             | 2.054                     | 36,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3525<br>b=5,6080<br>c=7,6727 | 10.365                    | 63,0             |
|                 |                     | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=10,8020                        | 12.550                    | 1,0              |
| <b>1h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0380<br>c=13,7520            | 1.480                     | 22,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3520<br>b=5,6080<br>c=7,6730 | 10.574                    | 37,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4780                        | 21.736                    | 41,0             |
| <b>3h</b>       | <b>Inerte</b>       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0370<br>c=13,7530            | 532                       | 11,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3520<br>b=5,6080<br>c=7,6740 | 12.343                    | 30,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4800                        | 4.503                     | 59,0             |
| <b>5h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0360<br>c=13,7440            | 1.065                     | 23,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3520<br>b=5,6080<br>c=7,6740 | 1.311                     | 26,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4800                        | 1.245                     | 51,0             |
| <b>6h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0360<br>c=13,7400            | 1.526                     | 30,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3510<br>b=5,6020<br>c=7,6690 | 10.504                    | 49,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4720                        | 1.991                     | 21,0             |
| <b>24h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0425<br>c=13,7570            | 1.409                     | 36,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3514<br>b=5,5987<br>c=7,6729 | 10.454                    | 64,0             |

|            |              |                                                 |                                  |        |      |
|------------|--------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------|------|
| <b>1h</b>  |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0375<br>c=13,7525            | 1.587  | 35,0 |
|            |              | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3523<br>b=5,6067<br>c=7,6728 | 10.382 | 64,0 |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4673                        | 2.174  | 1,0  |
| <b>6h</b>  | <b>Livre</b> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0390<br>c=13,7550            | 1.586  | 10,0 |
|            |              | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3480<br>b=5,6120<br>c=7,6670 | 10.382 | 10,0 |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4770                        | 2.173  | 80,0 |
| <b>24h</b> |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0425<br>c=13,7570            | 1.409  | 34,0 |
|            |              | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3514<br>b=5,5987<br>c=7,6729 | 10.454 | 48,0 |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4780                        | 2.173  | 18,0 |

Procedendo-se a uma comparação entre os parâmetros de rede das fases aqui encontradas com os valores divulgados na literatura (ver Apêndice C) observa-se concordância bastante satisfatória.

Observa-se que o tempo ou a atmosfera da moagem influenciam significativamente nas quantidades relativas de cada fase resultantes na amostra. De maneira geral, a quantidade da granada primeiro aumenta e depois diminui com o tempo de moagem. Os resultados do refinamento também comprovam que a gadolínia está virtualmente ausente para todas as amostras investigadas, exceto para a amostra moída por 20min, ou seja, a granada, a hematita e a perovskita são as únicas fases que restam após o tratamento térmico.

Com base nisto, é plausível que a reação promovida por moagem + tratamento térmico seja representada pela seguinte relação estequiométrica:



sendo que  $X/(4-3X)$  é a fração molar da granada, FGRA, com  $1 \leq X \leq 0$ .

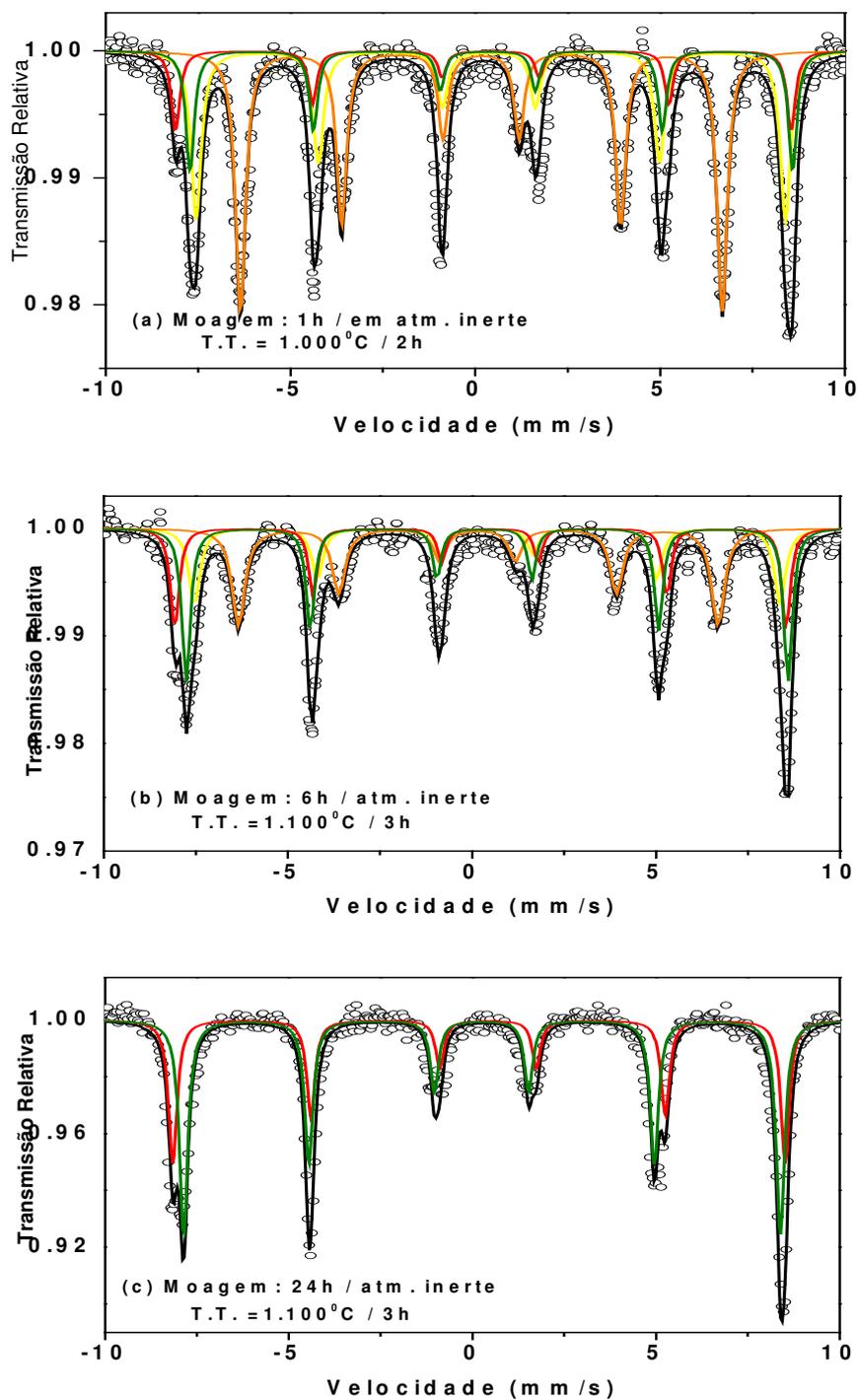
As frações molares de outras fases são:

$$(\text{FPER}) = \text{fração molar da perovskita} = (3-3X)/(4-3X);$$

$$(\text{FHEM}) = \text{fração molar da hematita} = (1-X)/(4-3X).$$

A figura 4.15 mostra espectros Mössbauer, obtidos em temperatura ambiente, de algumas amostras moídas em atmosfera inerte e tratadas a  $1.000^\circ\text{C}/2\text{h}$ .

A equação 4.1 foi utilizada como vínculo entre as áreas subspectrais Mössbauer. Esta imposição permite ajustes mais realistas de espectros que superpõem os padrões da hematita e da perovskita ( $\text{GdFeO}_3$ ), quando associadas à granada GdIG. Os parâmetros hiperfinos da hematita e perovskita são muito próximos e, por isso, a resolução das componentes subspectrais em frações precisas é bastante difícil de outra forma. Assumiu-se, também, como hipótese de trabalho, que o fator  $f$  é o mesmo para todos os sítios de todas as fases.



*Figura 4.15 – Espectros Mössbauer, obtidos em temperatura ambiente, de amostras do sistema  $Gd_3Fe_5O_{12}$  tratadas a  $1.000^\circ C/2h$ , previamente submetidas à moagem em atm. inerte por 1h (a), 6h (b) e 24h (c).*

$Gd_3Fe_5O_{12}$  : ( — ) Sítio 16a; ( — ) Sítio 24d; ( — )  $Fe_2O_3$  ( — )  $GdFeO_3$ .

Assim, as áreas subspectrais de cada fase foram vinculadas às populações dos diferentes sítios, cada qual com uma só largura de linha ( $\Gamma$ ), maiores que 0.273mm/s (limite intrínseco ao procedimento experimental encontrado por meio da calibração do  $\alpha$ -Fe).

Em consistência com as aproximações apontadas, o ajuste do espectro Mössbauer da amostra moída por 1h em atmosfera inerte, (Fig. 4.15(a)), por exemplo utilizou 4 componentes magnéticas, dois relativos à granada GdIG, um para a hematita e um para a perovskita (Obs. idem para 6h, Fig. 4.15(b)). As áreas subspectrais da granada foram vinculadas às populações entre os sítios (16a e 24d), i.e., 2:3, sendo estas vinculadas as áreas da perovskita e da hematita de acordo com a equação estequiométrica 4.1. Por outro lado, para a amostra moída por 24h, (Fig. 4.15(c)), apenas as componentes magnéticas respectivas à perovskita e à hematita foram consideradas, em conformidade com a difratometria de raios X.

Os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos são listados na tabela 4.6.

Pode-se observar que os valores obtidos para o desdobramento quadrupolar, para ambos os sítios da granada são muito próximos de zero. Este resultado vem confirmar a hipótese *ad hoc* admitida no capítulo 3, ou seja, que os íons férricos dos sítios de coordenação octaedral e tetraedral estão numa simetria que pode ser tomada como cúbica. Dito de outra forma, revelou-se lícito considerar os poliedros formados pelos oxigênios como regulares.

**Tabela 4.6- Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras moídas em atm. inerte e livre e tratadas a 1.000 °C/2h.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase/Sítio                     | IS (mm/s) | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|-----------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------|----------|----------|
| <b>20min.</b>   |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,25     | 51,4                | 0,28     | 40,0     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,37      | 0,06      | 50,6                | 0,28     | 60,0     |
| <b>1h</b>       |                     | 16a                            | 0,39      | 0,04      | 49,4                | 0,34     | 28,6     |
|                 |                     | GdIG                           |           |           |                     |          |          |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,00      | 40,4                | 0,33     | 42,9     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,31      | -0,21     | 51,6                | 0,28     | 11,4     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,38      | 0,10      | 50,5                | 0,28     | 17,1     |
| <b>3h</b>       |                     | 16a                            | 0,38      | 0,05      | 49,8                | 0,34     | 35,2     |
|                 |                     | GdIG                           |           |           |                     |          |          |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,00      | 40,9                | 0,39     | 52,8     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,29      | -0,18     | 51,8                | 0,28     | 4,7      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,38      | 0,02      | 51,4                | 0,28     | 7,3      |
| <b>5h</b>       | <b>Inerte</b>       | 16a                            | 0,39      | 0,04      | 49,4                | 0,45     | 29,0     |
|                 |                     | GdIG                           |           |           |                     |          |          |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,09      | 40,4                | 0,45     | 43,5     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,16     | 51,4                | 0,28     | 11,9     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,35      | 0,09      | 50,5                | 0,28     | 15,6     |
| <b>6h</b>       |                     | 16a                            | 0,40      | 0,00      | 49,3                | 0,36     | 19,7     |
|                 |                     | GdIG                           |           |           |                     |          |          |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,01      | 40,4                | 0,43     | 29,6     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35      | -0,25     | 51,4                | 0,28     | 20,3     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,37      | 0,07      | 50,6                | 0,28     | 30,4     |
| <b>24h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,41      | -0,25     | 51,6                | 0,28     | 40,0     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,36      | 0,01      | 50,3                | 0,28     | 60,0     |

|            |              |                                |      |       |      |      |      |
|------------|--------------|--------------------------------|------|-------|------|------|------|
| <b>1h</b>  |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,36 | -0,18 | 51,7 | 0,28 | 40,0 |
|            |              | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,36 | 0,01  | 50,4 | 0,28 | 60,0 |
| <b>6h</b>  | <b>Livre</b> | 16a                            | 0,39 | 0,06  | 49,8 | 0,35 | 40,0 |
|            |              | GdIG<br>24d                    | 0,16 | 0,01  | 40,6 | 0,44 | 60,0 |
| <b>24h</b> | <b>Livre</b> | 16a                            | 0,37 | 0,07  | 49,2 | 0,34 | 18,3 |
|            |              | GdIG<br>24d                    | 0,15 | 0,02  | 40,3 | 0,42 | 27,5 |
|            |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,35 | -0,27 | 51,3 | 0,27 | 21,7 |
|            |              | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,38 | 0,06  | 50,6 | 0,27 | 32,5 |

***1.100 °C / 3h***

Na figura 4.16 estão dois difratogramas representativos de amostras moídas em atmosferas inerte e livre, posteriormente tratadas a 1.100 °C/3h.

Os resultados mostram que, para esta condição de tratamento térmico, a granada bem cristalizada é a fase majoritária, independentemente do tempo ou da atmosfera de moagem. Os parâmetros de rede, os tamanhos de cristalito e as frações molares, fornecidos pelo refinamento Rietveld são apresentados na tabela 4.7.

Nota-se que os parâmetros de rede de todas as fases são aproximadamente constantes, i.e., relativamente independentes do tempo ou da atmosfera empregada na moagem.

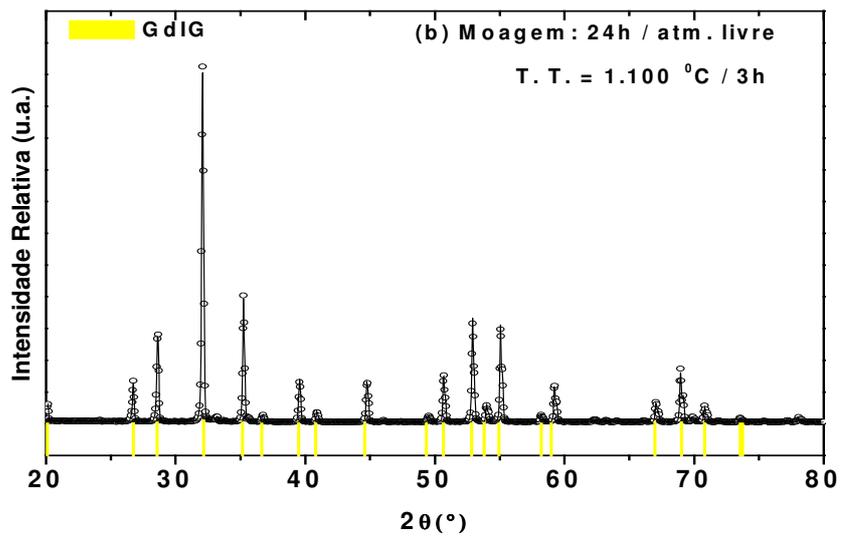
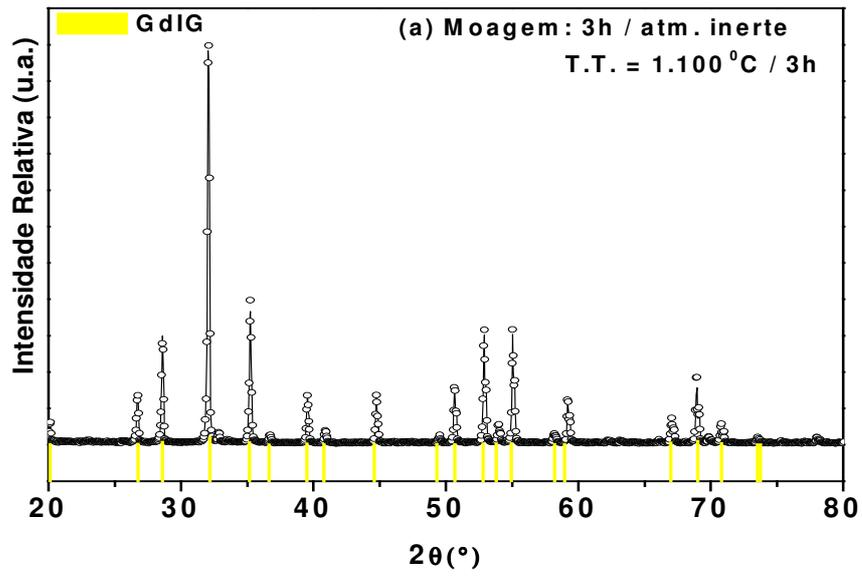


Figura 4.16 – Difractogramas de amostras do sistema  $Gd_3Hem_5$  moídas em atm. inerte por 3h (a) e em atmosfera livre por 24h (b) e, depois, tratadas a  $1.100^{\circ}C/3h$ .

*Tabela 4.7 – Parâmetros refináveis Rietveld para amostras moídas em atm. inerte e livre, tratadas a 1.100 °C/3h.*

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase/Subespectros                               | Parâmetros de Rede (Å)           | Tamanho de Cristalito (Å) | Fração Molar (%) |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|
| 20min.          |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0340<br>c=13,7302            | 1.537                     | 10,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3527<br>b=5,6083<br>c=7,6721 | 10.985                    | 60,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4780                        | 3.905                     | 30,0             |
| 3h              |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3530<br>b=5,5993<br>c=7,6745 | 1.514                     | 6,0              |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4815                        | 4.263                     | 94,0             |
| 6h              | Inerte              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0323<br>c=13,7409            | 1.900                     | 14,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3466<br>b=5,4732<br>c=7,7390 | 1.750                     | 8,0              |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4610                        | 3.925                     | 78,0             |
| 24h             |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0037<br>c=13,7500            | 1.623                     | 22,0             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3547<br>b=5,6030<br>c=7,6719 | 1.535                     | 14,0             |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4770                        | 3.443                     | 64,0             |

|            |              |                                                 |                                  |        |      |
|------------|--------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|--------|------|
|            |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | -                                | -      | 0,0  |
| <b>1h</b>  |              | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3610<br>b=5,5898<br>c=7,6766 | 10.354 | 2,7  |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4779                        | 2.942  | 97,3 |
|            |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0388<br>c=13,7448            | 1.012  | 12,0 |
| <b>6h</b>  | <b>Livre</b> | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3610<br>b=5,5890<br>c=7,6760 | 10.355 | 4,7  |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4735                        | 2.041  | 83,3 |
|            |              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0390<br>c=13,7510            | 1.012  | 18,0 |
| <b>24h</b> |              | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3610<br>b=5,5890<br>c=7,6766 | 10.355 | 1,0  |
|            |              | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4779                        | 2.794  | 81,0 |

Mais uma vez, procedendo-se a uma comparação entre os valores aqui obtidos para os parâmetros de rede das fases, verifica-se plena concordância com aqueles reportados previamente (Apêndice C).

Outro aspecto importante, e que já foi verificado para o tratamento menos severo, é que a quantidade de granada depois de aumentar pode diminuir para os maiores tempos de moagem.

Ainda como um resultado geral, observa-se que a moagem dos precursores sob atmosfera livre resulta a granada GdIG com tamanhos menores de cristalitos quando comparados aos tamanhos dos cristalitos da granada obtida sob moagem em atmosfera inerte. Isto pode ser atribuído a maior eficiência no refinamento dos precursores durante a moagem em atmosfera livre.

A figura 4.17 mostra dois espectros Mössbauer obtidos para as amostras moídas por 3h (a) e 24h (b). O procedimento de ajuste destes espectros seguiu aquele anteriormente utilizado.

Pode-se ver na Figura 4.17(a) que o espectro Mössbauer da amostra moída por 3h foi ajustado com 2 componentes magnéticas, com áreas vinculadas de acordo com as populações dos sítios cristalográficos 16a e 24d.

Para a amostra moída por 24h (Fig.4.17(b)), observa-se que o ajuste requereu mais duas componentes magnéticas em adição aos sextetos relativos à granada e que, de acordo com os parâmetros hiperfinos apresentados na tabela 4.8, estão associados à hematita e à perovskita.

A tabela 4.8 mostra os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos para todas as amostras desta série.

Novamente, além de consistentes, verifica-se que os parâmetros hiperfinos de cada fase não mostram variação significativa em função das condições de moagem. No entanto, a quantidade de GdIG é uma variável evidente, dependente das condições de moagem. Mesmo assim, em consistência qualitativa com os resultados obtidos por meio da difratometria de raios X, os espectros Mössbauer mostram que, para a condição de tratamento térmico mais severo, a granada GdIG é a fase majoritária, para qualquer tempo de moagem empregado, e em ambas as atmosferas.

A figura 4.18 mostra as áreas subspectrais da granada GdIG, como função do tempo de moagem, para as duas atmosferas e duas condições de tratamento térmico empregados.

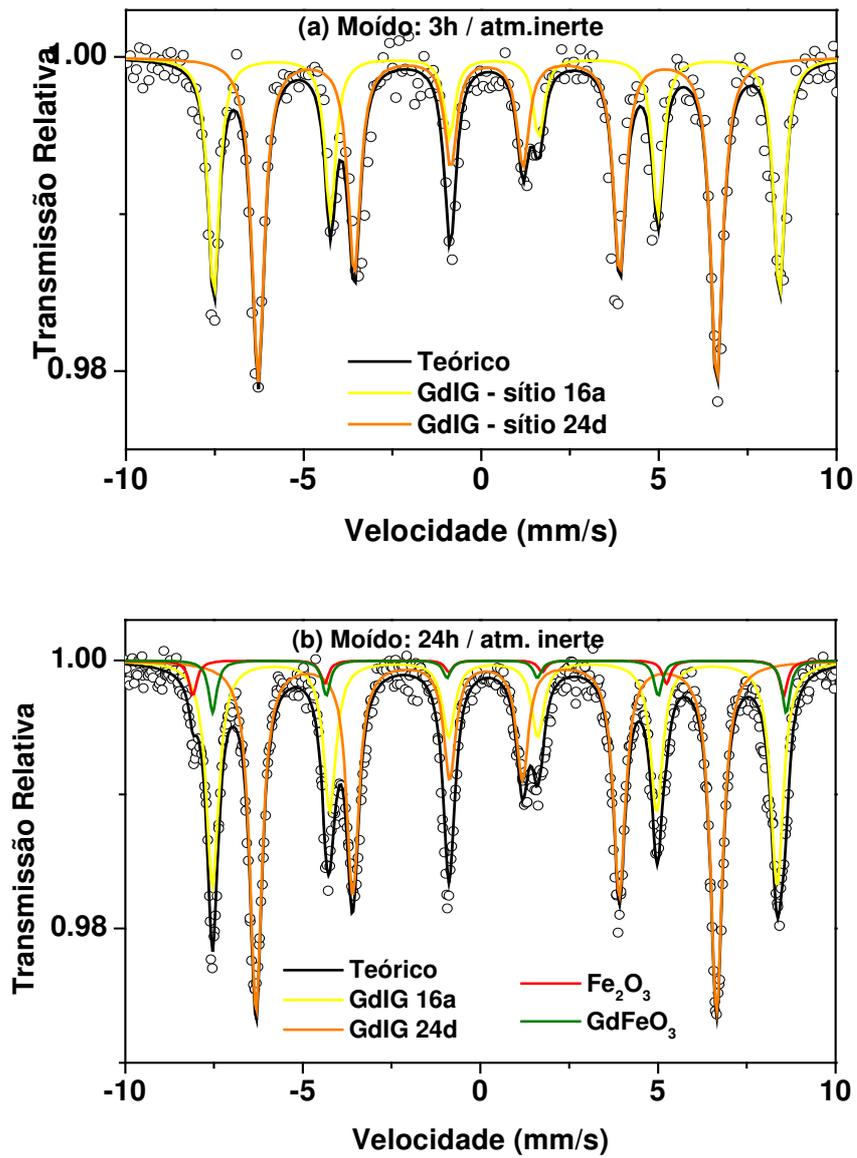


Figura 4.17- Espectros Mössbauer para amostras moídas por 3h (a) e 6h (b) em atm. inerte e tratadas a  $1.100^\circ\text{C}/3\text{h}$ .

**Tabela 4.8 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras moídas e tratadas a 1.100 °C/3h.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase/ Subespectro              | IS (mm/s) | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|-----------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------|----------|----------|
| <b>20min</b>    |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,09      | 49,4                | 0,30     | 25,4     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,0       | 40,3                | 0,32     | 38,0     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,22     | 51,3                | 0,28     | 14,6     |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,36      | 0,08      | 50,7                | 0,28     | 22,0     |
| <b>1h</b>       |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,09      | 49,5                | 0,34     | 40,0     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,0       | 40,3                | 0,33     | 60,0     |
| <b>3h</b>       |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,06      | 49,3                | 0,38     | 40,0     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,01      | 40,0                | 0,41     | 60,0     |
| <b>5h</b>       |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,05      | 49,4                | 0,37     | 40,0     |
|                 |                     | 24d                            | 0,15      | 0,01      | 40,3                | 0,42     | 60,0     |
| <b>6h</b>       | <b>Inerte</b>       | GdIG 16a                       | 0,40      | 0,03      | 49,5                | 0,40     | 36,3     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,03      | 40,4                | 0,45     | 54,4     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,18     | 51,9                | 0,28     | 3,7      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,35      | 0,14      | 50,5                | 0,28     | 5,6      |
| <b>12h</b>      |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,03      | 49,3                | 0,36     | 39,0     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,01      | 40,3                | 0,42     | 58,5     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,27      | -0,18     | 51,1                | 0,28     | 1,0      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,35      | 0,14      | 50,7                | 0,28     | 1,5      |
| <b>24h</b>      |                     | GdIG 16a                       | 0,39      | 0,04      | 49,4                | 0,34     | 33,8     |
|                 |                     | 24d                            | 0,18      | 0,00      | 40,5                | 0,45     | 50,7     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,26     | 51,8                | 0,28     | 6,2      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,35      | 0,14      | 51,5                | 0,28     | 9,3      |
| <b>1h</b>       |                     | GdIG 16a                       | 0,39      | 0,07      | 49,4                | 0,31     | 40,0     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,00      | 40,3                | 0,30     | 60,0     |
| <b>6h</b>       |                     | GdIG 16a                       | 0,39      | 0,04      | 49,8                | 0,35     | 37,2     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,00      | 40,8                | 0,37     | 55,8     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,24      | -0,26     | 51,5                | 0,28     | 2,9      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,41      | 0,18      | 50,0                | 0,28     | 4,1      |
| <b>24h</b>      |                     | GdIG 16a                       | 0,38      | 0,04      | 49,3                | 0,43     | 36,5     |
|                 |                     | 24d                            | 0,16      | 0,00      | 40,2                | 0,42     | 54,3     |
|                 |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,33      | -0,20     | 51,6                | 0,28     | 3,7      |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,44      | 0,21      | 50,1                | 0,28     | 5,5      |

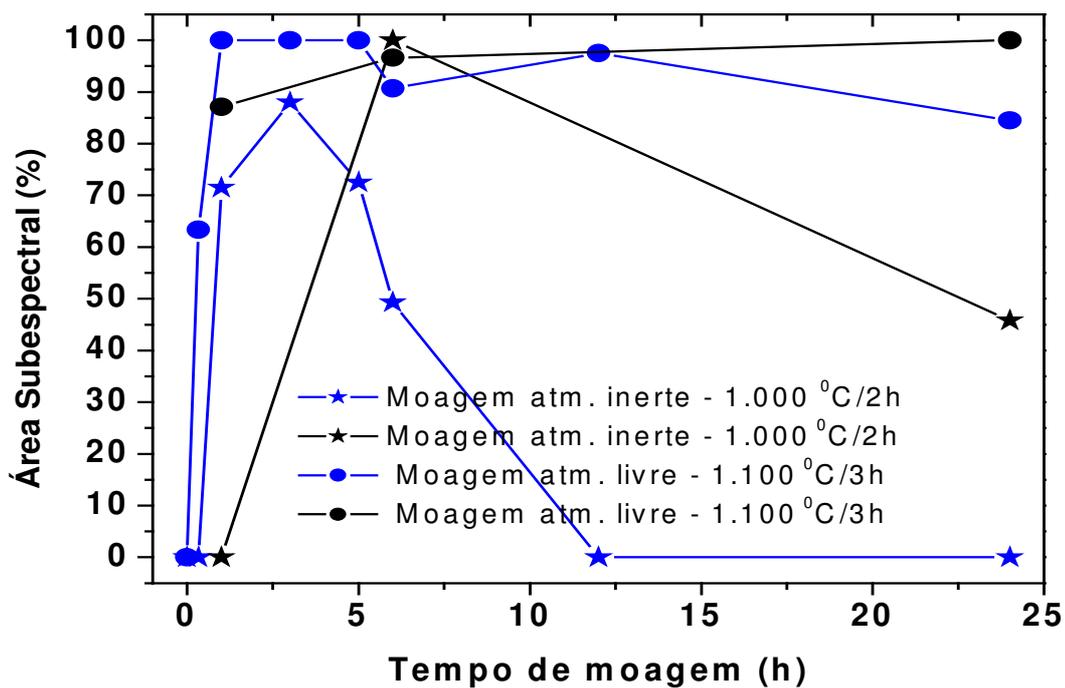
As curvas obtidas para as amostras tratadas a  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$  revelam um comportamento similar: a quantidade de granada reagida após o tratamento térmico aumenta rapidamente com as primeiras horas de moagem, para, depois reduzir-se. Dito de outra forma, existe um tempo ótimo de moagem,  $\cong 3\text{h}$  para atmosfera inerte e  $\cong 6\text{h}$  para a atmosfera livre, para o qual maximiza-se a formação de granada.

Considerando que, como revelado pelas amostras como-moídas, a formação de perovskita ocorre para tempos de moagem  $\geq 6\text{h}$  pode-se estabelecer uma correlação inversa entre a quantidade de perovskita existente nas amostras como-moídas e a quantidade de granada GdIG que resulta em tratamento térmico de  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ .

Assim, este conjunto de resultados sugere fortemente que a fase perovskita ( $\text{GdFeO}_3$ ) presente nas amostras como-moída, ver Fig. 4.9, não propriamente incentiva a síntese da granada. Saliente-se que a fase perovskita é freqüentemente apontada como fase transiente na formação da granada, quando esta é sintetizada por reações de estado sólido ordinárias, ou seja, sem moagem prévia. Aqui, no entanto, as evidências apontam justamente o contrário.

As diferenças respectivas às quantidades de granada resultantes das diferentes atmosferas de moagem podem, igualmente, ser justificadas nas quantidades de perovskita sintetizadas na moagem. Relembre-se que reagiu mais perovskita em atmosfera inerte (ver Apêndice A).

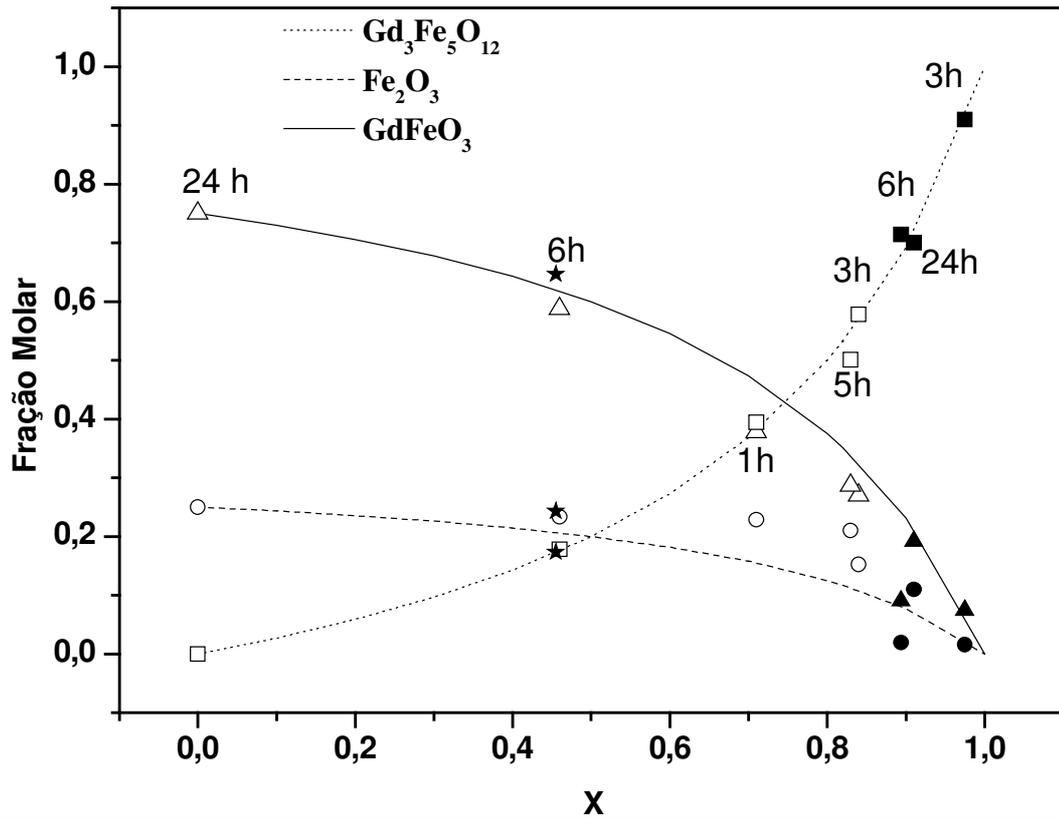
Se por si só este comportamento é inesperado, mas é verdadeiramente surpreendente que a formação da GdIG seja suprimida para tempos de moagem  $> 6\text{h}$  em atmosfera inerte.



*Figura 4.18 – Áreas subespectrais Mössbauer (Sítio 16a e 24d) da granada GdIG em função do tempo de moagem, para as diferentes atmosferas de moagem e de condições de tratamento térmico.*

A figura 4.19 mostra a fração molar teórica de cada fase, (linhas), em função de X (conforme definido abaixo da Eq. 4.1), e os valores experimentais destas frações (símbolos) obtidos por refinamento Rietveld.

Pode-se ver que as frações molares obtidas do refinamento reproduzem bastante bem os respectivos valores teóricos, os quais determinaram as frações Mössbauer.



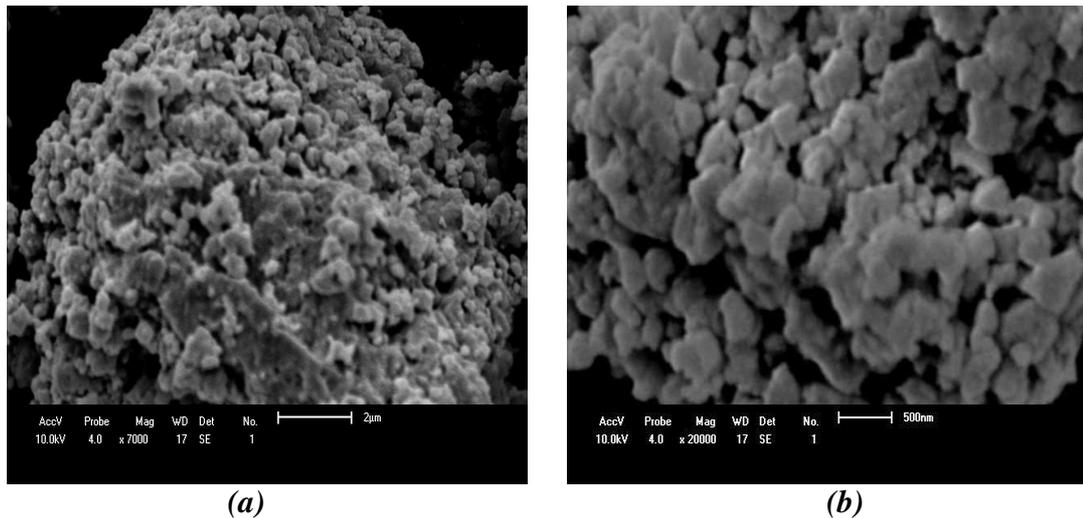
**Figura 4.19- Frações molares das fases presentes nas amostras tratadas do sistema Gd<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> em função de X: símbolos abertos amostras tratadas a 1.000 °C/2h, símbolos fechados tratamento a 1.100 °C/3h.**

○ hematita; △ perovskita; □ granadas; \*frações molares experimentais obtidos dos espectros Mössbauer para a amostra como -moída por 12h, medida a 5K.

Além disso, considerando a distribuição magnética do espectro Mössbauer obtido a 5K da amostra como-moída por 12h, como pertencente à fase da granada, as frações molares experimentais (X=0,45) da hematita e perovskita, além da granada, implica que estão em acordo com os valores teóricos como fornecidos pela Eq. 4.1.

## 4.6 O Sistema Y3Hem5 Como-Moído

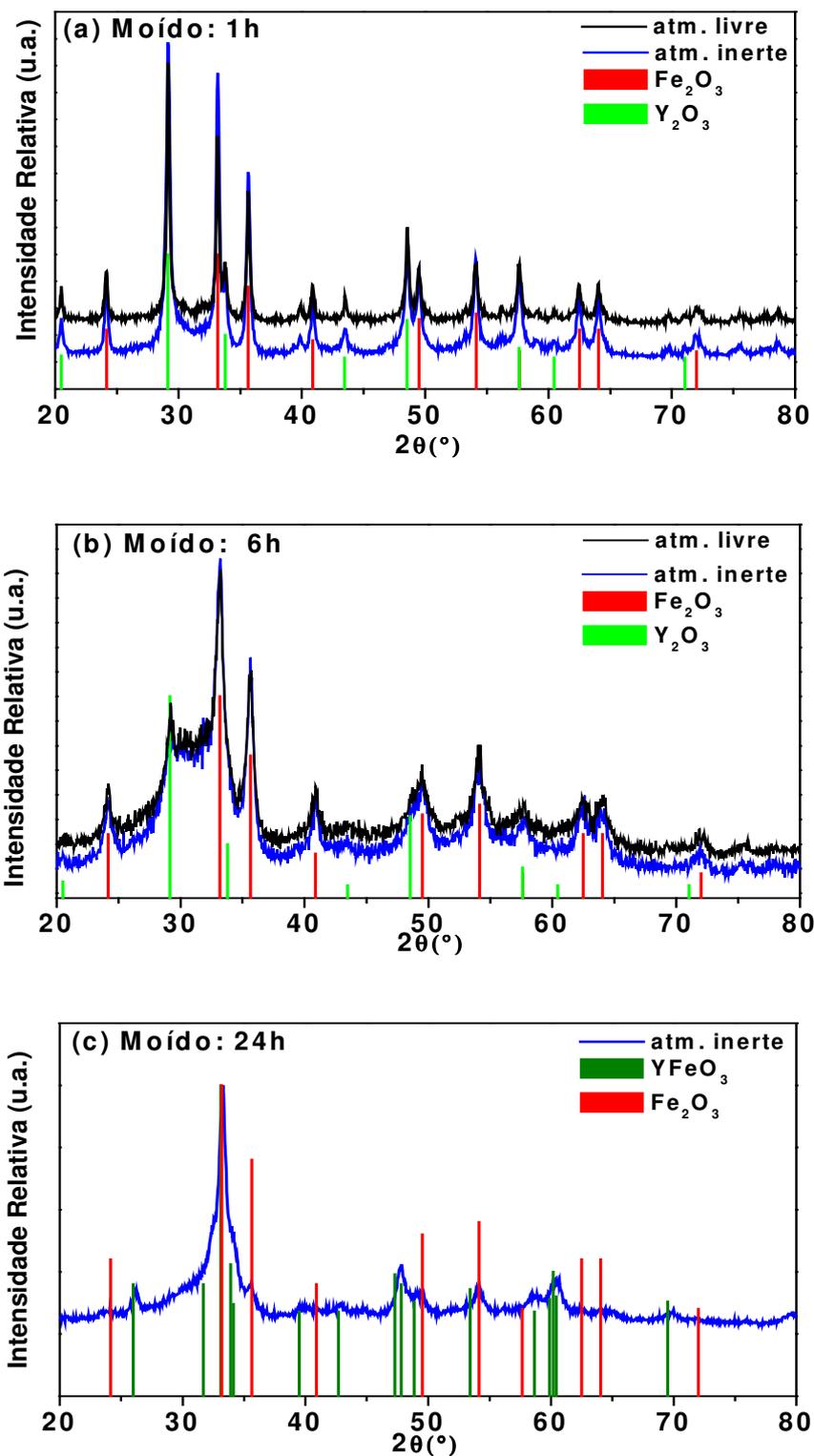
A figura 4.20 mostra alguns resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura para a amostra deste sistema, como-moída por 3h em atmosfera inerte.



**Figura 4.20 – Micrografias (MEV) para a amostra do sistema Y3Hem5, moída por 3h em atm. inerte: 7.000x (a) e 20.000x (b).**

Observa-se que a amostra como-moída apresenta uma microestrutura diferenciada em relação aos respectivos precursores, quando moídos isoladamente. Nota-se uma distribuição relativamente uniforme de pequenos grãos, com tamanhos médios de 500nm.

Os efeitos da moagem em função do tempo podem ser observados por meio dos difratogramas das amostras como-moídas por 1h, 6h e 24h, expostos na figura 4.21.



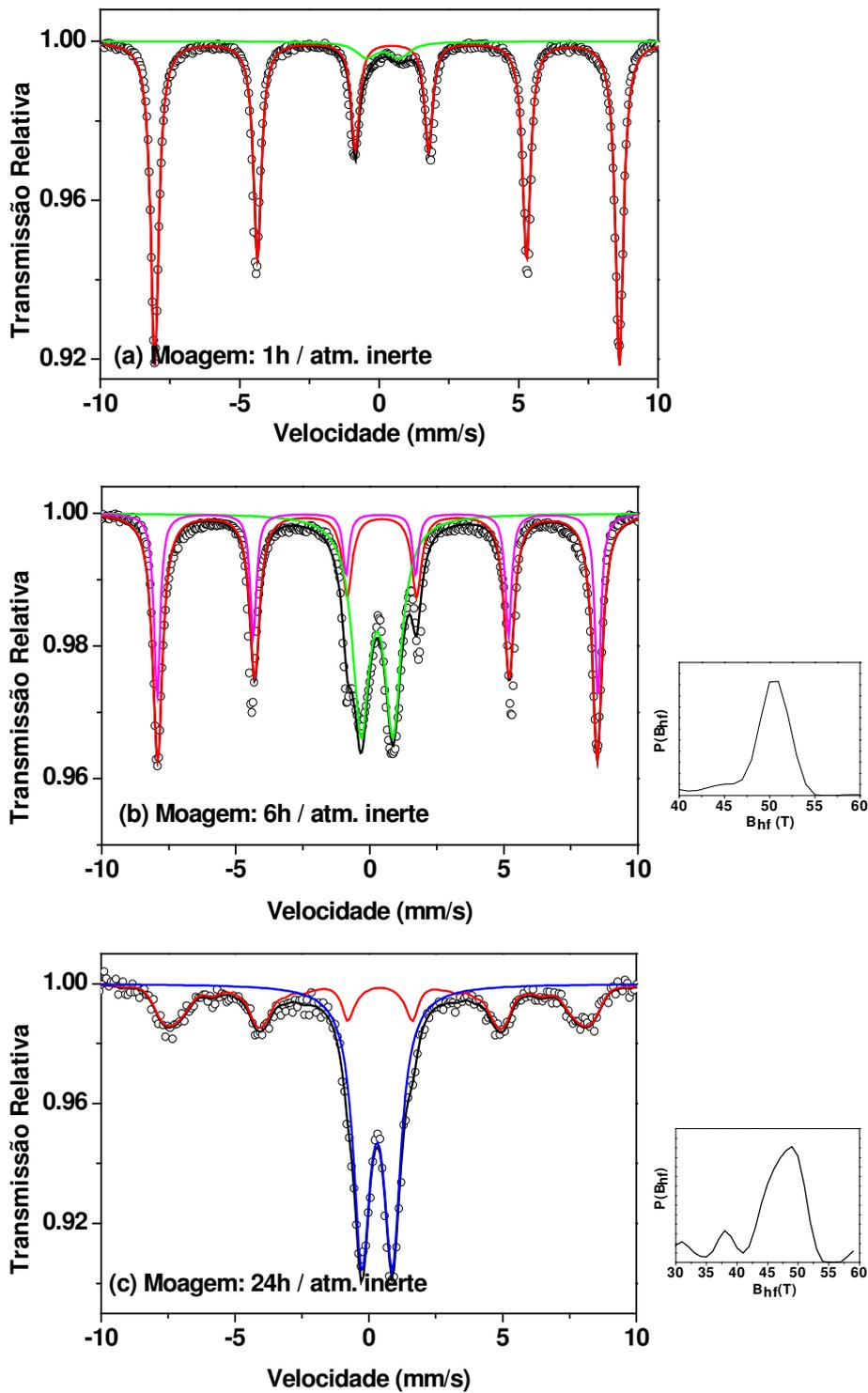
*Figura 4.21 – Padrões de raios X para o sistema Y3Hem5 submetido a moagem por 1h (a) e 6h (b) em atmosferas inerte e livre, e por 24h em atmosfera inerte (c).*

Até 6h de moagem, em ambas as atmosferas, os picos dos óxidos precursores estão bastante alargados e suas intensidades foram fortemente reduzidas como consequência do refinamento do grão e da introdução de defeitos e tensões nas respectivas rede. Observa-se, ainda, que as intensidades dos picos da ítria sofreram maior redução quando comparado aos picos da hematita (Fig. 4.21(b)). No entanto, os difratogramas destas amostras como-moídas não revelam evidências da formação de nenhuma nova fase resultante da moagem.

Diversamente, é possível ver no difratograma da amostra como-moída por 24h picos anteriormente inexistentes, além do pico mais intenso da hematita, agora bastante reduzido. A completa ausência dos picos da ítria indica que este precursor foi muito reduzido ou quase totalmente consumido na mecanosíntese ocorrida. Os novos picos podem ser identificados como pertencentes à perovskita  $YFeO_3$ .

A figura 4.22 apresenta os espectros Mössbauer obtidos para as amostras como-moídas em atmosfera inerte por 1h, 6h e 24h. Outros espectros Mössbauer desta série, incluindo de amostras como-moídas em atm. livre, podem ser vistos no Apêndice A.

Para a amostra como-moída por 1h em atm. inerte, (Fig. 4.22(a)), o espectro revela o padrão da hematita, superposto a uma componente paramagnética de pequena área subspectral. O espectro da amostra moída por 6h foi ajustado com uma distribuição para o campo hiperfino ( $B_{hf}Dist$ ), em adição ao sexteto discreto e ao dubleto verificados anteriormente. Já o espectro da amostra como-moída por 24h, foi ajustado apenas com a distribuição de campo magnético e um dubleto.

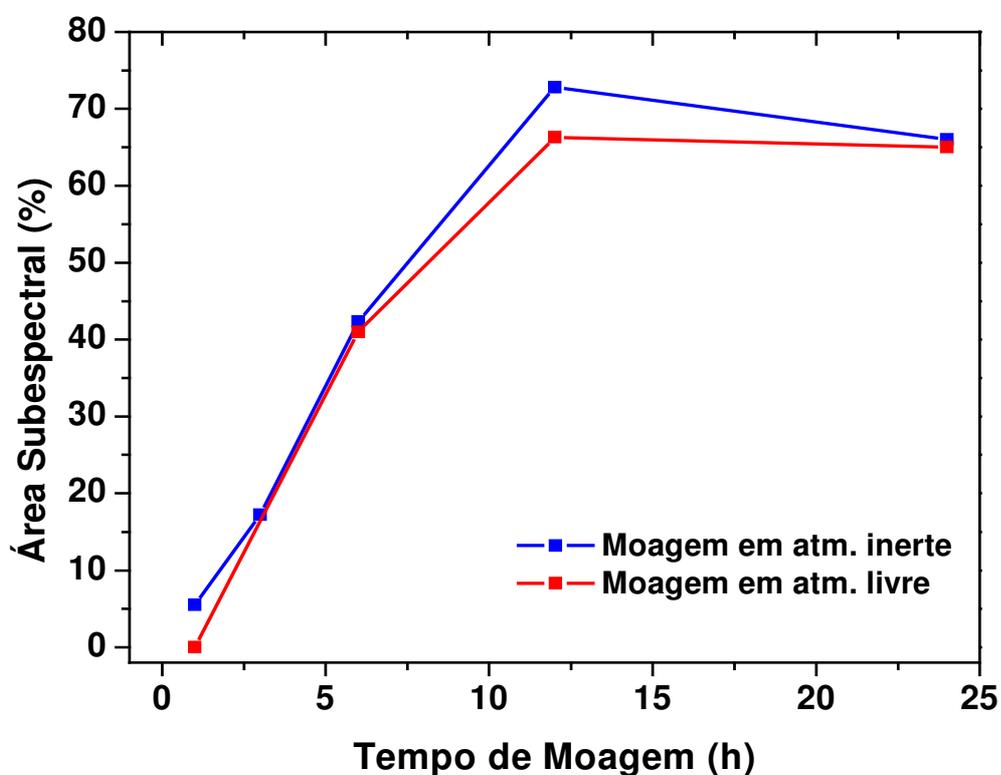


**Figura 4.22 – Espectros Mössbauer do sistema Y<sub>3</sub>Hem5 como-móido em atm. inerte por: 1h (a), 6h(b) e 24h (c).**

Os procedimentos de ajuste são similares aos já utilizados para o sistema Gd3Hem5. Verifica-se, dos histogramas de distribuição dos campos magnéticos hiperfinos, que os campos mais prováveis situam-se em aproximadamente 50T.

Os parâmetros hiperfinos destas amostras estão apresentados na tabela 4.9.

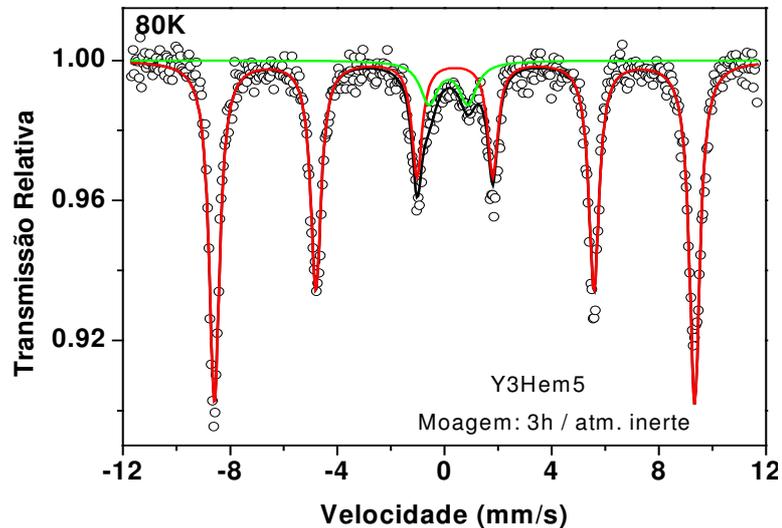
As áreas subspectrais do dubleto, como função do tempo de moagem para a moagem executada em atmosfera inerte e livre pode ser vista na figura 4.23.



**Figura 4.23 - Áreas subspectrais do dubleto para as amostras do sistema Y3Hem5 como-móidas em atmosfera inerte e livre.**

Pode-se ver que a área subspectral do dubleto cresce quase linearmente com o tempo de moagem até atingir um valor máximo em 12h, quando fica mais ou menos estabilizado em torno de 70%.

Também para este sistema como-móido procedeu-se uma caracterização Mössbauer a 80 K e o resultado está mostrado na figura 4.24.



---

**Figura 4.24 – Espectro Mössbauer obtido a 80K para a amostra Y3Hem5 como-móida por 3h em atmosfera inerte.**

O espectro foi ajustado da mesma forma que aquele obtido em temperatura ambiente, com uma componente magnética discreta mais um dubleto. Os parâmetros hiperfinos obtidos para o sexteto são próximos dos valores previamente reportados para a hematita para este intervalo de temperatura [52,53]. No entanto, é digno de nota que a área subspectral do componente paramagnético decresce aproximadamente 7%, em relação a área subspectral do dubleto obtido em temperatura ambiente. Assim, é possível que o sexteto obtido a 80K abrigue uma pequena contribuição de um óxido misto de ferro e ítrio, possivelmente magnético, quando em escala massiva e em temperatura ambiente.

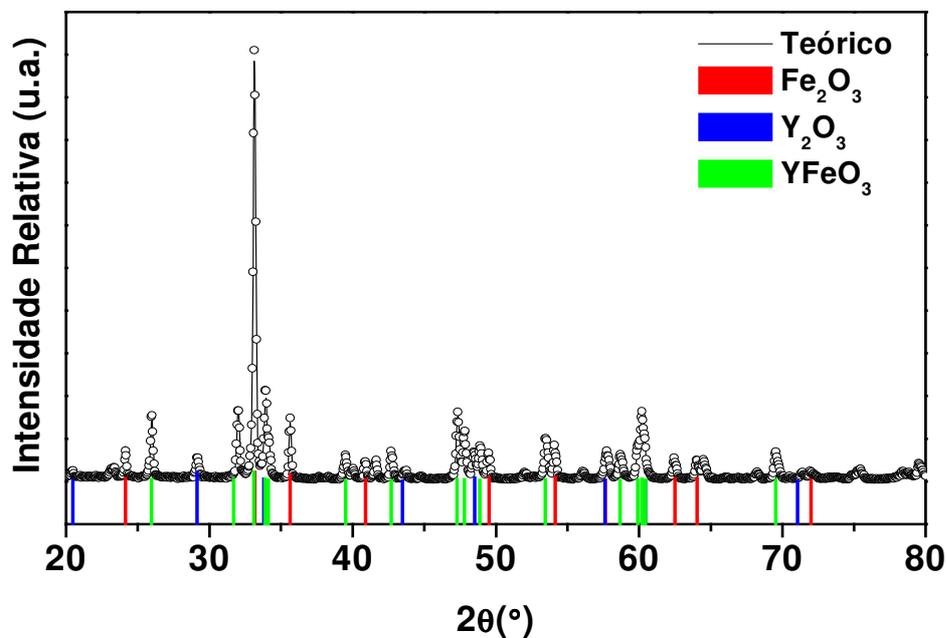
**Tabela 4.9 - Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para as amostras do sistema Y3Hem5, como-móidas em atmosfera inerte e livre.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Subespectro                    | IS (mm/s) | QS (mm/s) | Bhf (T) | Área (%) | $\Gamma$ (mm/s) |
|-----------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------|----------|-----------------|
| <b>1h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,17     | 51,7    | 94,5     | 0,28            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,12      | 1,2       | -       | 5,5      | 0,90            |
| <b>3h</b>       | <b>RT</b>           | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,17     | 51,4    | 82,8     | 0,41            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,24      | 1,16      | -       | 17,2     | 0,90            |
|                 | <b>80K</b>          | Sexteto                        | 0,49      | -0,02     | 55,5    | 89,6     | 0,41            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,26      | 1,50      | -       | 10,4     | 0,90            |
| <b>6h</b>       | <b>Inerte</b>       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,21     | 51,5    | 26,5     | 0,28            |
|                 |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,39      | -0,18     | 51,4    | 30,7     | 0,28            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,28      | 1,10      | -       | 42,8     | 0,82            |
| <b>12h</b>      |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,39      | -0,17     | 50,1    | 29,8     | 0,28            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,29      | 1,18      | -       | 70,2     | 0,64            |
| <b>24h</b>      |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37      | -0,10     | 46,8    | 35,0     | 0,40            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,31      | 1,15      | -       | 65,0     | 0,78            |
| <b>1h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,38      | -0,21     | 52,0    | 100,0    | 0,35            |
| <b>6h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,39      | -0,17     | 51,0    | 26,5     | 0,28            |
|                 |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,38      | -0,19     | 51,4    | 59,0     | 0,28            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,27      | 1,12      | -       | 41,0     | 0,81            |
| <b>12h</b>      |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,38      | -0,18     | 50,6    | 33,7     | 0,28            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,29      | 1,10      | -       | 66,3     | 0,74            |
| <b>24h</b>      |                     | B <sub>hf</sub> Dist           | 0,37      | -0,11     | 46,8    | 35,0     | 0,40            |
|                 |                     | Dubleto                        | 0,30      | 1,15      | -       | 65,0     | 0,78            |

## 4.7 Tratamento Térmico Pós-moagem do Sistema Y3Hem5

**1.000 °C / 2h**

A figura 4.25 mostra o difratograma refinado da amostra moída por 1h em atm. inerte e tratada a 1.000 °C/2h, como resultado representativo para todas as amostras tratadas nesta condição. Os valores dos parâmetros refinados estão dispostos na tabela 4.10.



*Figura 4.25 –Difratograma para a amostra moída por 1h em atm. inerte e tratada a 1.000 °C/2h.*

Verifica-se que, nesta condição de tratamento térmico, 1.000 °C/2h, picos relativos aos óxidos precursores e, picos mais intensos, pertencentes à perovskita

YFeO<sub>3</sub>, podem ser identificados. A tabela 4.10 mostra os resultados de um refinamento para os parâmetros de rede, tamanho do cristalito e frações molares das fases existentes.

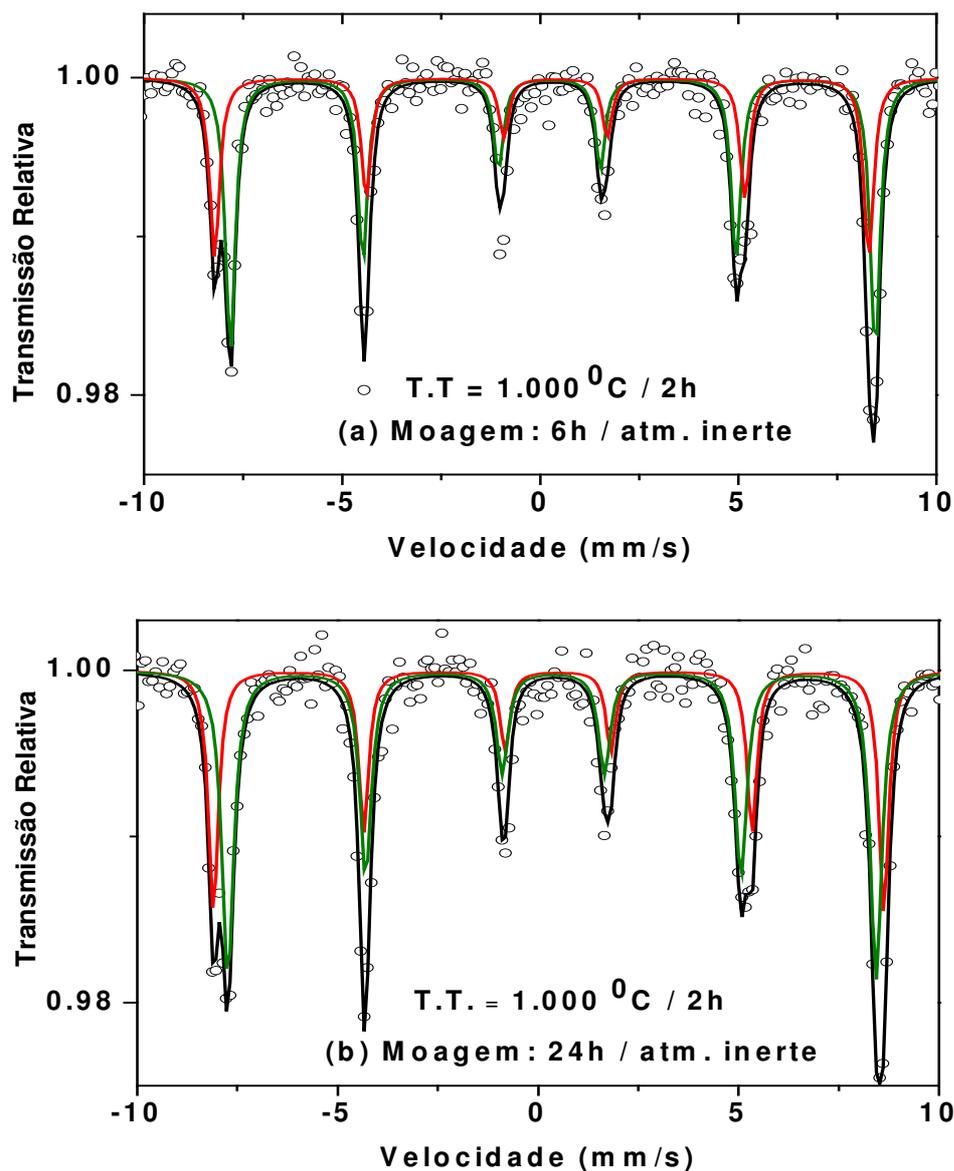
**Tabela 4.10 - Parâmetros obtidos a partir da análise Rietveld para a amostra moída por 1h em atmosfera inerte e tratada a 1.000 °C / 2h.**

| Fase                           | Parâmetros de Rede (Å)           | Tamanho de Cristalito (Å) | Fração Molar (%) |
|--------------------------------|----------------------------------|---------------------------|------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | a=5,0292<br>c=13,7270            | 6.515                     | 21,0             |
| YFeO <sub>3</sub>              | a=5,2752<br>b=5,5822<br>c=7,5971 | 1.521                     | 78,0             |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | a=10,6022                        | 7.000                     | 1,0              |

Observa-se da tabela que:

- i- Os valores obtidos para os parâmetros de rede repetem consistentemente os valores divulgados na literatura;
- ii- A perovskita é a fase majoritária e a ítria está virtualmente ausente;
- iii- A granada YIG não é verificada para esta condição de tratamento térmico, inclusive quando a amostra é submetida a moagem em atmosfera livre, para qualquer tempo empregado.

A figura 4.28 mostra os espectros Mössbauer para as amostras moídas em atmosfera inerte por 6h (a) e 24h (b), e tratadas a 1.000 °C/2h. O apêndice A traz todos os espectros obtidos para as amostras do sistema Y3Hem5 tratadas nesta condição.



---

*Figura 4.28 - Espectros Mössbauer obtidos para as amostras moídas em atmosfera inerte por 6h (a) e 24h (b) e tratadas a 1.000 °C/2h.*

Verifica-se na figura que o ajuste dos mesmos foi feito com dois sextetos, cujos parâmetros hiperfinos correspondem às fases hematita e perovskita.

As áreas subspectrais das duas componentes em cada espectro foram fixadas para o ajuste, considerando que toda a ítria foi consumida na formação da perovskita  $\text{YFeO}_3$ . Este procedimento baseou-se no resultado evidenciado pelo difratograma da amostra moída por 1h em atmosfera inerte, e tratada a  $1.000^{\circ}\text{C} / 2\text{h}$ .

Cite-se que nenhum difratograma obtido para amostra tratada nesta condição, moída em atmosfera livre ou inerte, apresenta sequer traços de granada reagida.

Aqui, verifica-se considerável diferença com relação ao sistema  $\text{Gd}_3\text{Hem}_5$ , para a qual a granada foi efetivamente formada em condições equivalentes de moagem e tratamento térmico. Em resumo, observa-se evidentes diferenças no comportamento termodinâmico de formação de ambas as granadas.

Os parâmetros hiperfinos para todas amostras desta série estão arrolados na tabela 4.11, onde os sextetos já estão designados pelas respectivas fases.

A tabela mostra que os parâmetros hiperfinos da hematita e da perovskita são consistentes com os divulgados na literatura (Apêndice C), e que permanecem constantes em função do tempo de moagem, ou seja, a moagem prévia não promove diferenças nas interações hiperfinas das fases formadas por tratamento térmico.

***1.100<sup>0</sup>C / 3h***

A figura 4.29 mostra os difratogramas das amostras moídas em atmosfera inerte por 1h (a) e 6h (b), e termicamente tratadas a  $1.100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ . No Apêndice A estão expostos outros resultados de raios X para esta série de amostras. Como em nenhum

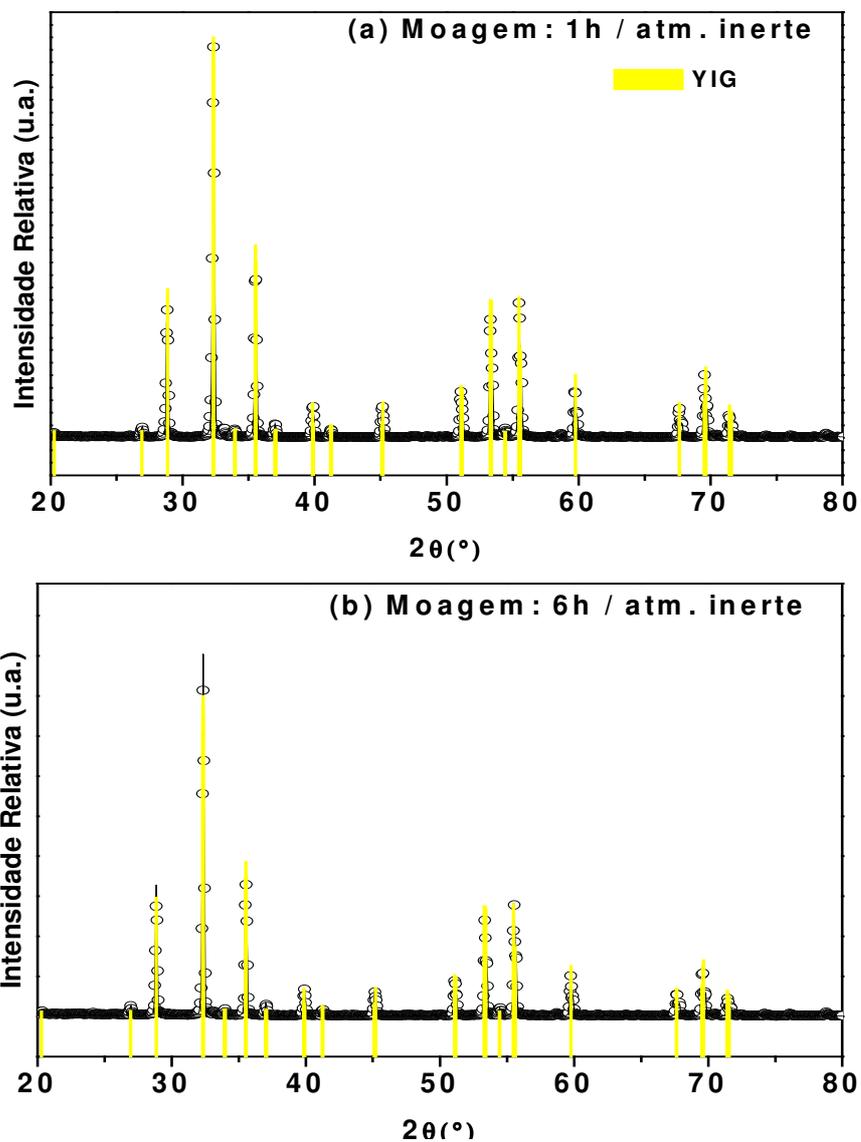
difratograma foi possível identificar os picos da ítria, estes refinamentos foram feitos considerando-se apenas as fases hematita, perovskita e granada. Como ocorreu para o sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>, não houve vínculo estequiométrico no refinamento Rietveld.

**Tabela 4.11 – Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais das amostras moídas e tratadas a 1.000 °C/2h.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Subespectro                    | IS (mm/s) | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | Γ (mm/s) | Área (%) |
|-----------------|---------------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------|----------|----------|
| <b>1h</b>       | <b>Inerte</b>       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,38      | -0,25     | 51,7                | 0,28     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,35      | 0,00      | 50,0                | 0,33     | 60,0     |
| <b>6h</b>       |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,21     | 51,8                | 0,28     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,36      | 0,00      | 50,0                | 0,28     | 60,0     |
| <b>12h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,23     | 51,8                | 0,30     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,36      | -0,03     | 50,1                | 0,36     | 60,0     |
| <b>24h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,38      | -0,23     | 51,8                | 0,30     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,36      | -0,03     | 50,1                | 0,36     | 60,0     |
| <b>6h</b>       | <b>Livre</b>        | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,22     | 51,7                | 0,29     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,37      | -0,03     | 49,4                | 0,47     | 60,0     |
| <b>12h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,37      | -0,21     | 51,5                | 0,32     | 40,0     |
|                 |                     | YFeO <sub>3</sub>              | 0,36      | 0,01      | 49,8                | 0,32     | 60,0     |

Vale ressaltar que, para o refinamento destes difratogramas, considerou-se a granada YIG como romboedral (R-3). Observa-se, como anunciado anteriormente (Cap. 3), plena compatibilidade entre os padrões experimentais de raios X e o padrão simulado por Rietveld para uma estrutura R-3.

A tabela 4.12 mostra os parâmetros refinados a partir dos difratogramas das amostras moídas e tratadas a 1.100 °C/3h.



*Figura 4.29- Difratomogramas das amostras moídas por 1h (a) e 6h (b) em atmosfera inerte e tratadas a 1.100 °C/3h.*

Mais uma vez, os parâmetros de rede efetivamente determinados para as fases presentes são comparáveis com os divulgados por outros autores na literatura [36]. Os resultados demonstram que as condições empregadas durante a moagem, tempo ou

atmosfera não interferem nos parâmetros de rede. Já o tamanho do cristalito é, certamente, sensível às condições de moagem. Como um resultado geral, a granada YIG obtida com a moagem dos precursores em atm. livre apresenta menor tamanho de cristalito em relação à granada oriunda da moagem em atm. inerte.

Além disso, percebe-se da tabela que a granada YIG (R-3) é a fase majoritária para qualquer tempo de moagem. O fato da fração molar da perovskita ser zero para todas as amostras é inconsistente do ponto de vista estequiométrico e evidencia a ausência de vínculo desta natureza no refinamento.

A figura 4.30 traz alguns resultados Mössbauer representativos para as amostras moídas em atmosfera inerte e tratadas a 1.100 °C/3h. Todos os espectros obtidos para esta série de amostras estão no Apêndice A.

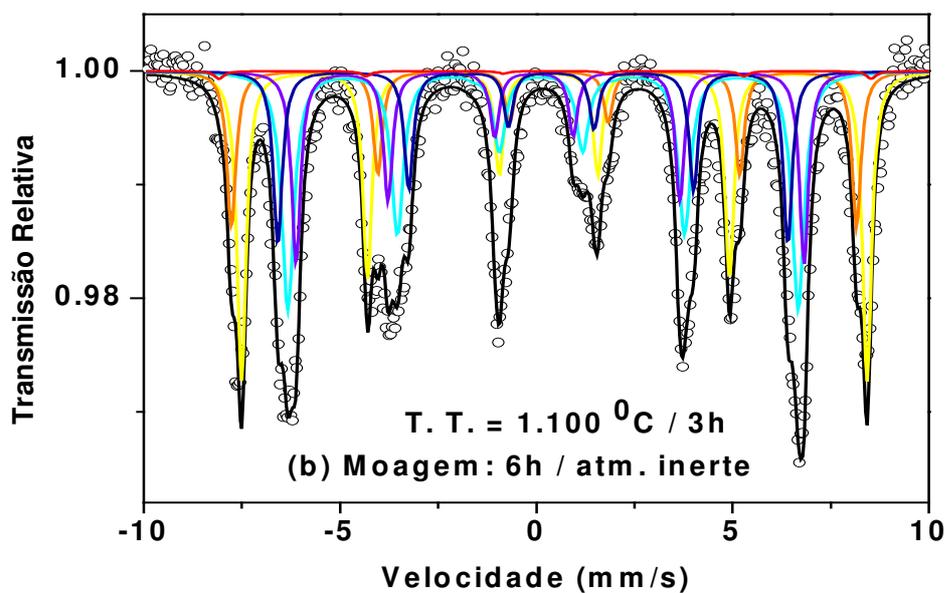
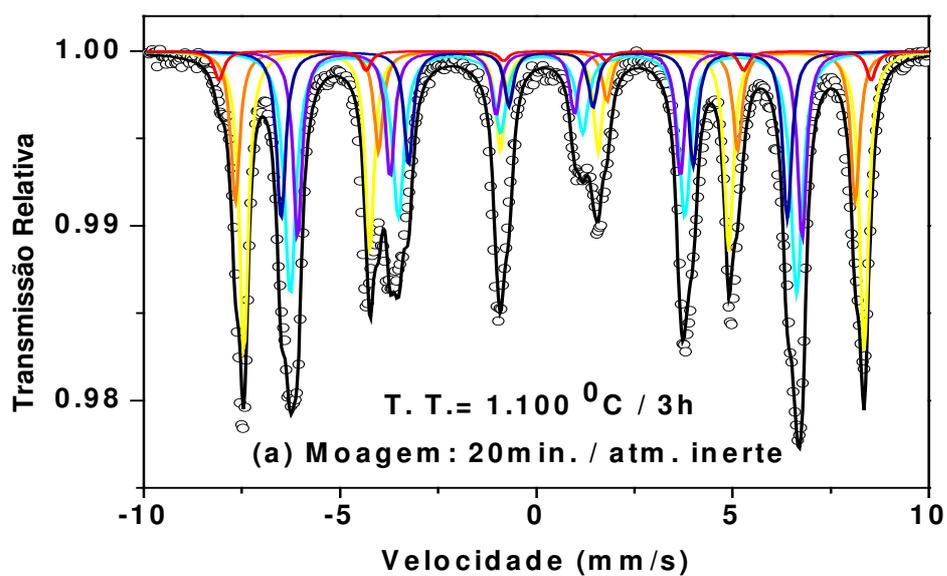
Para todos os espectros, as componentes da granada  $Y_3Fe_5O_{12}$  foram ajustados segundo o procedimento descrito no Cap. 3.

Os espectros Mössbauer para as amostras moídas em ambas as atmosferas e tratadas a 1.100 °C/3h foram ajustados com 6 componentes magnéticos discretos, dos quais 5 pertencem à granada YIG (R-3) e um à hematita, fase invariavelmente minoritária nesta série. Estes procedimentos e seus resultados estão de acordo com os respectivos difratogramas de raios X (ver figuras 4.29). Os parâmetros obtidos dos ajustes para todas as amostras estão na tabela 4.13.

Uma inspeção na tabela permite aferir que os valores ajustados para os ângulos entre a direção da magnetização [111] e a direção do eixo z principal, são comparáveis com os valores previamente determinados.

*Tabela 4.12 – Parâmetros refinados para as fases presentes nas amostras do sistema Y3Hem5 moídas e tratadas a 1.100 °C/3h.*

| <b>Tempo de Moagem</b> | <b>Atmosfera de Moagem</b> | <b>Fases</b>                                   | <b>Parâmetros de Rede (Å)</b> | <b>Tamanho de Cristalito (Å)</b> | <b>Fração Molar (%)</b> |
|------------------------|----------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------|
| <b>1h</b>              | <b>Inerte</b>              | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=17,5083<br>c=10,7243        | 86.725                           | 93,0                    |
|                        |                            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | a=5,0379<br>c=13,7500         | 203.611                          | 7,0                     |
|                        |                            | YFeO <sub>3</sub>                              | -                             | -                                | 0,0                     |
| <b>6h</b>              | <b>Inerte</b>              | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=17,5035<br>c=10,7140        | 61.948                           | 100,0                   |
|                        |                            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | -                             | -                                | 0,0                     |
|                        |                            | YFeO <sub>3</sub>                              | -                             | -                                | 0,0                     |
| <b>12h</b>             | <b>Livre</b>               | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=17,4971<br>c=10,6951        | 18.587                           | 93,0                    |
|                        |                            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | a=5,0306<br>c=13,7278         | 203.611                          | 7,0                     |
|                        |                            | YFeO <sub>3</sub>                              | -                             | -                                | 0,0                     |
| <b>12h</b>             | <b>Inerte</b>              | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=17,5110<br>c=10,7140        | 61.951                           | 89,0                    |
|                        |                            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | a=5,0350<br>c=13,7550         | 12.428                           | 11,0                    |
|                        |                            | YFeO <sub>3</sub>                              | -                             | -                                | 0,0                     |
| <b>12h</b>             | <b>Livre</b>               | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=17,5107<br>c=10,7108        | 18.584                           | 89,0                    |
|                        |                            | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | a=5,0386<br>c=13,7389         | 203.611                          | 11,0                    |
|                        |                            | YFeO <sub>3</sub>                              | -                             | -                                | 0,0                     |



*Figura 4.30 – Espectros Mössbauer das amostras moídas em atm. inerte por 20min. (a) e 6h (b) e tratadas a 1100 °C/3h.*

$Y_3Fe_5O_{12}$  ( — ) Sítio octaedral 1 ( — ) Sítio octaedral 2, ( — ) Sítio tetraedral 1,  
( — ) Sítio tetraedral 2, ( — ) Sítio tetraedral 3 ( — )  $Fe_2O_3$ .

Observa-se na tabela 4.13 que as áreas subspectrais, as quais apesar de vinculáveis foram tomadas como parâmetros livres nos ajustes, estão de acordo com as populações dos respectivos sítios. Além disto, o valor médio da largura de linha dos sextetos respectivos à granada YIG é de 0,30mm/s, valor este mais realista para a largura de linha característica de um sítio Mössbauer de fase bem cristalizada.

Verifica-se, ainda, que a atmosfera da moagem dos precursores não interfere significativamente nestes resultados deste sistema moído e tratado a 1.100 °C/3h.

Por fim, pelos resultados obtidos nesta condição de tratamento térmico, pode-se inferir que a barreira de energia para a síntese da granada foi completamente superada.

**Tabela 4.13- Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para as amostras do sistema Y3Hem5 moídas em atm. inerte e livre e tratadas a 1.100 °C/3h.**

| Tempo de Moagem | Atm. de Moagem | Fase/ Subespectros             | IS (mm/s) | QS (mm/s) | B <sub>hf</sub> (T) | θ (graus) | Γ (mm/s) | Área (%) |      |
|-----------------|----------------|--------------------------------|-----------|-----------|---------------------|-----------|----------|----------|------|
| 20 min.         | Inerte         | S1                             | 0,39      | -0,32     | 48,9                | 72,0      | 0,28     | 25,9     |      |
|                 |                | S2                             |           |           |                     | 0,0       | 0,28     | 12,9     |      |
|                 |                | YIG                            | S3        |           |                     |           | 38,0     | 0,36     | 15,0 |
|                 |                |                                | S4        | 0,16      | -1,0                | 39,5      | 56,7     | 0,28     | 27,6 |
|                 |                |                                | S5        |           |                     |           | 72,8     | 0,28     | 15,8 |
|                 |                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,25     | 51,5                | -         | 0,28     | 2,8      |      |
| 1h              | Inerte         | S1                             | 0,39      | -0,36     | 49,0                | 68,0      | 0,28     | 25,3     |      |
|                 |                | S2                             |           |           |                     | 0,0       | 0,28     | 12,7     |      |
|                 |                | YIG                            | S3        |           |                     |           | 39,4     | 0,28     | 14,3 |
|                 |                |                                | S4        | 0,16      | -1,2                | 39,3      | 54,7     | 0,35     | 26,9 |
|                 |                |                                | S5        |           |                     |           | 71,7     | 0,28     | 15,8 |
|                 |                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,34      | -0,25     | 51,5                | -         | 0,28     | 5,0      |      |

|                                |                                |               |       |       |       |       |      |      |      |      |
|--------------------------------|--------------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|
|                                | <b>Livre</b>                   | YIG           | S1    |       |       |       | 68,0 | 0,28 | 25,7 |      |
|                                |                                |               | S2    | 0,38  | -0,31 | 49,2  | 0,0  | 0,28 | 12,9 |      |
|                                |                                |               | S3    |       |       |       | 38,0 | 0,28 | 14,5 |      |
|                                |                                |               | S4    | 0,14  | -1,16 | 39,7  | 56,6 | 0,34 | 27,4 |      |
|                                |                                |               | S5    |       |       |       | 72,8 | 0,28 | 16,1 |      |
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               | 0,34  | -0,25 | 51,5  | -     | 0,28 | 3,4  |      |      |
|                                | <b>6h</b>                      | <b>Inerte</b> | YIG   | S1    |       |       |      | 73,0 | 0,28 | 26,7 |
|                                |                                |               |       | S2    | 0,40  | -0,36 | 48,9 | 0,0  | 0,28 | 13,3 |
|                                |                                |               |       | S3    |       |       |      | 36,0 | 0,28 | 15,0 |
|                                |                                |               |       | S4    | 0,16  | -1,10 | 39,3 | 56,6 | 0,31 | 28,3 |
| S5                             |                                |               |       |       |       |       | 75,0 | 0,28 | 16,7 |      |
| <b>Livre</b>                   |                                | YIG           | S1    |       |       |       | 73,0 | 0,32 | 26,4 |      |
|                                |                                |               | S2    | 0,38  | -0,38 | 49,4  | 0,0  | 0,32 | 13,2 |      |
|                                |                                |               | S3    |       |       |       | 37,0 | 0,30 | 14,8 |      |
|                                |                                |               | S4    | 0,15  | -1,17 | 39,7  | 56,4 | 0,38 | 28,0 |      |
|                                |                                |               | S5    |       |       |       | 72,8 | 0,30 | 16,5 |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                | 0,35          | -0,25 | 51,5  | -     | 0,28  | 1,1  |      |      |      |
| <b>12h</b>                     | <b>Inerte</b>                  | YIG           | S1    |       |       |       | 70   | 0,28 | 25,0 |      |
|                                |                                |               | S2    | 0,39  | -0,34 | 49,0  | 0    | 0,28 | 12,5 |      |
|                                |                                |               | S3    |       |       |       | 38,2 | 0,28 | 14,1 |      |
|                                |                                |               | S4    | 0,16  | -1,0  | 39,6  | 56,4 | 0,36 | 26,6 |      |
|                                |                                |               | S5    |       |       |       | 71,7 | 0,28 | 15,7 |      |
|                                | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |               | 0,34  | -0,25 | 51,5  | -     | 0,28 | 6,1  |      |      |
|                                | <b>Livre</b>                   | YIG           | S1    |       |       |       | 73,0 | 0,30 | 25,5 |      |
|                                |                                |               | S2    | 0,39  | -0,29 | 48,9  | 0,0  | 0,30 | 12,7 |      |
|                                |                                |               | S3    |       |       |       | 37,0 | 0,30 | 14,3 |      |
|                                |                                |               | S4    | 0,17  | -1,06 | 39,4  | 56,4 | 0,30 | 27,0 |      |
| S5                             |                                |               |       |       |       | 72,8  | 0,30 | 15,9 |      |      |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                                | 0,35          | -0,25 | 51,5  | -     | 0,28  | 4,6  |      |      |      |

|            |               |                                |      |       |       |      |      |      |      |
|------------|---------------|--------------------------------|------|-------|-------|------|------|------|------|
| <b>24h</b> | <b>Inerte</b> | YIG                            | S1   | 0,41  | 0,18  | 48,9 | 70,0 | 0,35 | 19,1 |
|            |               |                                | S2   |       |       |      | 0,0  | 0,30 | 16,2 |
|            |               |                                | S3   |       |       |      | 41,0 | 0,30 | 13,2 |
|            |               |                                | S4   | 0,17  | -0,99 | 39,1 | 58,0 | 0,35 | 23,5 |
|            |               |                                | S5   |       |       |      | 72,3 | 0,30 | 16,2 |
|            |               | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,16 | -0,27 | 49,5  | -    | 0,30 | 11,8 |      |

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho de Tese é possível concluir que:

1. A moagem de alta energia promove a cominuição de grãos nos sistemas Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> e Y<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> ou nos seus precursores individualmente moídos;
2. A moagem dos sistemas Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> e Y<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> em atmosferas inerte e livre conduz à formação de uma fase óxida superparamagnética e, para tempos de moagem maiores que 3h, à mecanossíntese da perovskita;
3. Ocorre formação de granada GdIG em amostras moídas e tratadas a 1.000<sup>0</sup>C durante 2 h em atmosfera livre, em quantidade relativas que dependem das condições de moagem. Para ≈ 3h de moagem em atmosfera inerte ou para ≈ 6h em atmosfera livre, a formação da granada é máxima;
4. A perovskita sintetizada mecanicamente pela moagem dos precursores funciona como uma barreira de reação para a granada;
5. As amostras do sistema Y<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>, moídas e tratadas a 1.000<sup>0</sup>C durante 2 horas em atmosfera livre, não revelam formação de granada, sendo compostas apenas por perovskita e hematita;
6. Nas amostras tratadas a 1.100 C durante 3 h em atmosfera livre, a granada é a fase reagida majoritária, independentemente dos parâmetros de moagem;

7. Os parâmetros hiperfinos Mössbauer das granadas e perovskitas reagidas por tratamento térmico independem das condições de moagem;
8. O ajuste Mössbauer e o refinamento Rietveld para o GdIG são consistentes quando aplicados considerando-se a simetria cúbica desta granada;
9. Para as granadas YIG, a análise Rietveld não discerne a verdadeira estrutura cristalina, mas a espectroscopia Mössbauer indica desvio da simetria cúbica usual das granadas para a simetria romboedral (R-3).

• • •

Os resultados aqui encontrados instigam a continuar a pesquisa em torno das granadas, preparadas ou não por moagem de alta energia. Uma das possibilidades será investigar a síntese de outras granadas (por exemplo, EuIG), cúbicas ou preferencialmente romboedrais, por meio dos procedimentos aqui desenvolvidos, caracterizando-as também em baixas temperaturas. Em particular, pretende-se estender o grau de solubilidade dos íons de neodímio e praseodímio, (Terras Raras que não formam granadas) na rede das granadas YIG ou GdIG, por moagem de alta energia e tratamento térmico subsequente. Ainda, ampliar as caracterizações magnéticas e aprofundar as análises sobre o magnetismo dos sistemas já estudados e a estudar. Por fim, mas não menos importante, caracterizar as granadas que contém gadolínio e európio por espectroscopia Mössbauer usando, respectivamente o  $^{155}\text{Gd}$  e o  $^{151}\text{Eu}$  como sondas nucleares.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] S. Music, S. Popovic, M. Ristic, “Chemical and Structural Properties of the System  $\text{Fe}_2\text{O}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ”. *Journal of Materials Science*, v.28, p. 632-638, 1993.

[2] N. Tsidaeva, V. Abaeva, “The Investigation of the Magneto-Optical Activity of Rare-Earth Iron Garnet Single Crystals” *Journal Alloys and Compounds*, v. 418, p. 145-150, 2006.

[3] Mitsuo Sugimoto. “The Past, Present, and Future of Ferrites”, *J. Am. Ceramic. Soc.* Vol. 82, n<sup>o</sup> 2 269 –280 1999.

[4] Y. F. Chen, K. T. Wu, Y. D. Yao, C. H. Ping, K. L. You, W. S. Tse. “The Influence of Fe Concentration on  $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Fe}_x\text{O}_{12}$  Garnets”. *Microelectronic Engineering*, v. 81, p. 329-335, 2005.

[5] Jun Sig Kum, Sam Jin Kim, In-Bo Shim, Chul Sung Kim, “Magnetic Properties of Ce-Substituted Yttrium Iron Garnet Ferrite Powders Fabricated Using a Sol-Gel Method”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. 2227-2229, 2004.

[6] J. Ding, W. F. Miao, P. G. McCormick, R. Street. “High-Coercivity Ferrite Magnets Prepared by Mechanical Alloying”. *Journal Alloys and Compounds*, v. 281, p. 32-36, 1998.

[7] Dong En Zhang, XiaoJun Zhang, XiaoMin Ni, JiMei Song and HuaGui Zheng. “Synthesis and Characterization of  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  Octahedrons via an EDTA-Assisted Route” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 305, p. 68-70, 2006.

[8] Nimai Chand Pramanik, Tatsuo Fujii, Makoto Nakanishi, Jun Takada and Sang II Seok. “The Effect of Heat Treatment Temperature on the Microstructure and Magnetic Properties of  $\text{Ba}_2\text{Co}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$  ( $\text{Co}_2\text{Y}$ ) Prepared by Sol–Gel Method”. *Materials Letters*, v. 60, p. 2718-2722, 2006.

[9] Martha Pardavi-Horvath, “Microwave Applications of Soft Ferrites”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 215-216, p. 171 – 183, 2000.

- [10] A. S. Hudson, "Molecular Engineering in the Design of Microwave Ferrimagnetic Garnets," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, v.3, p. 251-268, 1970.
- [11] Chadi Nader, Bernard Bayard, Ali Sibli, Bruno Sauviac and Ahmad Jammal. "Characterization of Ferrimagnetic and Dielectric Materials with a Rectangular Waveguide—Method, Limits of Validity". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 290-291, p. 90-93, 2005.
- [12] Robert E. Collin. "Foundations for Microwave Engineering". McGraw-Hill Book Company, New York .p.1-10. 1966.
- [13] David Cruickshank. "1 – 2 GHz Dielectrics and Ferrites: Overview and Perspectives". *Journal of the European Ceramic Society*, v. 23, p. 2721 – 2726, 2003.
- [14] D. Arcos, R. Valenzuela, M. Vasquez, M. Vallet-Regi. "Frequency Behaviour of Zn-Mn Ferrites Nanoparticles Obtained by High-Energy Ball Milling". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 203, p.319-321, 1999.
- [15] X. Z. Guo, B. G. Ravi, P. S. Devi, J. C. Hanson, J. Margolies, R. J. Gambino, J. B. Parise, S. Sampath. "Synthesis of Yttrium Iron Garnet (YIG) by Citrate-Nitrate Gel Combustion and Precursor Plasma Spray Processes". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 295, p. 145 – 154, 2005.
- [16] Paul Bowen, Claude Carry. "From Powders to Sintered Pieces: Forming, Transformations and Sintering of Nanostructured Ceramic Oxides". *Powder Technology*, v. 128, 248-255, 2002.
- [17] V. Provenzano, J. Li, T. King, E. Canavan, P. Shirron, M. DiPirro and R. D. Shull. "Enhanced Magnetocaloric Effects in  $R_3(\text{Ga}_{1-x}\text{Fe}_x)_5\text{O}_{12}$  (R=Gd, Dy, Ho;  $0 < x < 1$ ) Nanocomposites". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 266, p. 185-193, 2003.
- [18] Takenori Numazawa, Koji Kamiya, Takahiro Okano, Koichi Matsumoto. "Magneto Caloric Effect in  $(\text{Dy}_x\text{Gd}_{1-x})_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$  for Adiabatic Demagnetization Refrigeration". *Physica B*, v. 329-333, p. 1656-1657, 2003.

- [19] A. L. Shaula, V. V. Kharton and F. M. B. Marques. “Mixed conductivity of Garnet Phases Based on Gadolinium Ferrite” *Journal of the European Ceramic Society*, v.24, p. 1309-1312, 2004.
- [20] Sergio M. Rezende. “Materiais e Dispositivos Eletrônicos”, 2. ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, cap 9, p. 385 – 460, 2004.
- [21] C. Suryanarayana. “Mechanical Alloying and Milling”. *Progress in Materials Science*, vol. 46, p. 1-184, 2001.
- [22] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang. “Low Temperature Formation of Yttrium Aluminum Garnet from Oxides via a High-Energy ball Milling Process”. *Materials Letters*, v. 56, p. 344-348, 2002.
- [23] S. F. Moustafa, M. B. Morsi. “The Formation of Mg Ferrite by Mechanical Alloying and Sintered”. *Materials Letters*, v. 34, p. 241-247, 1998.
- [24] T. Tsuzuki, E. Pirault, McCormick. “Mechanical Synthesis of Gadolinium Oxide Nanoparticles”. *NanoStructured Materials*, v. 11, n. 1, p. 125 – 131, 1999.
- [25] Shanta, K., Subbanna, G. N.; Varma, K. B. R. “Mechanically Activated Synthesis of Nanocrystalline Powders of Ferroelectric Bismuth Vanadate”. *Journal of Solid State Chemistry*, San Diego, v. 142, n. 1, p. 41-47, 1999.
- [26] L. B. Kong, J. Ma, H. Huang. “MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Spinel Derived From Oxide Mixture Activated by a High-Energy Ball Milling Process”. *Materials Letters*, v. 56, p. 238 – 243, 2002.
- [27] L. B. Kong, J. Ma, W. Zhu, O. K. Tan. “Preparation of PMN-PT Ceramics via a High – Energy Ball Milling Process”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 236, p. 242 – 246, 2002.
- [28] <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php> e <http://sdpd.univ-lemans.fr/cod/>
- [29] Chul Sung Kim, Byoung Ki Min, Sam Jin Kim, Sung Ro Yoon, Young Rang Uhm. “Crystallographic and Magnetic Properties of Y<sub>3</sub>Fe<sub>5-x</sub>Al<sub>x</sub>O<sub>12</sub>”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 254-255, p. 553-555, 2003.

- [30] Sung Ho Lee, Kwang Pyo Chae, Seok Won Hong e Young Bae Lee. “Mössbauer Study of  $Y_{3-x}Fe_5-xO_{12}$  and  $Y_{3-x}In_xFe_5O_{12}$  ( $x=0,0; 0,0,18; 0,33$ ) System”. Solid State Communications, v. 83, p. 97-100, 1992.
- [31] Mahdi S. Lataifeh e Abel-Fatah D. Lehlooh. “Mössbauer Spectroscopy Study of Substituted Yttrium Iron Garnets”. Solid State Communications, v. 97, p. 805-807, 1996.
- [32] Milind Vaidya, P. H. Umadikar, “Magnetic and Mössbauer Studies of Sn Substituted Rare Earth Iron Garnet”. Journal Physics Chemical Solids, v. 52, p.832-832, 1991.
- [33] S. Geller, M. A. Gelleo. “Structure and ferrimagnetism of yttrium and rare-earth-iron garnets”. Acta Cryst., vol 10, p. 239, 1957.
- [34] F. S. Galasso. “Structure and Properties of Inorganic Solids”. Pergamon Press, Oxford,. 265 p., 1970.
- [35] <http://www.jcrystal.com/steffenweber/JAVA/JSV/jsv.html>
- [36] D. Rodic, M. Mitric, R. Tellgren, H. Rundlof, A. Kremenovic. “True Magnetic Structure of the Ferromagnetic Garnet  $Y_3Fe_5O_{12}$  and Magnetic Moments of Iron Ions”. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 191, p. 137-145, 1999.
- [37] J. Chenavas, J. C. Joubert, M. Marezio. “On the Crystal Symmetry of the Garnet Structure”. Journal of the Less-Common Metals, v. 62, p. 373-380, 1978.
- [38] Jun Dong, Kunquan Lu. “Noncubic Symmetry in Garnet Structures Studies using Extended x-Ray-Absorption Fine-Structure Spectra”. Physical Review B. v. 43, p. 8808-8821, 1991.
- [39] D. Vandormael, F. Grandjean, Dimitri Hautot and Gary Long, “Mössbauer Spectral Evidence for Rhombohedral Symmetry in  $R_3Fe_5O_{12}$  Garnets with  $R=Y, Eu$  and  $Dy$ ”. J. Phys.: Condens. Matter, v. 13, p. 1759-1772, 2001.
- [40] F. Sayetat. “X-ray Powder diffraction at low Temperature Applied to the Determination of Magnetoelastic Properties in Terbium Iron Garnet”. Journal Applied Physics, v. 46, p. 3619-3625, 1975.

- [41] S. Geschwind. "Paramagnetic Resonance of Fe<sup>3+</sup> in Octahedral and Tetrahedral Sites in Yttrium Gallium Garnet (YGaG) and Anisotropy of Yttrium Iron Garnet (YIG)". *Physical Review*, v. 121, p. 363-374, 1961.
- [42] D. Rodic, R. Tellgren, M. Guillot. "The Magnetic Structure of Tb<sub>2.5</sub>Y<sub>0.5</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> and the Magnetic form factor influence of the Fe<sup>3+</sup> ions". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 94, p. 260-266, 1991.
- [43] Xavier Oudet. "The Magnetic Moment of Ln<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Garnets". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. 562-564, 2004.
- [44] Mahdi S. Lataifeh, Abdel-Fatah D. Lehlooh, Sami Mahmood. "Mössbauer Spectroscopy of Al Substituted Fe in Holmium Iron Garnet". *Hyperfine Interactions*, v. 122, p. 253-258, 1999.
- [45] Cullity, B. D. "Introduction to Magnetism Materials". London. Addison-Wesley Publishing Co., 1972.
- [46] P. Vaqueiro, M. A Lopez-Quintela, J. Rivas, J. M. Greneche. "Annealing dependence of magnetic properties in nanostructured particles of yttrium iron garnet prepared by citrate gel process". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 169, p. 56 – 68, 1997.
- [47] X. Z. Guo, B. G. Ravi, P. S. Devi, J. C. Hanson, J. Margolies, R. J. Gambino, J. B. Parise, S. Sampath. "Síntesis of yttrium iron garnet (YIG) by citrate – nitrate gel combustión and precursor plasma spray process". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 295, p. 145 – 154, 2005.
- [48] Jun Sig Kum, Sam Jin Kim, In Bo Shim, Chul Sung Kim. "Mössbauer Studies and Magnetic Properties of Y<sub>3-x</sub>CexFe<sub>5</sub>O<sub>12</sub>". *Hyperfine Interactions*, vol. 156/157, p. 169-174, 2004.
- [49] Young Bae Lee, Kwang Pyo Chae, Sung Ho Lee, "Mössbauer study of substituted YIG, Y-Gd-Fe-In-O system". *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, p. 1335-1340, 2001.
- [50] M. Rajendran, S. Deka, P. A. Joy, A. K. Bhattacharya. "Size-dependent magnetic properties of nanocrystalline yttrium iron garnet powders". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.301, p. 212-219, 2006.

- [51] Zhongjun Chen, Hua Yang, Lianxiang Yu, Yuming Cui, Shouhua Feng. "Preparation and magnetic properties of  $Y_3Fe_5O_{12}$  nanoparticles doped with gadolinium oxide". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.302, 259-262, 2006.
- [52] R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy, N. Sivakumar, M. Guyot, R. Krishnan, N. Ponpandian, K. Chattopadhyay. "Mechanochemical Decomposition of  $Gd_3Fe_5O_{12}$  Garnet Phase". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 272-276, p. 2257 – 2259, 2004.
- [53] R. Justin Joseyphus, A. Narayanasamy, A. K. Nigam, R. Krishnan. "Effect of Mechanical Milling on the Magnetic Properties of Garnets". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 296, p. 57 – 64, 2006.
- [54] R. D. Sanchez, J. Rivas, P. Vaquero, M. A Lopez-Quintela, D. Caeiro. "Particle Size Effects on Magnetic Properties of Yttrium Iron Garnets Prepared by a Sol-Gel Method". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 247, p. 92 – 98, 2002.
- [55] M. Pal, D. Chakravorty. "Synthesis of Nanocrystalline Yttrium Iron Garnet by Sol-Gel Route". *Physica E*, v. 5, p. 200 – 203, 2000.
- [56] F. Grasset, S. Mornet, J. Etourneau, H. Haneda, J.-L Bobet. "Effects of Ball Milling on the Grain Morphology and the Magnetic Properties of  $Gd_3Fe_3Al_2O_{12}$  Garnet Compound". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 359, p. 330 – 337, 2003.
- [57] E. Garskaite, K. Gibson, A. Leleckait, J. Glaser, D. Niznasky, A. Kareiva, H.-J. Meyer. "On the Synthesis and Characterization of Iron-Containing Garnets ( $Y_3Fe_5O_{12}$ , YIG and  $Fe_3Al_5O_{12}$ , IAG)". *Chemical Physics* v. 323, p. 204 – 210, 2006.
- [58] S. Thongmee, P. Winotai, I. M. Tang. "Local Field Fluctuations in the Substituted Aluminum Iron Garnets,  $Y_3Fe_{5-x}Al_xO_{12}$ ". *Solid State Communications*, v.109, p.471-476, 1999.
- [59] M. Ristic, I. Felner, I. Nowik, S. Popovic, I. Czako-Nagy, S. Music. "Ferritization of  $Y^{3+}$  and  $Nd^{3+}$  Ions in the Solid State". *Journal of Alloys and Compounds*, v.308, p.301-308, 2000.
- [60] M. Ristic et al. "Influence of Synthesis Procedure on the YIG Formation". *Materials Letters*, v. 57, p. 2584-2590, 2003.

- [61] A.-F. Lehlooh, S. Mahmood, M. Mozaffari, J. Amighian. “Mössbauer Spectroscopy Study on the Effect of Al-Cr-Co Substitution in Yttrium and Yttrium-gadolinium iron garnets”. *Hyperfine Interactions*, v. 156/157, p. 181 – 185, 2004.
- [62] J. M. Greneche, H. Pascard, J. R. Regnard. “Modification of [FeO<sub>4</sub>] Tetrahedral Site Number Induced by Fast-Neutron Irradiation in Y<sub>3</sub>Fe<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Investigated by Mössbauer Spectroscopy”. *Solid State Communications*, v. 65, n<sup>o</sup> 7, p. 713 – 717, 1988.
- [63] J. Tsagaroyannis, K. J. Haralambous, Z. Loizos e N. Spyrellis. “Gadolinium-iron ferrites: composition and structure”. *Materials Letters*, v. 14, p. 214-221, 1992.
- [64] M. Eibschütz, M. E. Lines. “Observation of Linewidth Asymmetry in the Mössbauer Zeeman Spectrum of Amorphous Yttrium Iron Garnet”. *Physical Review B*, v. 26, n<sup>o</sup> 4, 2288 – 2291, 1982.
- [65] J. Danon. “An Introduction to Mössbauer Spectroscopy”. Gordon and Breach, 150, 1968.
- [66] G. Marest, A. Perez, P. Gerard, J. M. Mackowski. “Specific Effect of Hydrogen Implantation in Yttrium Iron Garnet an Annealing Behavior Studied by Conversion-Electron Mössbauer Spectroscopy”. *Physical Review B*, v. 34, n<sup>o</sup> 7, 4831 – 4839, 1986.
- [67] M.S. Lataifeh, S. Mahmood, M. Thomas. “Mössbauer Spectroscopy Study of Substituted Rare-Earth Iron Garnets at Low Temperature”. *Physica B*, v. 321, p. 143 – 148, 2002.
- [68] Chien-Yi Tsay, Chu-Yu Liu, Kuo-Shung Liu, I-Nan Lin, Long-Jang Hu, Tung-Sheng Yeh. “Low Temperature Sintering of Microwave Magnetic Garnet Materials”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 239, p. 2490 – 2494, 2002.
- [69] P. Vaqueiro, M. A. Lopez-Quintela, J. Rivas, J. M. Greneche. “Annealing Dependence of Magnetic Properties in Nanostructured Particles of Yttrium Iron Garnet Prepared by Citrate Gel Process”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 169, p. 56 – 58, 1996.
- [70] Ramesh D. Peelamedu, Rustum Roy, Dinesh Agrawal. “Anisothermal Reaction Synthesis of Garnets, Ferrites, and Spinel in Microwave Field”. *Materials Research Bulletin*, vol. 36, p. 2723-2739, 2001.

- [71] J. Ostoréro, M. Gasgnier, A. Petit. "Yttrium Iron Garnet and Y, Fe Binary Oxides Synthesized by Microwave Monomode Energy Transfer". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 262-263, p. 275-280, 1997.
- [72] P. Grosseau, A. Bachiorrini, B. Guilhot. "Preparation of Polycrystalline Yttrium Iron Garnet Ceramics". *Powder Technology*, vol. 93, p. 247-251, 1997.
- [73] V. da R. Caffarena, T. Ogasawara. "Microstructure and Hysteresis Curves of Samarium-Holmium-Iron Garnet Synthesized by Coprecipitation". *Materials Research*, v 6, n° 4, p. 569 – 576, 2003.
- [74] S. Music, S. Popovic, I. Czako-Nagy, F. Gashi, "Formation of Oxide Phases in the System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$  Part II". *Journal of Materials Science Letters* 12 869 – 873, 1993.
- [75] S. Music, V. Ilakovac, M. Ristic, S. Popovic. "Formation of Oxide Phases in the System  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Gd}_2\text{O}_3$ ". *Journal of Materials Science*, v. 27, p. 1011 – 1015, 1992.
- [76] A. Sztaniszlav, E. Dterik, L. Fetter. "Investigation of Garnet Formation by Sintering of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 41, p. 75 – 78, 1984.
- [77] S. N. Patankar, D. Zhang, G. Adam, F. H. (Sam) Froes. "Processing of Yttrium-Aluminum Garnet under Non-Equilibrium Conditions". *Journal of Alloys and Compounds*, v. 353, p. 307-309, 2003.
- [78] Qiwu Zhang, Fumio Saito. "Mechanochemical Solid Reaction of Yttrium Oxide with Alumina Leading to the Synthesis of Yttrium Aluminum Garnet". *Powder Technology*, v. 129, p. 86-91, 2003.
- [79] P. P. Chattopadhyay, I. Manna, S. Talapatra, S. K. Pabi. "A Mathematica Analysis of Milling Mechanics in a Planetary Ball Mill". *Materials Chemistry and Physics*, v. 68, p. 85-94, 2001.
- [80] H. M. Rietveld. "A profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures". *J. Appl. Cryst.* v. 2, p. 65 – 71, 1969.
- [81] R. A. Young. "The Rietveld Method". Oxford University Press, Walton Street, 1995.
- [82] <http://www.ing.unitn.it/~luterio/>

- [83] N. C. Popa. “The (*hkl*) Dependence of Diffraction-line Broadening Caused by Strain and Size for all Laue Groups in Rietveld Refinement”. *J. Appl. Cryst.*, v. 31, p. 176 – 180, 1998.
- [84] Monica Sorescu, L. Diamandescu, A. Grabias. “Evolution of Phases During Mechanochemical Activation in Magnetite-Containing Systems”. *Materials Chemistry and Physics*, v. 83, p. 354-360, 2004.
- [85] S. Bid, A. Banerjee, S. Kumar, S. K. Pradhan, Udayan De, D. Banerjee. “Nanophase Iron Oxides Ball-mill Grinding and their Mössbauer Characterization”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 326, p. 292 – 297, 2001.
- [86] A. R. B. de Castro, R. D. Zysler, M. Vasquez Mansilla, C. Arciprete, M. Dimitrijewits. “Magnetic Circular Dichroism in Nanostructured Hematite”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 231, p. 287-290, 2001.
- [87] P. Ayyub, M. Multani, M. Barma, V. R. Palkar, R. Vijayarahavan. “Size-induced Structural Phase Transitions and Hyperfine Properties of Microcrystalline Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”. *Journal Physics. C: Solid State Physics*, v. 21, p. 2229 – 2245, 1988.
- [88] R. D. Zysler, D. Fiorani, A. M. Testa. “Investigation of Magnetic Properties of Interacting Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 224, p. 5 - 11, 2001.
- [89] M. Sorescu, R. A. Brand, D. Mihaila-Tarabasanu, L. Diamandescu. “Synthesis and Magnetic Properties of Hematite with Different Particle Morphologies”. *Journal of alloys and Compounds*, v. 280, p.273-278, 1998.
- [90] N. Amin, S. Araj. “Morin Temperature of Annealed Submicronic  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particles. *Physical Review B*. v. 35, n<sup>o</sup> 10, 1987.
- [91] K. Yoshii, “Magnetic Properties of Perovskite GdCrO<sub>3</sub>”. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 159, p. 204-208, 2003.
- [92] S.-J. Kim, Gérard Demazeau, I. Presniakov, J.-H. Choy. “Structural Distortion and Chemical Bonding in TlFeO<sub>3</sub>: Comparison with AFeO<sub>3</sub> (A= rare earth)”. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 161, p. 197 - 204, 2001.

- [93] E. Schmidbauer and M. Keller “Magnetic hysteresis properties, Mössbauer Spectra and Structural data of Spherical 250 nm Particles of Solid Solutions  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-}\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ”. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.297, p.107-117, 2006.
- [94] X. Liu, M. Jin, M. Liu. “Mössbauer Spectroscopic Study on  $(\text{Eu}_{1-x}\text{Gd}_x)\text{FeO}_3$ ”. *Hyperfine Interactions*, v. 68, p. 241 – 244, 1991.
- [95] S. Bid, A. Banerjee, S. Kumar, S.K. Pradhan, Udayan De, D. Banerjee. “Nanophase Iron Oxides by Ball-mill Grinding and their Mössbauer Characterization”. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 326, p.292–297, 2001.
- [96] L. Chonghe, T. Yahao, Z. Yingzhi, W. Chunmei, W.Ping. “Prediction of Lattice Perovskites of  $\text{GdFeO}_3$  Structure”. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n<sup>o</sup> 11, 2003.
- [97] Biljana D. Stojanovic. “Mechanochemical Synthesis of Ceramic Powders with Perovskite Structure”. *Journal of Materials Processing Technology*, v. 143-144, p. 78-81, 2003.
- [98] D. Trves. “Studies on Orthoferrites at the Weizmann Institute of Science”. *Journal of Applied Physics*, v. 36, 1033-1042, 1961.
- [99] Morsy M. Abou-Sekkina, Mokhatar M. El-Kersh, Osama A. Shalma. “Thermophysical Properties of Gamma-irradiated  $\text{LaFeO}_3$  and  $\text{YFeO}_3$  Orthoferrites”. *Journal of Radionalytical and aNuclear Chemistry*, vol. 241, n<sup>o</sup>1, p. 15-24, 1999.
- [100] J. C. Waerenborgh, D. P. Rojas, A. L. Shaula, V. V. Kharton, F. M. B. Marques. “Defect Formation in  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  – Based Garnets: A Mössbauer Spectroscopy Study”. *Materials Letters*, v. 58, p. 3432-3436, 2004.
- [101] M. Eibschütz, G. Gorodetsky, S. Shtrikman, D. Treves. “Diferential Thermal Analysis and Mössbauer Studies in Rare-Earth Orthoferrites”. *Journal of Applied Physics*, v. 35, 1071-1072, 1964.
- [102] M. Eibschütz, S. Shtrikman, D. Treves. “Mössbauer Studies of  $^{57}\text{Fe}$  in Orthoferrites”. *Physical Review*, v. 156, p. 562-577, 1966.



## 6 APÊNDICE

### 6.1 APÊNDICE A - RESULTADOS

#### ÓXIDOS COMO-RECEBIDOS

*Tabela A.1- Parâmetros refinados a partir da análise Rietveld para os óxidos como-recebidos e  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Como-Moída.*

| Fase                                       | Tamanho de grão (Å) | Posições Atômicas                                  |                                                     |
|--------------------------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 11.793              | Ocup.=1,0<br>Fe(1)=12c<br>X=Y=0,0<br>Z=0,35        | Ocup.=1,0<br>O(1)=18e<br>X=0,302<br>Y=0,0<br>Z=0,25 |
|                                            |                     | Ocup.=1,0<br>Fe(1)=12c<br>X=Y=0,0<br>Z=0,35        | Ocup.=1,0<br>O(1)=18e<br>X=0,300<br>Y=0,0<br>Z=0,25 |
| $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> * | 157                 | Ocup.=1,4<br>Gd(1)=8b<br>X=Y=Z=0,25                | Ocup.=1,0<br>Gd(2)=24d<br>X=0,47<br>Y=0,0<br>Z=0,25 |
|                                            |                     | Ocup.=1,0<br>Y(2)=24d<br>X=0,97<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | Ocup.=1,0<br>O(1)=48e<br>X=0,12<br>Y=0,35<br>Z=0,12 |
| Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>             | 4.275               | Ocup.=1,0<br>Y(1)=8b<br>X=Y=Z=0,25                 | Ocup.=1,0<br>O(1)=48e<br>X=0,39<br>Y=0,15<br>Z=0,37 |
|                                            |                     | Ocup.=1,0<br>Y(1)=8b<br>X=Y=Z=0,25                 | Ocup.=1,0<br>O(1)=48e<br>X=0,39<br>Y=0,15<br>Z=0,37 |

\* Como-Moída por 24h em atm. inerte.

*Tabela A.2 - Frações peso e posições atômicas nas fases verificadas dos sistemas Gd3Hem5 e Y3Hem5 submetidos a 1.100 °C/3h.*

| Sistema        | Fase                           | Frações<br>Peso | Posições Atômicas                     |                                    |                                        |                                       |
|----------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------|---------------------------------------|
| <b>Gd3Hem5</b> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,024           | Fe(1)<br>X=Y=0,0<br>Z=0,35            |                                    | O(1)<br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25      |                                       |
|                | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,013           | Gd(1)<br>X=Y=Z=0,25                   | Gd(2)<br>X=0,46<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | O(1)<br>X=0,11<br>Y=0,35<br>Z=0,12     |                                       |
|                | GdFeO <sub>3</sub>             | 0,963           | Gd(1)<br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25   | Fe(1)<br>X=Z=0,0<br>Y=0,5          | O(1)<br>X=0,10<br>Y=0,47<br>Z=0,25     | O(2)<br>X=0,69<br>Y=0,30<br>Z=0,05    |
| <b>Y3Hem5</b>  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,127           | Fe(1)<br>X=Y=0,0<br>Z=0,36            |                                    | O(1)<br>X=0,31<br>Y=0,0<br>Z=0,25      |                                       |
|                | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,070           | Y(1)<br>X=Y=Z=0,25                    | Y(2)<br>X=0,47<br>Y=0,0<br>Z=0,25  | O(1)<br>X=0,11<br>Y=0,35<br>Z=0,12     |                                       |
|                | YFeO <sub>3</sub>              | 0,803           | Y(1)<br>X=-0,019<br>Y=0,068<br>Z=0,25 | Fe(1)<br>X=Z=0,0<br>Y=0,5          | O(1)<br>X=-0,305<br>Y=0,305<br>Z=0,056 | O(2)<br>X=-0,117<br>Y=0,456<br>Z=0,25 |

## SISTEMA $Gd_3Hem_5$

### Como-Moído

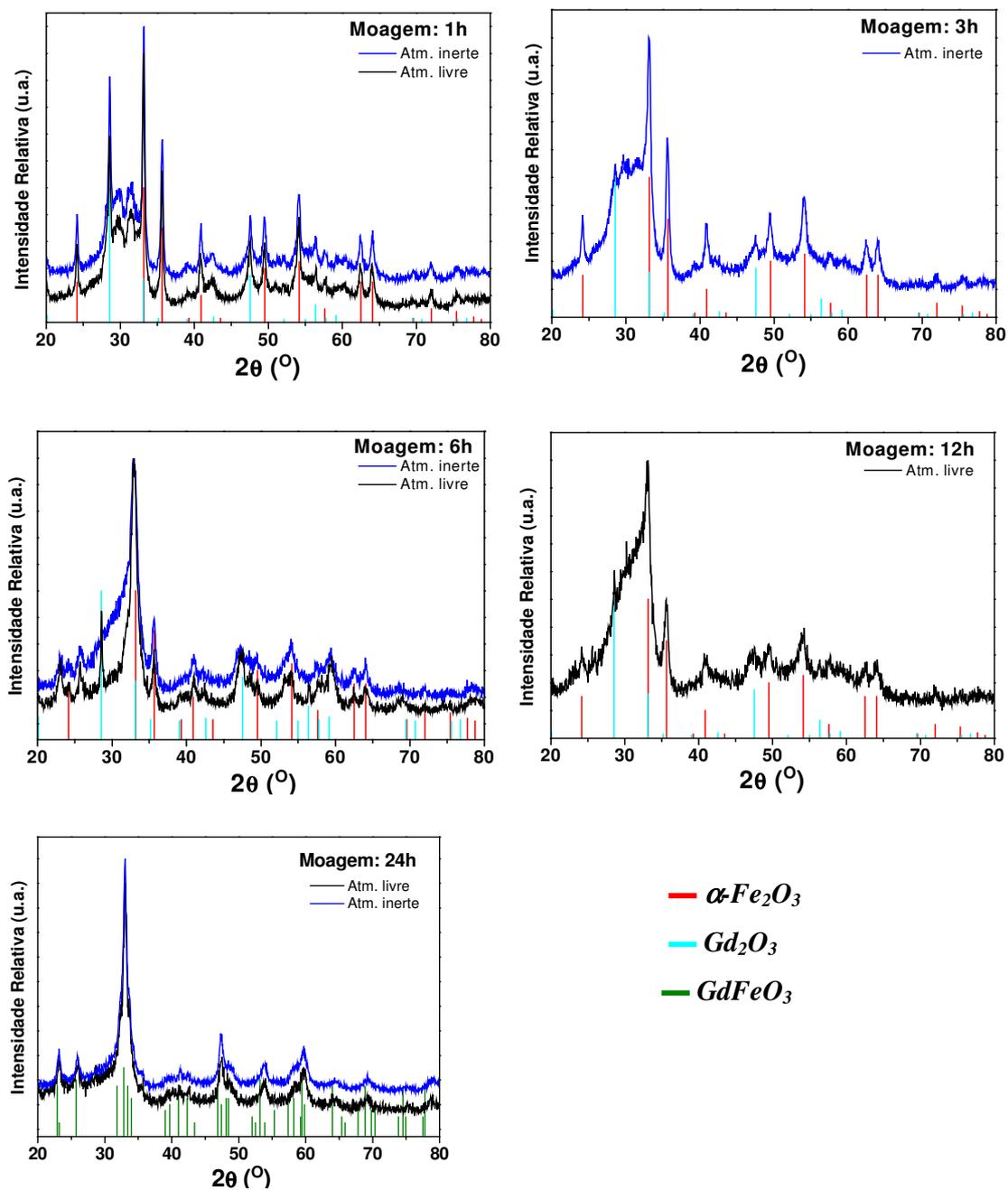
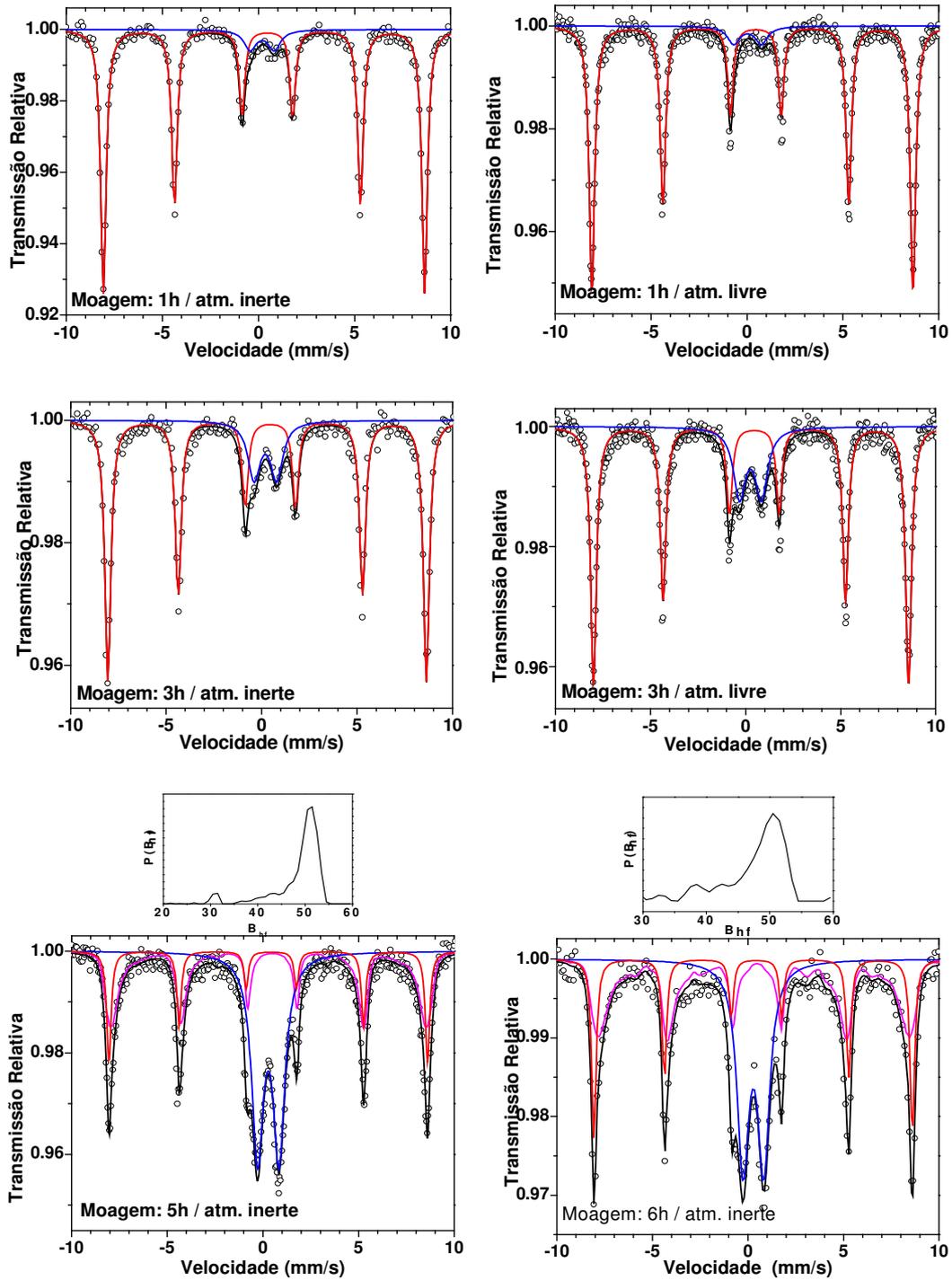


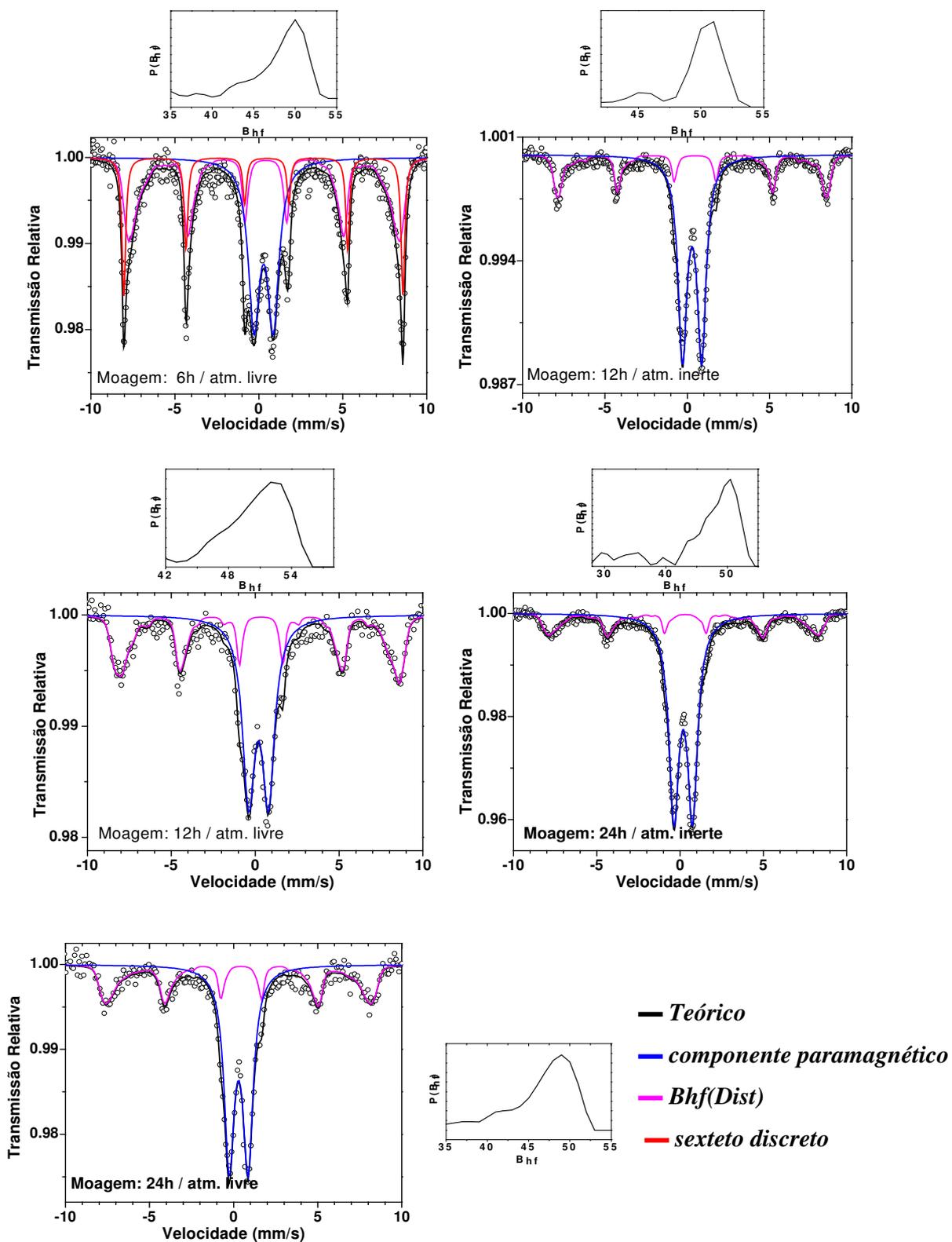
Figura A.1- Difratoformas de raios X para amostras do sistema  $Gd_3Hem_5$  como-moído.

Figura A.2 - Espectros Mössbauer para as amostras Como-Móidas.



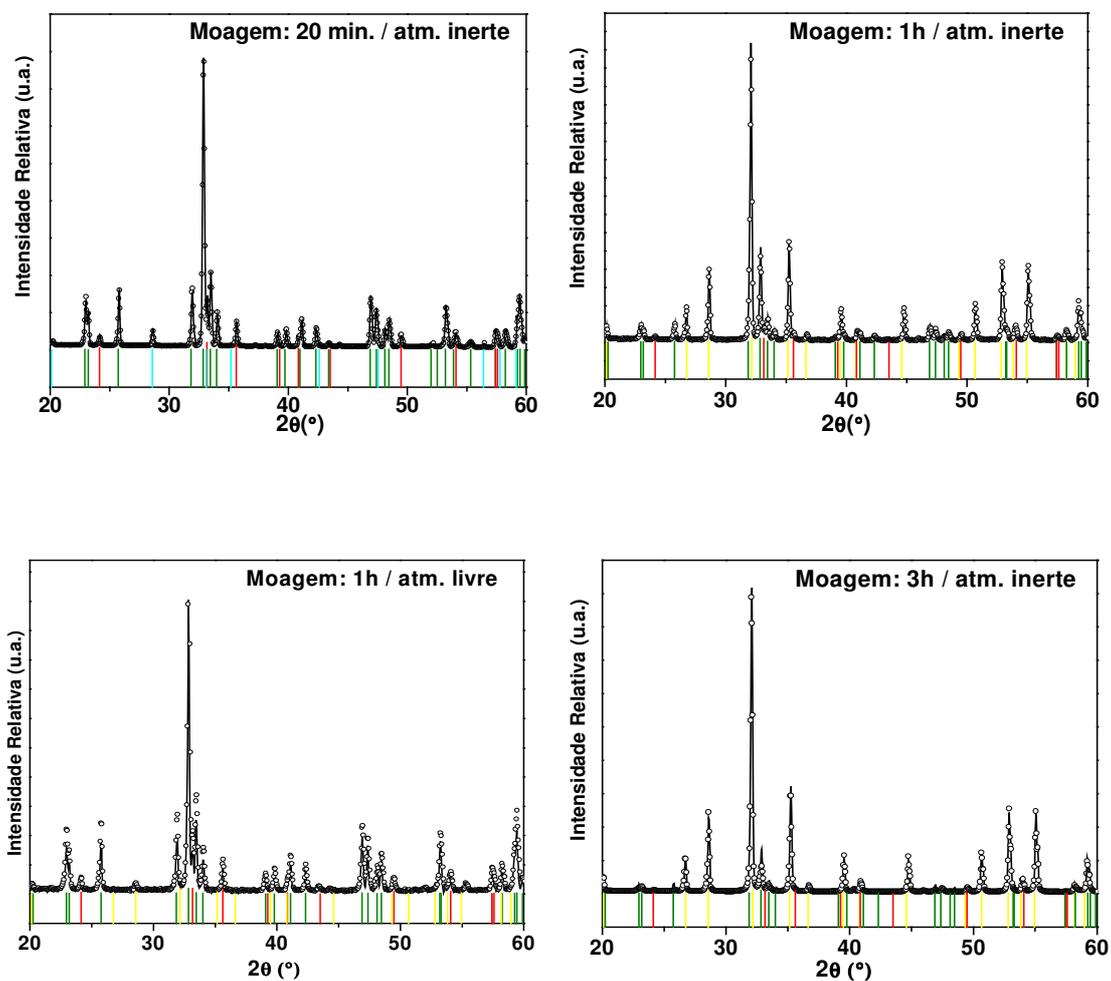
— Teórico; — componente paramagnético; —  $Bhf(Dist)$ ; — sexteto discreto.

Cont. Fig. A.2

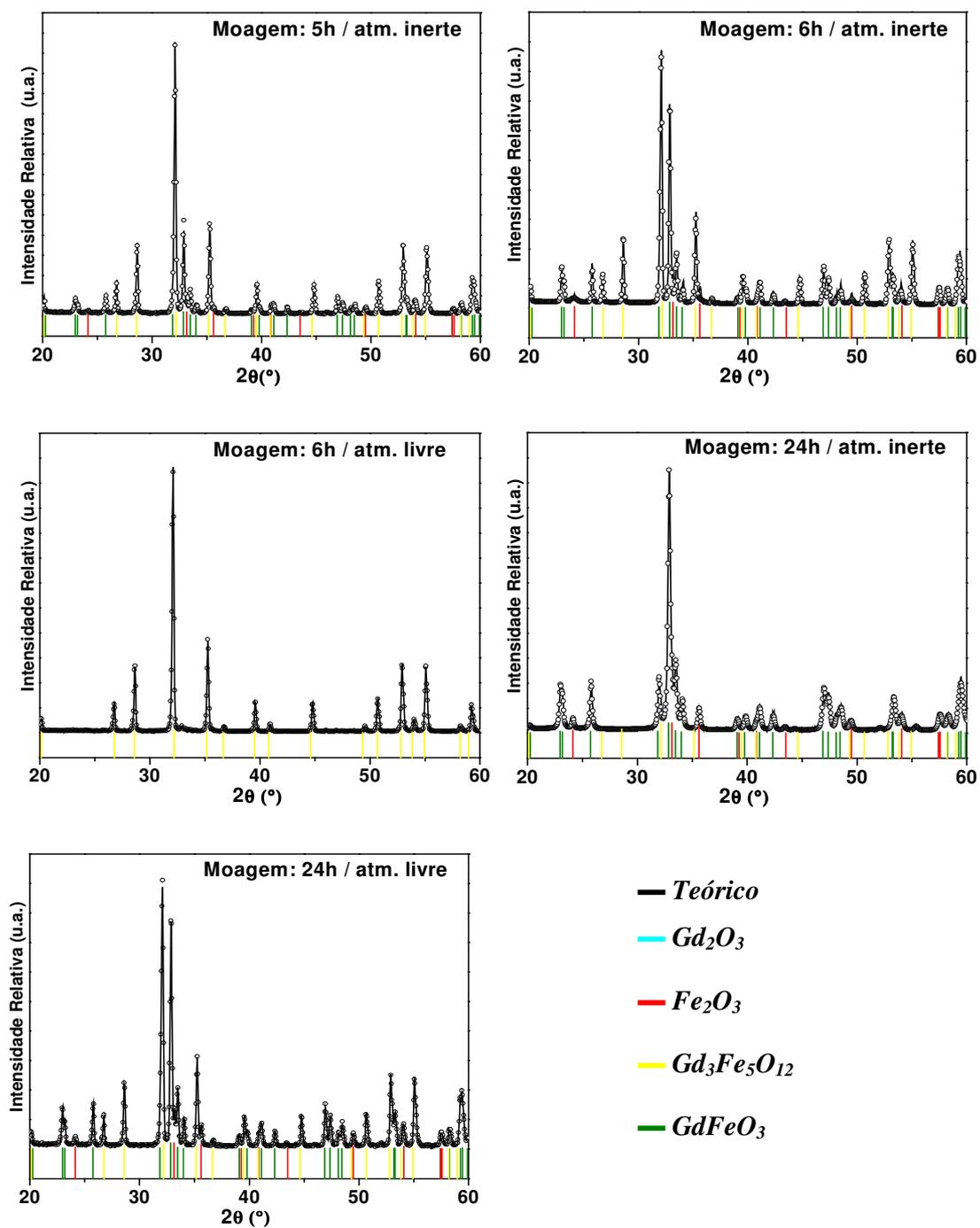


1.000 °C / 2h

Figura A.3 –Difratogramas de amostras do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> tratadas a 1.000 °C/2h, após serem submetidas a diferentes condições de moagem.



Cont. Fig. A.3



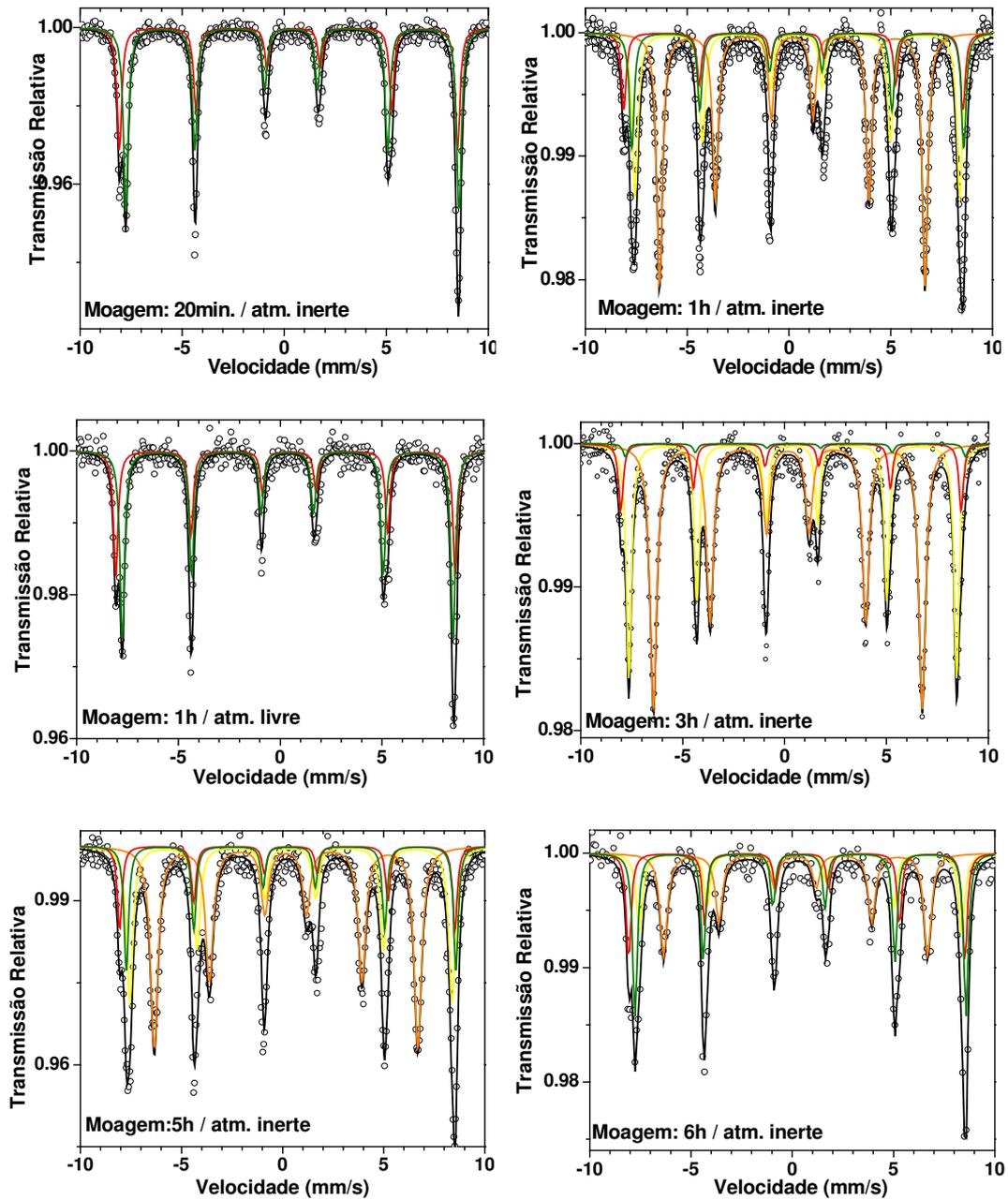
*Tabela A.3 - Parâmetros refinados a partir da análise Rietveld para as amostras do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> tratadas a 1.000 °C/2h.*

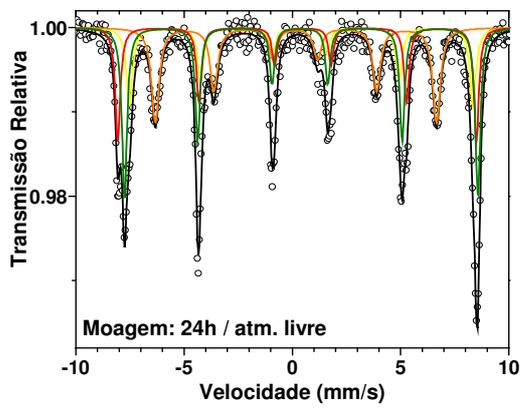
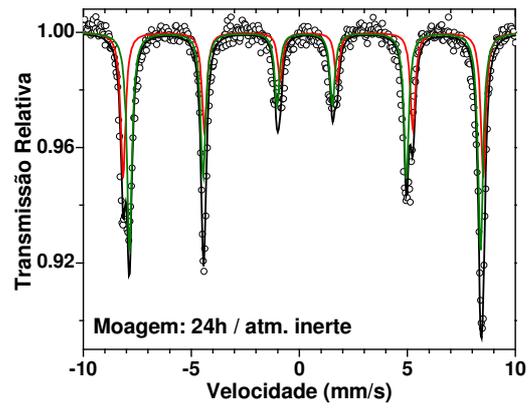
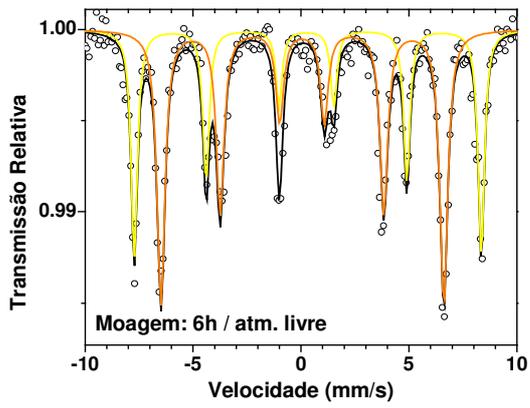
| Tempo de Moagem | Atm. de Moagem | Fase                                            | Frações Peso | Posições Atômicas                          |                                                                         |                                             |                                           |
|-----------------|----------------|-------------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 20min.          | Inerte         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0,255        | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|                 |                | GdFeO <sub>3</sub>                              | 0,728        | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,10<br>Y=0,47<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,30<br>Z=0,05 |
|                 |                | Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0,017        | <b>Gd(1)</b><br>X=Y=Z=0,25                 | <b>Gd(2)</b><br>X=0,46<br>Y=0,0<br>Z=0,25                               | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,35<br>Z=0,12   |                                           |
| 1h              | Inerte         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0,067        | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|                 |                | GdFeO <sub>3</sub>                              | 0,187        | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,47<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,29<br>Z=0,05 |
|                 |                | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 0,746        | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,029<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |
| 3h              | Inerte         | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 0,027        | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|                 |                | GdFeO <sub>3</sub>                              | 0,121        | <b>Gd(1)</b><br>X=0,99<br>Y=0,02<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,06<br>Y=0,49<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,72<br>Y=0,28<br>Z=0,03 |
|                 |                | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 0,852        | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |

|            |               |                                       |       |                                            |                                                                         |                                             |                                           |
|------------|---------------|---------------------------------------|-------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>5h</b>  |               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,065 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            |               | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,115 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,46<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,71<br>Y=0,31<br>Z=0,05 |
|            |               | $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0,820 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |
| <b>6h</b>  | <b>Inerte</b> | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,132 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            |               | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,343 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,99<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,10<br>Y=0,46<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,70<br>Y=0,29<br>Z=0,05 |
|            |               | $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0,525 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |
| <b>24h</b> |               | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,257 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,35          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,32<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            |               | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,743 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,09<br>Y=0,48<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,30<br>Z=0,05 |
| <b>1h</b>  | <b>Livre</b>  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,249 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,36          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,33<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            |               | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,739 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,47<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,29<br>Z=0,05 |
|            |               | $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0,012 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |

|            |                                       |        |                                            |                                                                         |                                             |                                           |
|------------|---------------------------------------|--------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------|
| <b>6h</b>  | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,024  | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,36          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,33<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,014  | <b>Gd(1)</b><br>X=0,99<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,10<br>Y=0,46<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,70<br>Y=0,29<br>Z=0,05 |
|            | $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0,0962 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,026<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |
| <b>24h</b> | $\text{Fe}_2\text{O}_3$               | 0,156  | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,36          |                                                                         | <b>O(1)</b><br>X=0,33<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                           |
|            | $\text{GdFeO}_3$                      | 0,362  | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5                                        | <b>O(1)</b><br>X=0,10<br>Y=0,48<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,30<br>Z=0,05 |
|            | $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ | 0,482  | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,029<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |                                           |

Figura A.4- Espectros Mössbauer para amostras do sistema  $Gd_3Hem_5$  moídas e tratadas a  $1.000^\circ C/2h$

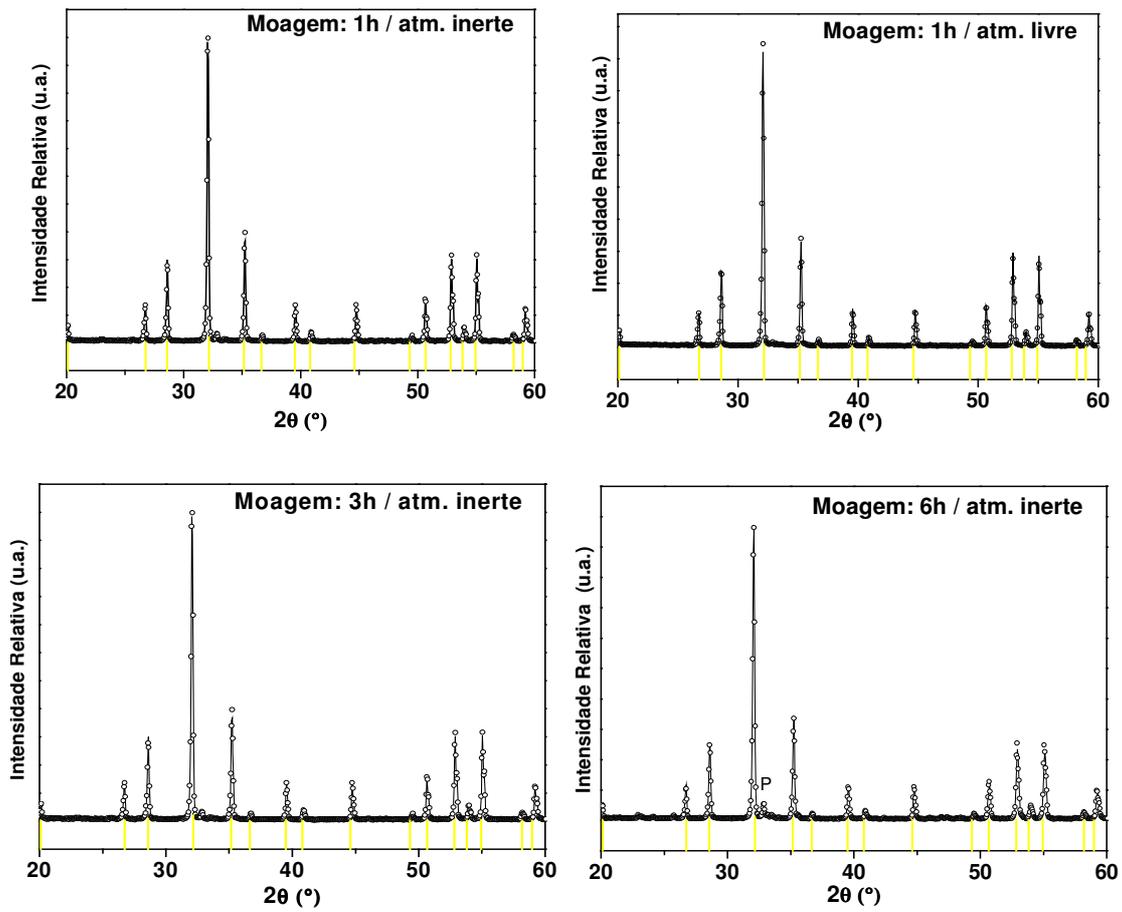




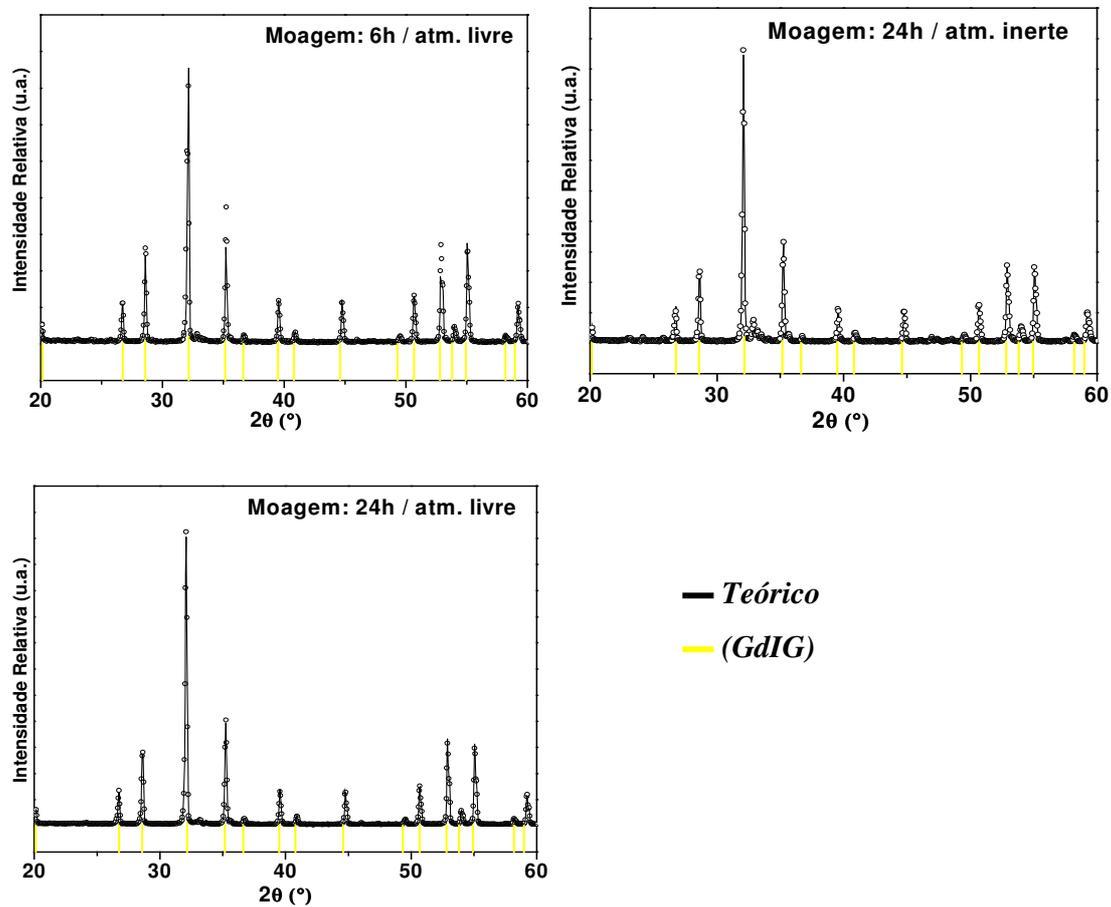
- Teórico
- $Fe_2O_3$
- Sítio 16a (GdIG)
- Sítio 24d (GdIG)
- $GdFeO_3$ .

1.100 °C / 3h

Figura A.5 – Difratomogramas de amostras do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> tratadas a 1.100 °C/3h, após serem submetidas a diferentes condições de moagem.



Cont. Fig. A.5

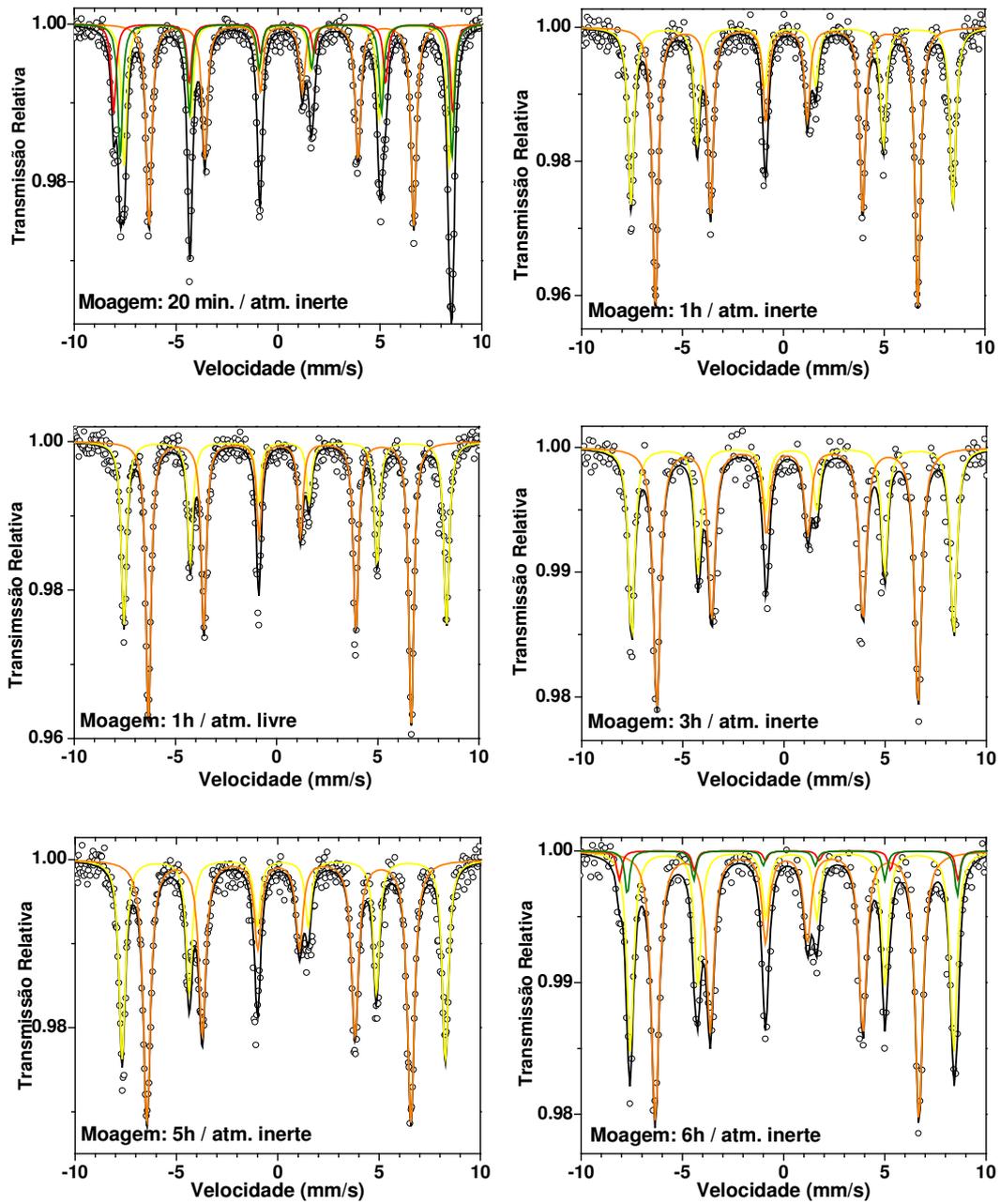


**Tabela A.4 – Parâmetros refinados Rietveld para amostras moídas em atm. inerte, livre e tratadas a 1.100 °C/3h.**

| Tempo de Moagem | Atmosfera de Moagem | Fase                                            | Parâmetros de Rede (Å)           | Fração Peso | Posições Atômicas                          |                                  |                                            |                                             |
|-----------------|---------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|-------------|--------------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| <b>20min.</b>   |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0341<br>c=13,7300            | 0,037       | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,035         |                                  | <b>O(1)</b><br>X=-0,3<br>Y=0,0<br>Z=0,25   |                                             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3522<br>b=5,6080<br>c=7,6723 | 0,326       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5 | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,43<br>Z=0,25  | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,28<br>Z=0,05   |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4782                        | 0,637       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=0,0<br>Y=Z=0,0 | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,025<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |
| <b>3h</b>       |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3531<br>b=5,5991<br>c=7,6745 | 0,021       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,97<br>Y=0,05<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5 | <b>O(1)</b><br>X=0,07<br>Y=0,51<br>Z=0,25  | <b>O(2)</b><br>X=0,68<br>Y=0,34<br>Z=0,03   |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4810                        | 0,979       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0        | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,029<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |
| <b>6h</b>       | Inerte              | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0322<br>c=13,7409            | 0,030       | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,035         |                                  | <b>O(1)</b><br>X=-0,3<br>Y=0,0<br>Z=0,25   |                                             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3462<br>b=5,4732<br>c=7,7391 | 0,027       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,99<br>Y=0,02<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5 | <b>O(1)</b><br>X=0,06<br>Y=0,49<br>Z=0,25  | <b>O(2)</b><br>X=0,71<br>Y=0,28<br>Z=0,03   |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4612                        | 0,943       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0        | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,029<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |
| <b>24h</b>      |                     | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0043<br>c=13,7500            | 0,053       | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,034         |                                  | <b>O(1)</b><br>X=-0,26<br>Y=0,0<br>Z=0,25  |                                             |
|                 |                     | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,3550<br>b=5,6033<br>c=7,6725 | 0,059       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,99<br>Y=0,02<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5 | <b>O(1)</b><br>X=0,06<br>Y=0,48<br>Z=0,25  | <b>O(2)</b><br>X=0,68<br>Y=0,34<br>Z=0,03   |
|                 |                     | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,4771                        | 0,888       | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0        | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>X=-0,029<br>Y=0,05<br>Z=0,15 |

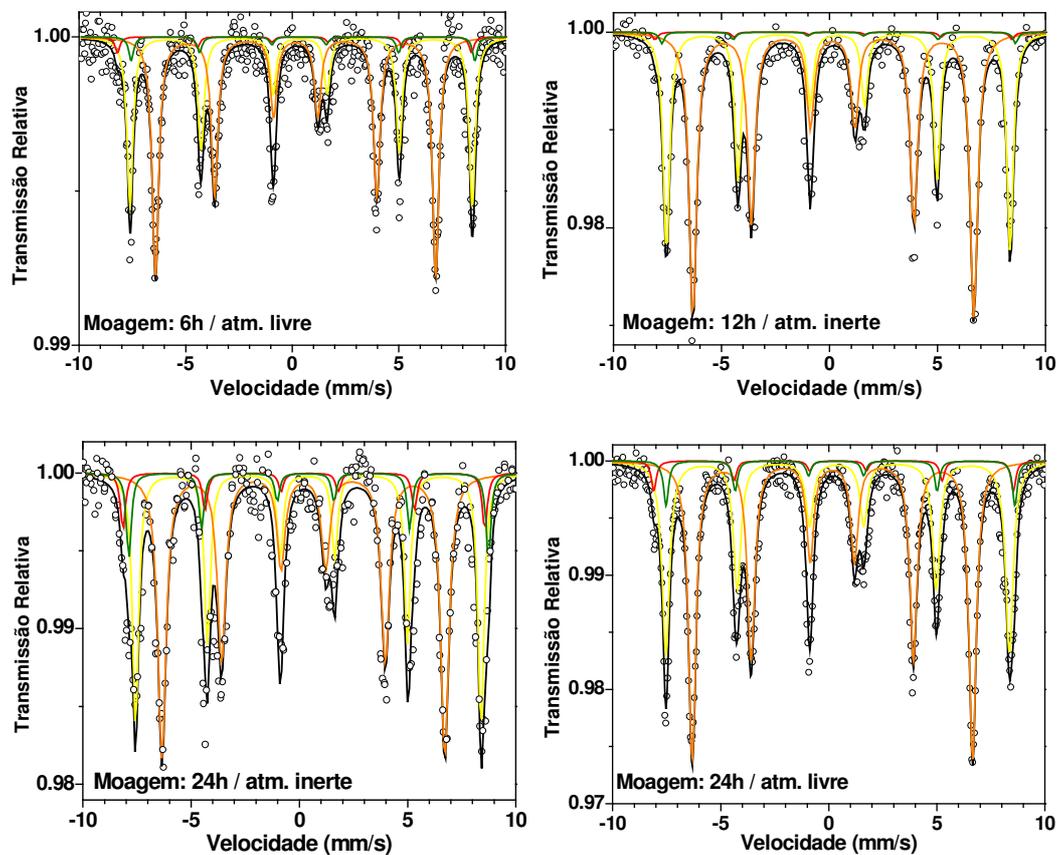
|            |       |                                                 |                               |       |                                              |                                     |                                             |                                                |
|------------|-------|-------------------------------------------------|-------------------------------|-------|----------------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------------------|------------------------------------------------|
|            |       |                                                 |                               |       |                                              | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,36   | <b>O(1)</b><br>X=0,33<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                                |
| <b>1h</b>  |       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,0408<br>c=13,747          | 0,015 |                                              |                                     |                                             |                                                |
|            |       | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,361<br>b=5,589<br>c=7,677 | 0,007 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25   | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5    | <b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,47<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,69<br>Y=0,29<br>Z=0,05      |
|            |       | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,478                      | 0,978 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25   | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0           | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25  | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15    |
| <b>6h</b>  |       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,039<br>c=13,745           | 0,024 |                                              | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,0356 | <b>O(1)</b><br>X=-0,33<br>Y=0,0<br>Z=0,25   |                                                |
|            |       | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,361<br>b=5,589<br>c=7,677 | 0,016 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,983<br>Y=0,063<br>Z=0,25 | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5    | <b>O(1)</b><br>X=0,100<br>Y=0,475<br>Z=0,25 | <b>O(2)</b><br>X=0,696<br>Y=0,298<br>Z=0,05    |
|            | Livre | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,473                      | 0,960 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25   | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0           | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25  | <b>O(1)</b><br>X=-0,0278<br>Y=0,053<br>Z=0,152 |
| <b>24h</b> |       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | a=5,039<br>c=13,751           | 0,038 |                                              | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,036  | <b>O(1)</b><br>X=0,26<br>Y=0,0<br>Z=0,25    |                                                |
|            |       | GdFeO <sub>3</sub>                              | a=5,361<br>b=5,588<br>c=7,676 | 0,004 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,98<br>Y=0,06<br>Z=0,25   | <b>Fe(1)</b><br>X=Z=0,0<br>Y=0,5    | <b>O(1)</b><br>X=0,12<br>Y=0,38<br>Z=0,25   | <b>O(2)</b><br>X=0,74<br>Y=0,28<br>Z=0,07      |
|            |       | Gd <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | a=12,479                      | 0,958 | <b>Gd(1)</b><br>X=0,125<br>Y=0,0<br>Z=0,25   | <b>Fe(1)</b><br>X=Y=Z=0,0           | <b>Fe(2)</b><br>X=0,375<br>Y=0,0<br>Z=0,25  | <b>O(1)</b><br>X=-0,027<br>Y=0,05<br>Z=0,15    |

Figura A.6 – Espectros Mössbauer para amostras moídas e tratadas a  $1.100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .



— Teórico; —  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; — Sítio 16a e — Sítio 24d -  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ; —  $\text{GdFeO}_3$ .

Cont. Fig. A.6



---

— Teórico; —  $Fe_2O_3$ ; — Sítio 16a e — Sítio 24d -  $Gd_3Fe_5O_{12}$ ; —  $GdFeO_3$ .

# SISTEMA Y3Hem5

## Como-Moído

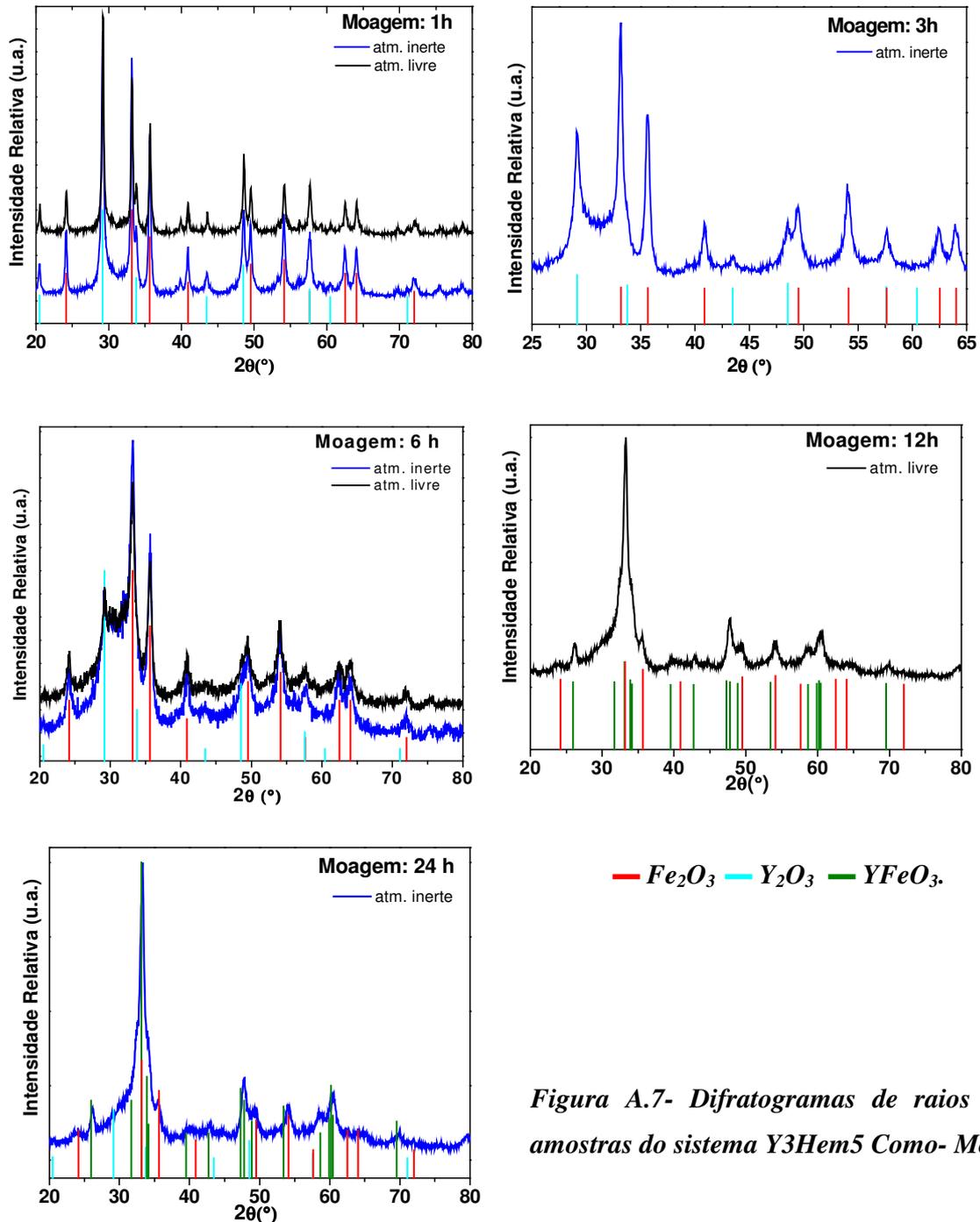
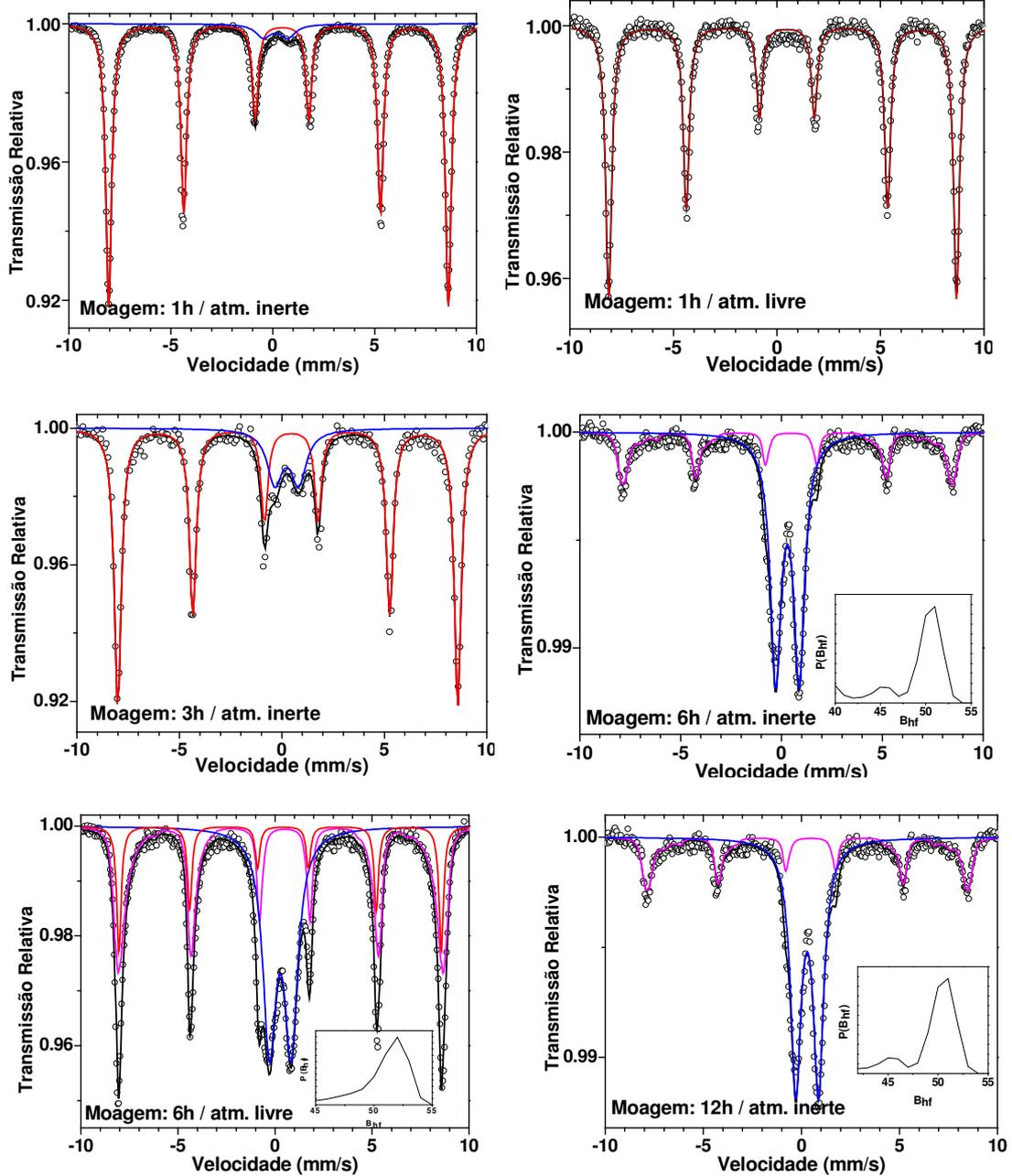
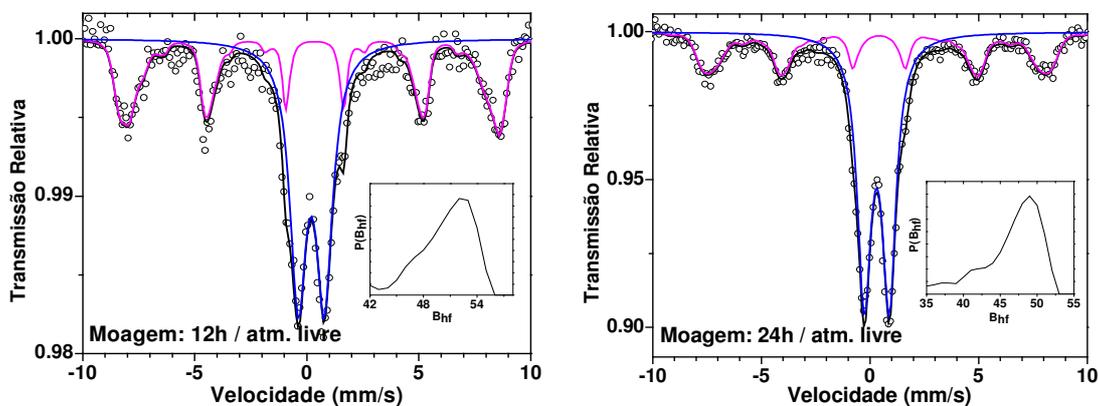


Figura A.7- Difrátogramas de raios X para amostras do sistema Y3Hem5 Como- Moído.

Figura A.8 – Espectros Mössbauer para o sistema  $Y_3\text{Hem}_5$  Como-Móidos.



Cont. Fig. A.8



— Teórico; — componente paramagnético — Bhf(Dist); — sexteto discreto.

1.000 °C / 2h

Tabela A.5 - Parâmetros refinados a partir da análise Rietveld para a amostra moída por 1h em atmosfera inerte e tratada a 1.000 °C/2h.

| Fase                           | Frações Peso | Posições Atômicas                                         |                                                            |
|--------------------------------|--------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,280        | <b>Fe(1)</b><br>Ocup.=0,72<br>X=Y=0,0<br>Z=0,358          | <b>O(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=0,287<br>Y=0,0<br>Z=0,25     |
|                                |              | <b>Y(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=-0,019<br>Y=0,068<br>Z=0,25 | <b>O(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=-0,305<br>Y=0,305<br>Z=0,056 |
| YFeO <sub>3</sub>              | 0,708        | <b>Fe(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=Z=0,0<br>Y=0,5             | <b>O(2)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=0,117<br>Y=0,457<br>Z=0,25   |
|                                |              | <b>Y(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=Y=Z=0,25                    | <b>O(1)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=0,109<br>Y=0,348<br>Z=0,119  |
| Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 0,012        | <b>Y(2)</b><br>Ocup.=1,0<br>X=0,467<br>Y=0,0<br>Z=0,250   |                                                            |
|                                |              |                                                           |                                                            |

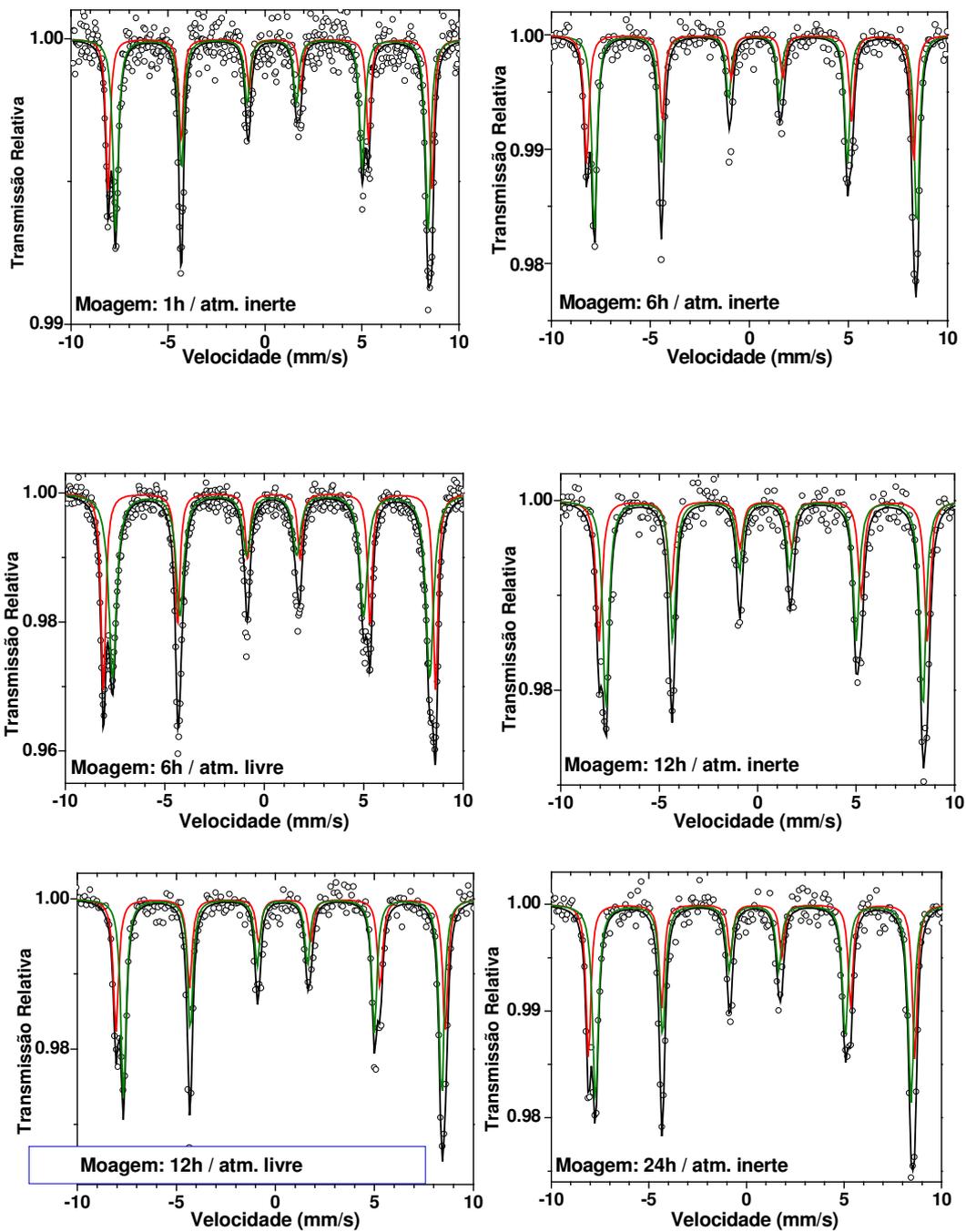
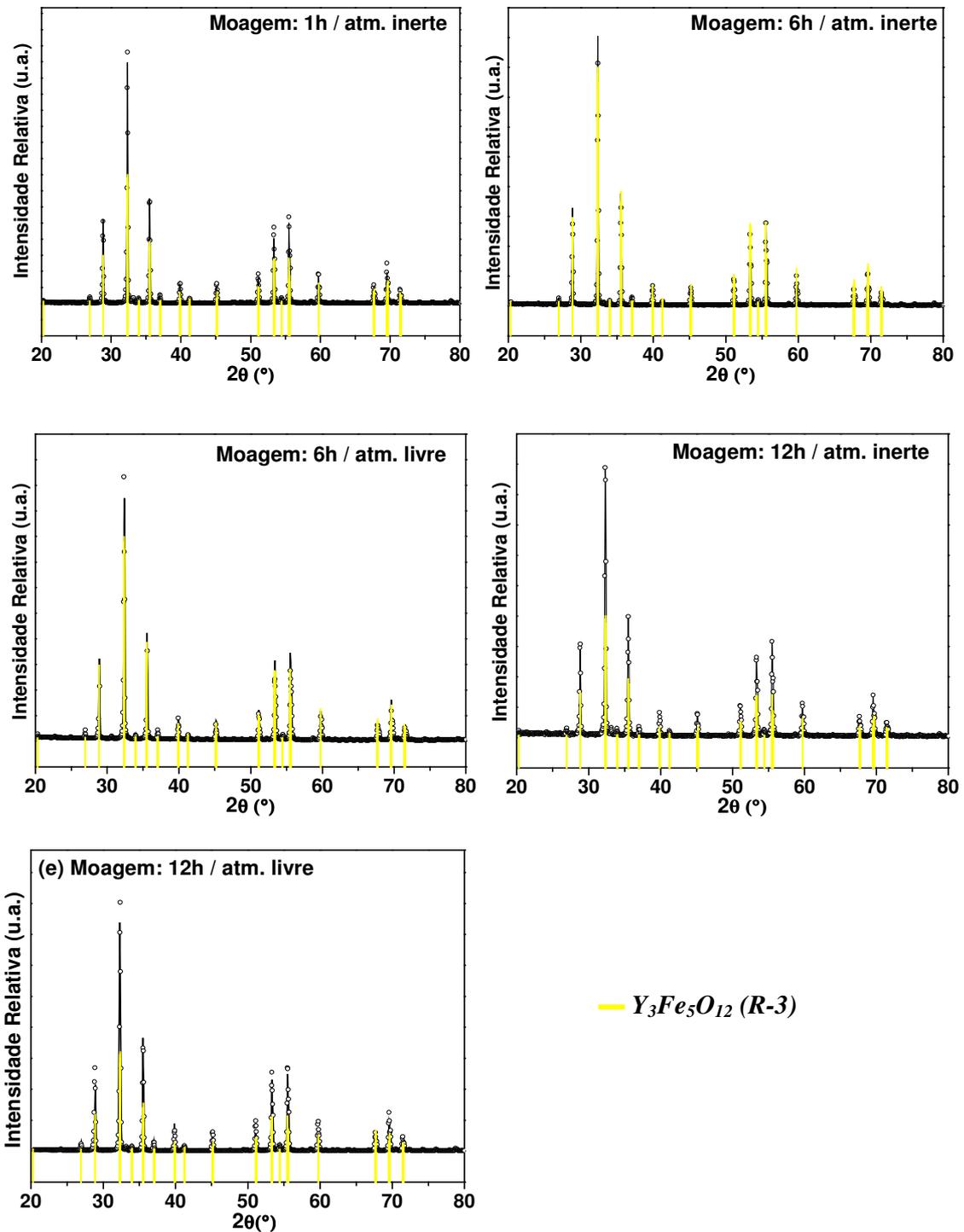


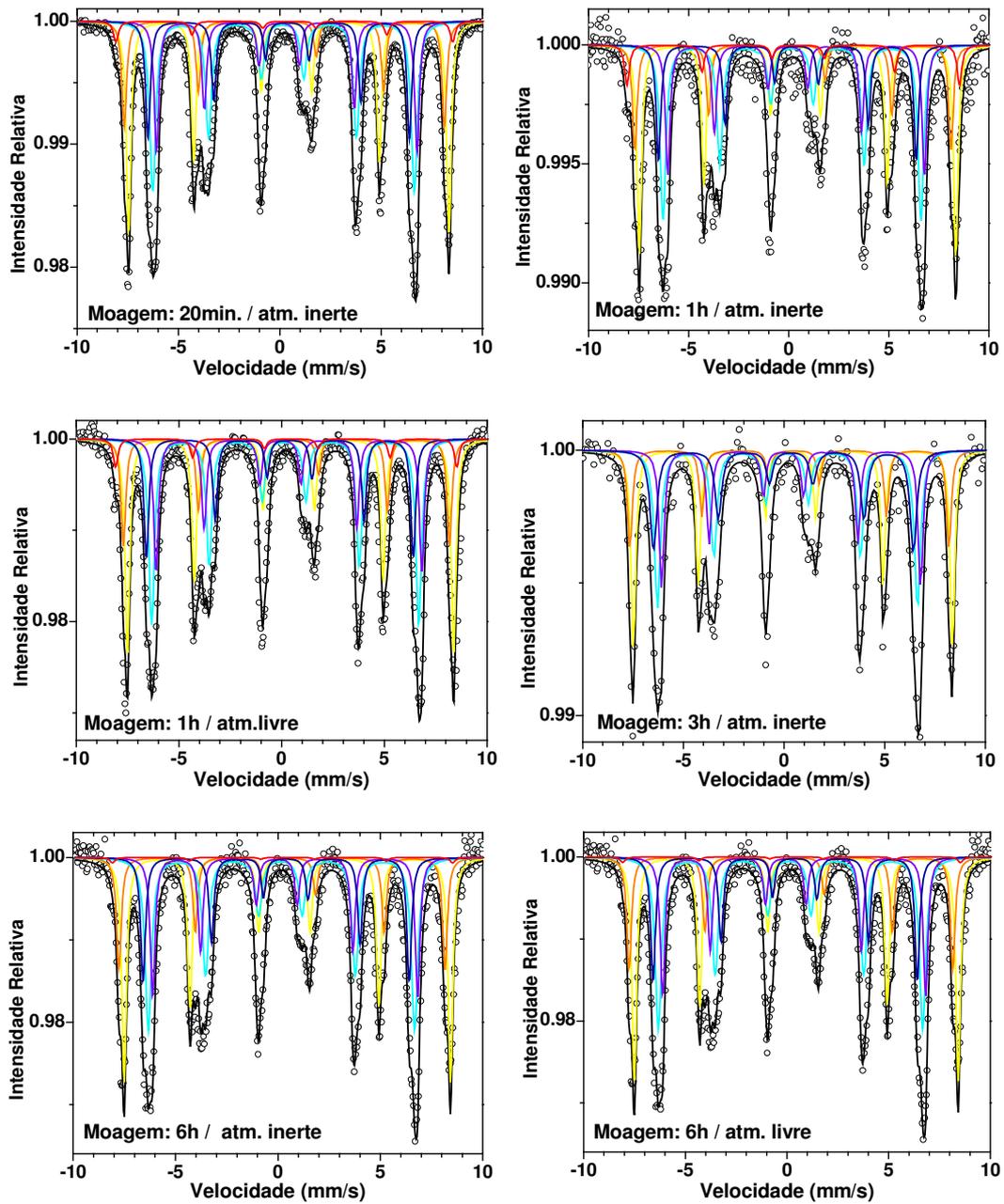
Figura A.9 - Espectros Mössbauer para as amostras do sistema Y3Hem5 e tratadas a 1.000 °C/2h.

—  $YFeO_3$ , —  $Fe_2O_3$ .

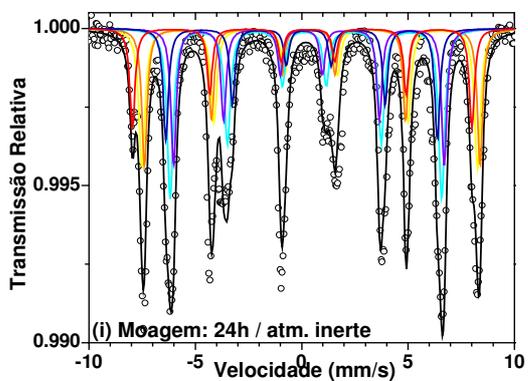
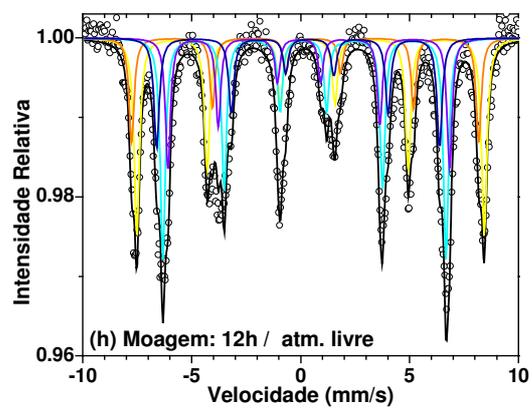
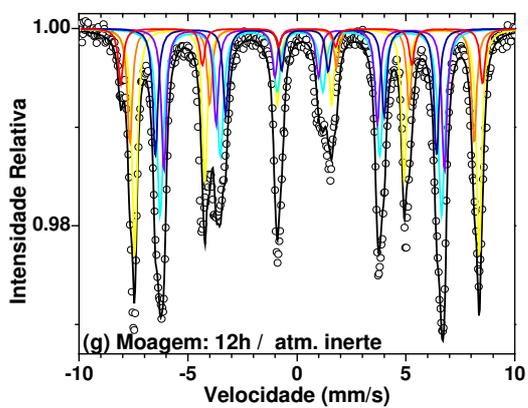


**Figura A.10**– Difratomogramas refinados para as amostras do sistema  $Y_3Hem_5$  moídas e tratadas a  $1.100^\circ C/3h$ .

Figura A.11 – Espectros Mössbauer das amostras do sistema Y3Hem5 moídas e tratadas a 1.100 °C/3h.



Cont. Fig. A.11



(YIG)

- *Sítio octaedral 1*
- *Sítio octaedral 2*
- *Sítio tetraedral 1*
- *Sítio tetraedral 2*
- *Sítio tetraedral 3*
- *Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

**Tabela A.6 – Parâmetros refinados das fases presentes nas amostras moídas e tratadas a 1.100 °C/3h**

| Tempo de Moagem  | Fases                                          | Fração Peso | Posições atômicas                                                                    |                                                                                                                 |                                                                                                                  |
|------------------|------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>1h Inerte</b> | Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub> | 0,984       | Ocup.=1,0                                                                            | Ocup.=1,0                                                                                                       | Ocup.=1,0                                                                                                        |
|                  |                                                |             | Y(1)<br>X=0,129<br>Y=-0,0<br>Z=0,251                                                 | Fe(O1)<br>X=Y=Z=0,0<br>Fe(O2)<br>X=Y=0,0<br>Z=0,499<br>Fe(O3)<br>X=0,0<br>Y=Z=0,5<br>Fe(O4)<br>X=0,5<br>Y=Z=0,0 | O(4)<br>X=0,23<br>Y=0,06<br>Z=0,08<br>O(5)<br>X=0,08<br>Y=-0,08<br>Z=0,37<br>O(6)<br>X=0,12<br>Y=-0,26<br>Z=0,17 |
|                  |                                                |             | Fe(T1)<br>X=0,202<br>Y=0,164<br>Z=0,416<br>Fe(T2)<br>X=0,292<br>Y= -0,169<br>Z=0,575 | Z = 0,12<br>O(2)<br>X=0,39<br>Y=0,21<br>Z=0,017<br>O(3)<br>X=-0,28<br>Y=-0,24<br>Z=0,13                         | O(7)<br>X=-0,05<br>Y=0,64<br>Z=-0,05<br>O(8)<br>X=0,08<br>Y=-0,48<br>Z=0,07                                      |
|                  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 0,016       | Fe(1) Ocup.=1,0<br>X=Y=0,0<br>Z=0,355                                                | O(1) Ocup.=1,0<br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25                                                                     |                                                                                                                  |

|                  |                 |       |                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|------------------|-----------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>6h Inerte</b> | $Y_3Fe_5O_{12}$ | 1,0   | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Y(1)</b><br>X=0,126<br>Y=-0,0<br>Z=0,252<br><b>Y(2)</b><br>X=0,293<br>Y=0,332<br>Z=0,584<br><b>Fe(T1)</b><br>X=0,206<br>Y=0,165<br>Z=0,415<br><b>Fe(T2)</b><br>X=0,292<br>Y=-0,168<br>Z=0,58                                     | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Fe(O1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(O2)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,5<br><b>Fe(O3)</b><br>X=0,0<br>Y=Z=0,5<br><b>Fe(O4)</b><br>X=0,5<br>Y=Z=0,0<br><b>O(1)</b><br>X=Y=0,08<br>Z=0,11<br><b>O(2)</b><br>X=0,27<br>Y=0,12<br>Z=0,31<br><b>O(3)</b><br>X=-0,43<br>Y=-0,37<br>Z=0,55 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>O(4)</b><br>X=0,48<br>Y=0,11<br>Z=0,41<br><b>O(5)</b><br>X=0,0<br>Y=-0,09<br>Z=0,39<br><b>O(6)</b><br>X=0,14<br>Y=-0,12<br>Z=0,17<br><b>O(7)</b><br>X=-0,05<br>Y=0,37<br>Z=-0,04<br><b>O(8)</b><br>X=0,38<br>Y=-0,10<br>Z=0,07               |
|                  |                 |       | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Y(1)</b><br>X=0,126<br>Y=-0,003<br>Z=0,252<br><b>Y(2)</b><br>X=0,293<br>Y=0,332<br>Z=0,589<br><b>Fe(T1)</b><br>X=0,2049<br>Y=0,1695<br>Z=0,4152<br><b>Fe(T2)</b><br>X=0,292<br>Y=-0,164<br>Z=0,583<br><b>Fe(O1)</b><br>X=Y=Z=0,0 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Fe(O2)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,499<br><b>Fe(O3)</b><br>X=0,0<br>Y=Z=0,5<br><b>Fe(O4)</b><br>X=0,5<br>Y=Z=0,0<br><b>O(1)</b><br>X=Y=0,099<br>Z=0,1049<br><b>O(2)</b><br>X=0,25<br>Y=0,097<br>Z=0,318<br><b>O(3)</b><br>X=-0,440<br>Y=-0,389<br>Z=0,523                     | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>O(4)</b><br>X=0,449<br>Y=0,068<br>Z=0,416<br><b>O(5)</b><br>X=0,0<br>Y=-0,094<br>Z=0,386<br><b>O(6)</b><br>X=0,152<br>Y=-0,104<br>Z=0,155<br><b>O(7)</b><br>X=-0,04<br>Y=0,383<br>Z=-0,032<br><b>O(8)</b><br>X=0,390<br>Y=-0,077<br>Z=0,0402 |
| <b>6h Livre</b>  | $Y_3Fe_5O_{12}$ | 0,984 |                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|                  | $Fe_2O_3$       | 0,016 | <b>Fe(1) Ocup.=1,0</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,355                                                                                                                                                                                                            | <b>O(1) Ocup.=1,0</b><br>X=0,305<br>Y=0,0<br>Z=0,25                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                                                     |

|                            |                 |       |                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        |                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------|-----------------|-------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>12</b><br><b>Inerte</b> | $Y_3Fe_5O_{12}$ | 0,972 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Y(1)</b><br>X=0,126<br>Y=-0,0<br>Z=0,25<br><b>Y(2)</b><br>X=0,29<br>Y=0,33<br>Z=0,58<br><b>Fe(T1)</b><br>X=0,21<br>Y=0,17<br>Z=0,42<br><b>Fe(T2)</b><br>X=0,30<br>Y=-0,17<br>Z=0,58              | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Fe(O1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(O2)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,45<br><b>Fe(O3)</b><br>X=0,0<br>Y=0,51<br>Z=0,48<br><b>Fe(O4)</b><br>X=0,5<br>Y=Z=0,0<br><b>O(1)</b><br>X=0,11<br>Y=0,07<br>Z=0,12<br><b>O(2)</b><br>X=0,24<br>Y=0,11<br>Z=0,31<br><b>O(3)</b><br>X=-0,44<br>Y=-0,37<br>Z=0,56       | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>O(4)</b><br>X=0,48<br>Y=0,09<br>Z=0,42<br><b>O(5)</b><br>X=0,0<br>Y=-0,08<br>Z=0,38<br><b>O(6)</b><br>X=0,14<br>Y=-0,13<br>Z=0,17<br><b>O(7)</b><br>X=-0,05<br>Y=0,37<br>Z=-0,05<br><b>O(8)</b><br>X=0,39<br>Y=-0,10<br>Z=0,07                 |
|                            | $Fe_2O_3$       | 0,028 | <b>Fe(1)</b><br><b>Ocup.=1,0</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,355                                                                                                                                                                  | <b>O(1)</b><br><b>Ocup.=1,0</b><br>X=0,30<br>Y=0,0<br>Z=0,25                                                                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                                                                                                       |
| <b>12h</b><br><b>Livre</b> | $Y_3Fe_5O_{12}$ | 0,975 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Y(1)</b><br>X=0,125<br>Y=-0,002<br>Z=0,2525<br><b>Y(2)</b><br>X=0,293<br>Y=0,333<br>Z=0,585<br><b>Fe(T1)</b><br>X=0,207<br>Y=0,165<br>Z=0,417<br><b>Fe(T2)</b><br>X=0,292<br>Y=-0,165<br>Z=0,584 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>Fe(O1)</b><br>X=Y=Z=0,0<br><b>Fe(O2)</b><br>X=Y=0,0<br>Z=0,499<br><b>Fe(O3)</b><br>X=0,0<br>Y=0,500<br>Z=0,500<br><b>Fe(O4)</b><br>X=0,5<br>Y=Z=0,0<br><b>O(1)</b><br>X=0,5<br>Y=0,0<br>Z=0,0<br><b>O(2)</b><br>X=0,248<br>Y=0,097<br>Z=0,331<br><b>O(3)</b><br>X=-0,428<br>Y=-0,376<br>Z=0,540 | <b>Ocup.=1,0</b><br><b>O(4)</b><br>X=0,468<br>Y=0,084<br>Z=0,435<br><b>O(5)</b><br>X=0,003<br>Y=-0,087<br>Z=0,386<br><b>O(6)</b><br>X=0,147<br>Y=-0,111<br>Z=0,152<br><b>O(7)</b><br>X=-0,044<br>Y=0,376<br>Z=-0,042<br><b>O(8)</b><br>X=0,381<br>Y=-0,077<br>Z=0,042 |

---

|                                |       |                  |                  |
|--------------------------------|-------|------------------|------------------|
|                                |       | <b>Fe(1)</b>     | <b>O(1)</b>      |
|                                |       | <b>Ocup.=1,0</b> | <b>Ocup.=1,0</b> |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 0,025 | X=Y=0,0          | X=0,30           |
|                                |       | Z=0,355          | Y=0,0            |
|                                |       |                  | Z=0,25           |

---

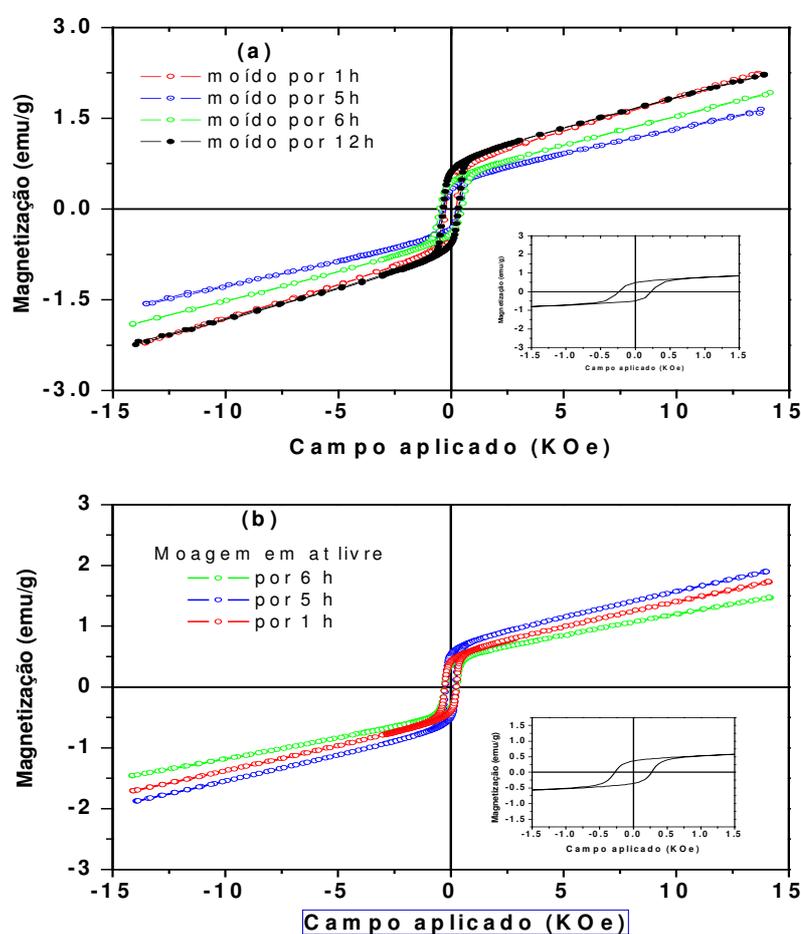
---

<sup>a</sup> Ficha ICSD n° 88507

## 6.2 APÊNDICE B - A MAGNETIZAÇÃO EM AMOSTRAS COMO-TRATADAS

### B.1 Sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>

As curvas de magnetização em função de campo aplicado, obtidas para algumas amostras do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub>, moídas por diferentes tempos e atmosferas e posteriormente tratadas a 1.100<sup>0</sup>C/3h, são mostradas na figura B.1.



*Figura B.1 - Curvas de magnetização em função do campo aplicado para as amostras do sistema Gd<sub>3</sub>Hem<sub>5</sub> tratadas a 1.100<sup>0</sup>C/3h, moídas previamente por diferentes tempos, em atmosfera inerte (a) e livre (b).*

*Os inserts mostram as curvas de magnetização de amostras moídas por 1h nas respectivas atmosferas.*

As curvas são compostas por duas aparentes contribuições: uma com histerese, característica de fases com momento magnético (FM ou FMI), e outra que vai linearmente com o campo aplicado, possivelmente associada com as fases antiferromagnéticas  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou  $\text{GdFeO}_3$ .

Do ponto de vista do magnetismo, é um sistema complexo haja visto a presença de até 3 fases magnéticas na amostra, e cujas frações dependem da atmosfera de moagem. Observe-se que não há saturação até o campo máximo aplicado.

A tabela B.1 mostra os valores obtidos para a magnetização e campo coercivo em função do tempo e atmosfera de moagem para esta série de amostras.

A continuidade desta análise demanda, certamente, por um número maior de caracterizações, envolvendo ambas atmosferas.

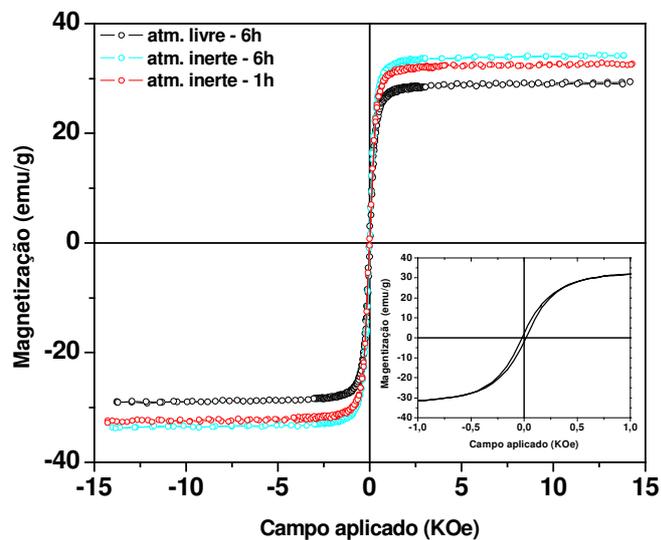
***Tabela B.1 – Valores da magnetização a 14 KOe e do campo coercivo para amostras do sistema Gd3Hem5 moídas e tratadas a 1.100<sup>o</sup>C/3h .***

| <b>Sistema</b> | <b>Atmosfera de Moagem</b> | <b>Tempo de Moagem (h)</b> | <b>M (emu/g) a 14 KOe</b> | <b>H<sub>C</sub> (Oe)</b> |
|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|
| <b>Gd3Hem5</b> | <b>Inerte</b>              | 1                          | 1,89                      | 267                       |
|                |                            | 5                          | 1,63                      | 360                       |
|                |                            | 6                          | 1,90                      | 488                       |
|                |                            | 12                         | 2,20                      | 337                       |
|                | <b>Livre</b>               | 1                          | 1,70                      | 267                       |
|                |                            | 5                          | 1,90                      | 254                       |
| 6              |                            | 1,40                       | 267                       |                           |

## Sistema Y3Hem5

A figura B.2 mostra as curvas de magnetização para amostras do sistema Y3Hem5 moídas por 1h em atmosfera inerte e por 6h em atmosfera inerte e livre.

As curvas são características de sistemas nanoestruturados (superparamagnéticos). No entanto, a ocorrência de coercividade não nula, isto é, de uma contribuição histerética, bem como a existência de saturação, sugerem um sistema com distribuição no tamanho de partícula. Este sistema é o YIG que, embora tratado termicamente, ainda apresenta partículas muito finas.



*Figura b.2 – Curvas de magnetização para amostras do sistema Y3Hem5 moído em diferentes tempos e atmosferas: inerte e livre, tratados a  $1.100^{\circ}\text{C}/3\text{h}$ .*

A tabela B.2 mostra os valores da magnetização de saturação e para o campo coercivo.

**Tabela B.2 - Magnetização de saturação e campo coercivo para amostras do sistema Y3Hem5.**

| Sistema | Atmosfera de Moagem | Tempo de Moagem (h) | M <sub>S</sub> (emu/g) a 14KOe | H <sub>C</sub> (Oe) |
|---------|---------------------|---------------------|--------------------------------|---------------------|
| Y3Hem5  | Inerte              | 1                   | 32,0                           | 25,0                |
|         |                     | 6                   | 32,0                           | 23,8                |
|         | Livre               | 6                   | 28,8                           | 24,0                |

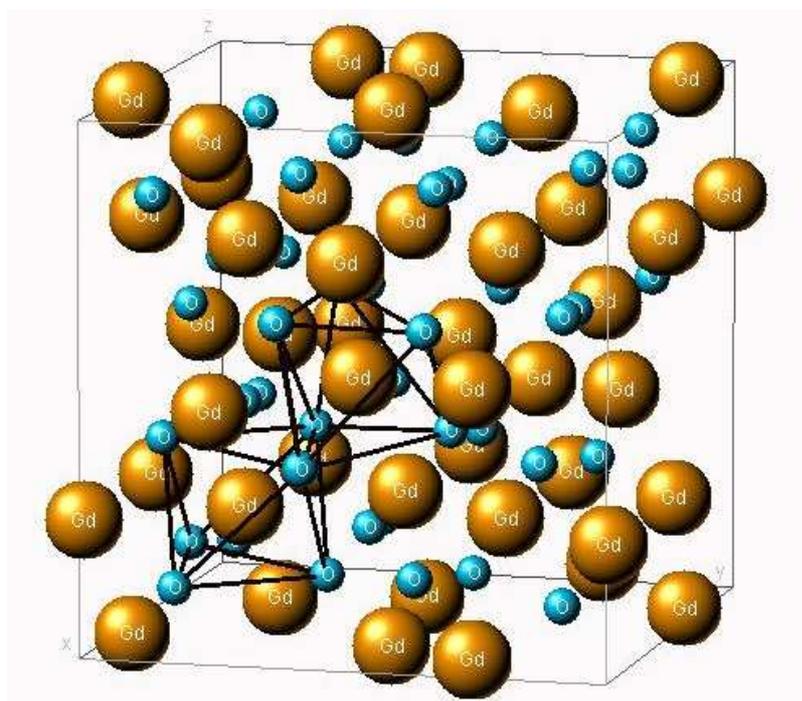
Observa-se que, para as amostras deste sistema, as curvas de magnetização apresentam apenas contribuições características de fases com momento magnético. Possivelmente, evidencia a presença única da granada YIG, conforme verificado por meio das outras caracterizações.

## 6.3 APÊNDICE C – PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE PRECURSORES E PEROVSKITAS

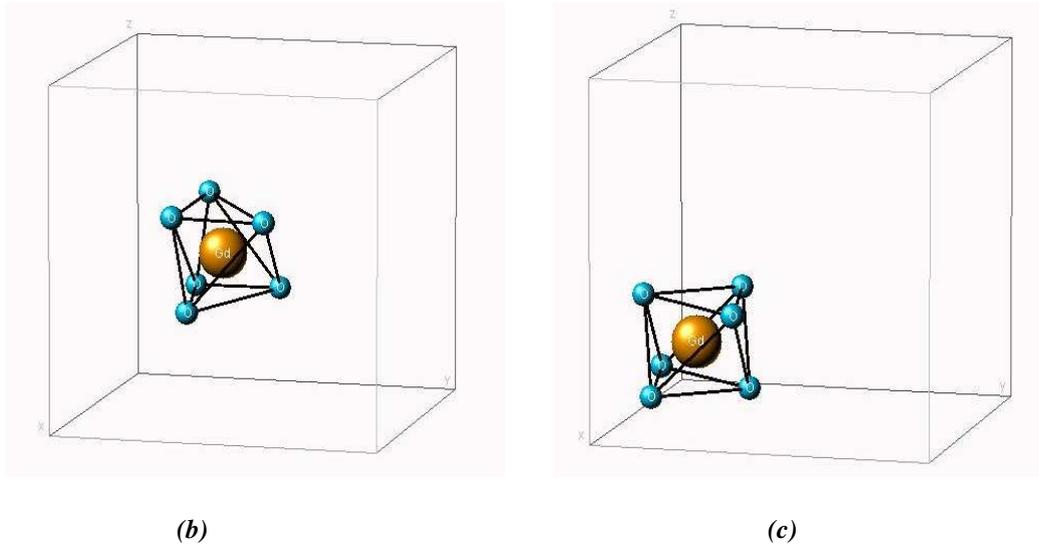
### Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A gadolína e a ítria possuem a mesma estrutura cristalina, com arranjo atômico similar ao mineral (Fe,Mn)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, este conhecido como bixbyite. Uma célula unitária é constituída por 16 moléculas e o grupo espacial é Ia<sub>3</sub>.

A figura C.1 exibe a estrutura cristalina da gadolína e os dois sítios, 8b e 24d, do gadolínio no óxido.



(a)



**Figura C.1– Célula unitária da gadolína (a) e sítios cristalográficos do  $Gd^{3+}$  8b (b) e 24d (c).**

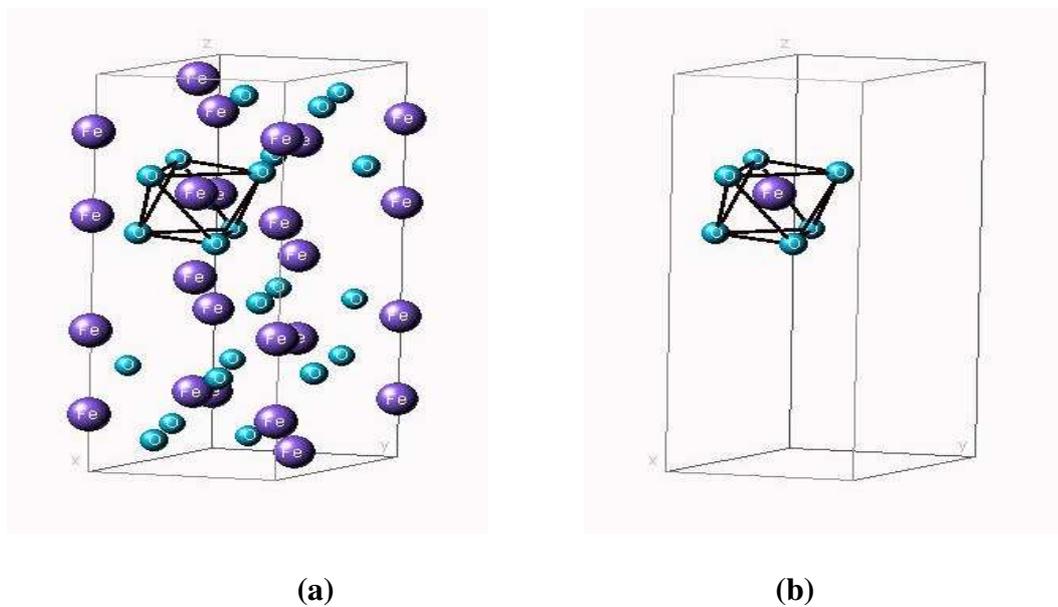
### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A hematita é isoestrutural com o corundum ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e possui uma estrutura do tipo hexagonal (grupo espacial R-3c). Tem seis fórmulas por célula unitária, o que significa que numa célula há 12 íons Fe<sup>3+</sup> e 18 íons O<sup>2-</sup>. Este sesquióxido apresenta um comportamento antiferromagnético para temperaturas inferiores a 263K, conhecida por temperatura de Morin. Neste caso seus spins são colineares e apontam ao longo da direção [001]. Acima desta temperatura, a hematita sofre uma transição de primeira ordem, passando a exibir um comportamento ferromagnético fraco devido a uma

inclinação (~1min de arco) em relação ao plano basal de sua estrutura cristalina. A hematita torna-se paramagnética a 960K.

Além de sensível à temperatura, o comportamento magnético da hematita depende do tamanho de partícula [85, 91]. As variações das propriedades magnéticas da hematita provocadas por moagem já foram bastante exploradas. Por exemplo: a transição de Morin pode ser suprimida quando a hematita possui partículas menores do que 8 nm. Resultados reportam que ela pode ser completamente convertida em magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), depois de 100h de moagem numa atmosfera de argônio ou em vácuo [85].

A figura C.2 mostra a estrutura cristalina da hematita e o sítio do íon férrico.



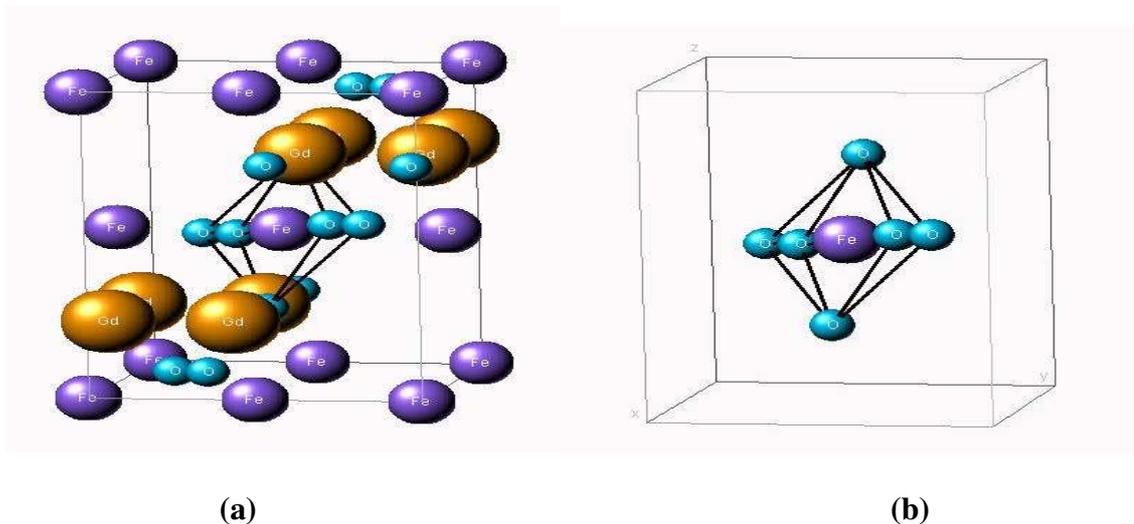
**Figura C.2 - Estrutura cristalina da hematita (a) e o sítio octaedral do ferro (b).**

## GdFeO<sub>3</sub> – YFeO<sub>3</sub>

As perovskitas são óxidos representados pela fórmula genérica ABO<sub>3</sub>. Os estados de oxidação dos cátions A e B variam entre 1+ e 4+, condicionado à neutralidade eletrônica. O fator mais importante que caracteriza um composto como a perovskita é a diferença entre os raios iônicos de A e B. Para os casos aqui tratados, B é sempre Fe<sup>3+</sup> e, portanto, o estado de oxidação do íon A (Gd ou Y) também é 3+. Os íons A estão rodeados por 12 íons de oxigênio, enquanto os íons B estão rodeados por 6.

O grau de diferença entre os raios iônicos de A e B ou, mesmo, propriedades ferroelétricas podem causar distorções na rede levando a distorções tetragonal, romboedral, monoclínica, triclínica ou ortorrômbica. Neste último caso, o mais comum (60%), os compostos são denominados ortoferritas [92-99]. Aí incluem-se as perovskitas GdFeO<sub>3</sub> e YFeO<sub>3</sub> (grupo espacial Pbnm).

A figura C.3 mostra a estrutura cristalina da perovskita GdFeO<sub>3</sub> (a) e o sítio do íon férrico para esta estrutura (b).



**Figura C.3 – Estrutura cristalina da perovskita GdFeO<sub>3</sub> (a) e sítio cristalográfico do Fe<sup>3+</sup> para este composto (b).**

A estrutura magnética das perovskitas é dada pela interação antiparalela entre duas sub-redes dos momentos dos íons férricos. Uma pequena inclinação do momento resultante em relação à direção do eixo fácil, justifica o comportamento ferromagnético às vezes observado. O valor da temperatura de transição,  $T_N$ , é fortemente dependente da razão  $c/(2a)^{1/2}$ . As perovskitas podem ser obtidas por diversos processos de síntese tais como a reação de estado sólido ( $T \geq 1.300$  °C), sol-gel e co-precipitação [97]. Este último aparece em publicações científicas recentes como um dos mais utilizados.

A tabela C.1 apresenta os parâmetros de rede e as respectivas fichas JCPDS de precursores e perovskitas.

| <b>Fases</b> | <b>Parâmetros de Rede (Å)</b>       | <b>Ficha JCPDS</b> |
|--------------|-------------------------------------|--------------------|
| $Y_2O_3$     | a = 10,604                          | 43-1036            |
| $Gd_2O_3$    | a = 10,813                          | 43-1014            |
| $Fe_2O_3$    | a = 5,0355<br>c = 13,7471           | 33-0664            |
| $GdFeO_3$    | a = 5,349<br>b = 5,610<br>c = 7,667 | 47-0067            |
| $YFeO_3$     | a = 5,594<br>b = 5,281<br>c = 7,605 | 39-1484            |

## C.2 – Espectroscopia Mössbauer

### Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

O espectro Mössbauer da hematita em temperaturas abaixo da temperatura de Néel ( $T_N \approx 682 \text{ }^\circ\text{C}$ ), pode ser representado por um único sexteto, cujos valores para o campo hiperfino e o desdobramento quadrupolar dependem do estado magnético da hematita.

Quando a hematita está ordenada antiferromagnética, i.e., abaixo da temperatura de Morin ( $T_M \approx -10^\circ\text{C}$ ), o campo hiperfino fica em torno de 54,2T e o desdobramento quadrupolar aproximadamente 0,41mm/s.

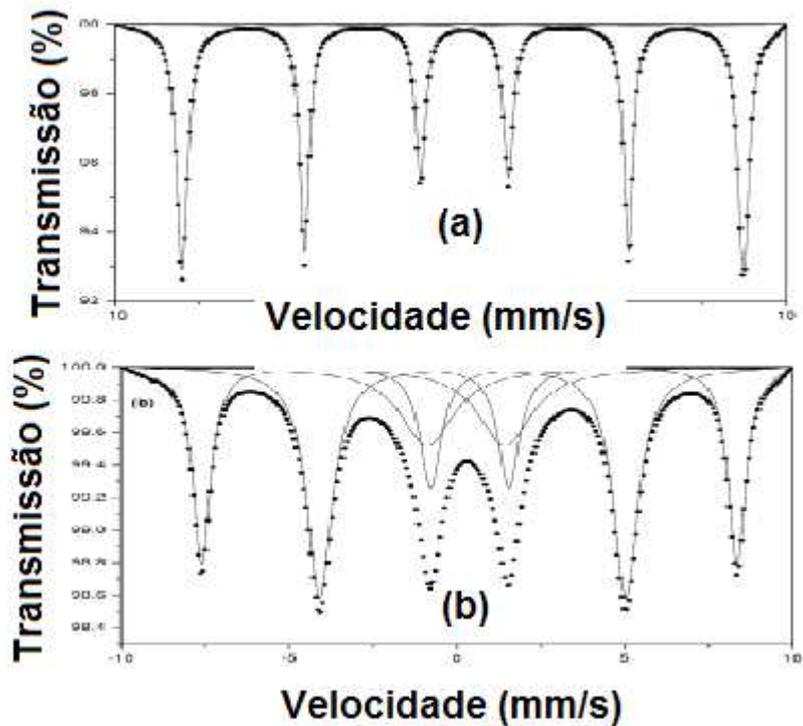
Acima da temperatura de Morin, ou seja, quando os *spins* se reorientam numa ordem ferromagnética fraca, o campo hiperfino apresenta-se em torno de 51,8 T e o desdobramento quadrupolar em -0,19 mm/s.

Acima da temperatura de Néel, o espectro Mössbauer da hematita é um dubleto, com desdobramento quadrupolar de 0,45 mm/s [95].

Os valores apresentados pelo desdobramento quadrupolar podem ser diferentes, dependendo do grau de cristalinidade ou tamanho de partícula apresentada pela hematita em função do processo de síntese.

Quando a hematita é submetida à moagem num moinho de alta energia, de modo geral observa-se a ocorrência de um dubleto (desdobramento quadrupolar ~2,0 mm/s), em superposição ao padrão magnético. O campo hiperfino relativo ao sexteto diminui com o tempo de moagem enquanto a área subspectral do dubleto aumenta.

A Figura C.4 apresenta um espectro Mössbauer para uma hematita bem cristalizada e uma submetida a 5h de moagem.

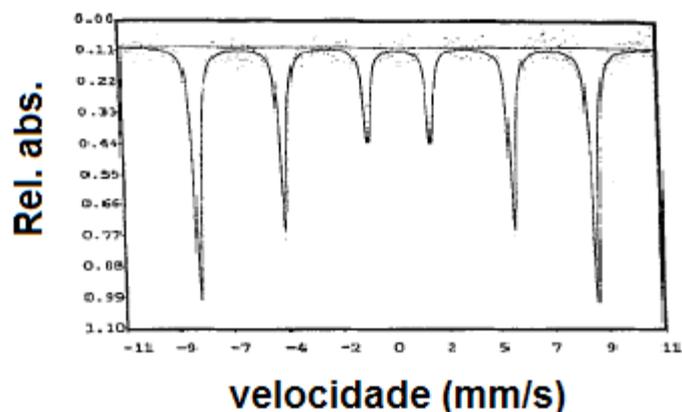


*Figura C.4 – Espectro Mössbauer de hematita não-moída (a) e de hematita submetida a 5h de moagem (b)[95].*

### GdFeO<sub>3</sub> – YFeO<sub>3</sub>

As perovskitas (TRFeO<sub>3</sub>) guardam apenas um sítio para o ferro e, portanto, são caracterizadas por um único sexteto discreto, quando caracterizadas em temperaturas inferiores à temperatura de transição T<sub>N</sub>. Estes óxidos já foram extensivamente caracterizados, principalmente por difratometria de raios X [98].

A figura C.5 apresenta um espectro representativo para estes compostos.



**Figura C.5 – Espectro Mössbauer da perovskita  $LaFeO_3$  obtido em temperatura ambiente [99].**

A tabela C.2 lista alguns valores para os parâmetros hiperfinos de perovskitas.

**Tabela C.2- Parâmetros hiperfinos Mössbauer reportados na literatura para perovskitas.**

| FASE                                               | Método de síntese | Temp. | IS* (mm/s) | QS (mm/s) | $B_{hf}(T)$ | $\Gamma$ (mm/s) | REF. |
|----------------------------------------------------|-------------------|-------|------------|-----------|-------------|-----------------|------|
| GdFeO <sub>3</sub> /Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |                   |       | 0,37       | -0,24     | 52,1        | 0,26            | 99   |
| YFeO <sub>3</sub>                                  |                   |       | 0,24       | -0,105    | 51,0        |                 | 5    |
| GdFeO <sub>3</sub>                                 |                   |       | 0,47       | 0,0       | 49,9        |                 | 101  |
| YFeO <sub>3</sub>                                  |                   | T.A.  | 0,53       | 0,0       | 49,5        |                 |      |
| YFeO <sub>3</sub>                                  |                   |       | 0,52       | 0,01      | 49,5        |                 | 102  |
| GdFeO <sub>3</sub>                                 |                   |       | 0,57       | 0,029     | 50,2        | -               |      |
| YFeO <sub>3</sub>                                  | R.E.S.            |       | 0,241      | 0,08      | 51,0        |                 | 60   |
| YFeO <sub>3</sub>                                  | Sol-gel           |       | 0,21       | -0,08     | 51,3        |                 | 5    |
| GdFeO <sub>3</sub>                                 | R.E.S.            | 16K   | 0,67       | 0,50      | 52,5        |                 | 53   |

\* Obs. O deslocamento isomérico é dado em relação ao  $\alpha$ -Fe em temperatura ambiente.

Observe-se que o campo hiperfino e o deslocamento isomérico das perovskitas são muito próximos dos valores da hematita. Esta semelhança muitas vezes é responsável por torná-las indistinguíveis, quando simultaneamente presentes numa amostra [53].

## 6.4 APÊNDICE D - ASPECTOS GERAIS PARA APLICAÇÕES DE FERRITAS EM DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS PASSIVOS NÃO-RECÍPROCOS.

Neste Apêndice o leitor poderá perceber a importância que o valor da magnetização de saturação assume nos óxidos empregados em dispositivos eletrônicos quanto a qualidade e o intervalo de frequências da onda eletromagnética que o dispositivo a ferrita operará.

### D1-Conceitos Básicos – Origem do momento magnético

A matéria é constituída por átomos. Do ponto de vista clássico, podemos dizer que os átomos são constituídos por elétrons que giram, em torno do núcleo, num movimento de translação e ao redor de si mesmo num movimento de rotação. O momento magnético intrínseco do átomo livre é originário destes dois movimentos. A magnitude do momento magnético resultante para um átomo pode ser representada pelo vetor **J**. Onde:

$$\vec{J} = \sum_i \vec{l}_i + \sum_i \vec{s}_i \quad (\text{D.1})$$

Num sólido cristalino os momentos magnéticos resultantes de cada átomo podem se arranjar de várias maneiras, originando assim, várias ordens magnéticas.

O momento magnético orbital e ou de spin é consequência do movimento de cargas elétricas.

Podemos, então, escrever para o momento angular orbital do elétron:

$$\mu = I.A \quad (D.2)$$

De acordo com Bohr, o elétron no átomo move-se com velocidade  $v$  numa órbita circular de raio  $r$ . Portanto:

$$\mu = \frac{e}{t} \pi r^2$$

onde  $t = 2\pi r/v$ , então:

$$\vec{\mu} = \frac{ev\vec{r}}{2} \quad (D.3)$$

O momento angular do elétron deve ser um múltiplo inteiro de  $h/2\pi = \hbar$ , onde  $h$  é a constante de Planck.

Desta forma:

$$\begin{aligned} \vec{L} &= \vec{r} \times \vec{p} \\ \vec{L} &= \vec{r} \times m\vec{v} \end{aligned}$$

$$L = mrv = \frac{nh}{2\pi} = n\hbar \quad (D.4)$$

Considerando a primeira órbita de Bohr, ( $n=1$ ) e igualando as equações (D.3) e (D.4) obtemos:

$$\mu_{orb} = \frac{e\hbar}{2m} = \mu_B \quad (D.5)$$

Onde  $\mu_B$  é o magneton de Bohr que representa a unidade fundamental do momento magnético cujo valor é de  $9,2732 \times 10^{-24}$  J/T.

Analogamente, para o momento magnético de spin:

$$\mu_{spin} = \frac{e\hbar}{2m} \quad (\text{D.6})$$

Podemos reescrever o momento magnético angular orbital como:

$$\mu_{orb} = -\left(\frac{e}{2m}\right)L \quad (\text{D.7})$$

E para o momento magnético de spin:

$$\mu_{spin} = \frac{e\hbar}{2m} = \frac{eS}{m} \quad (\text{D.8})$$

Lembrando que  $S = s\hbar$

Então o momento magnético total é dado por:

$$\mu_{total} = \frac{\mu_B \vec{L}}{\hbar} + \frac{2\mu_B \vec{S}}{\hbar} = \frac{\mu_B}{\hbar} (\vec{L} + 2\vec{S}) \quad (\text{D.9})$$

Utilizando as relações:

$$\mu_J^2 = \left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right)^2 \left( \frac{\vec{L} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} + \frac{2\vec{S} \cdot \vec{J}}{|\vec{J}|} \right)^2$$

$$\text{se } S^2 = (\vec{J} - \vec{L})^2 = \vec{J}^2 + \vec{L}^2 - 2\vec{L} \cdot \vec{J}$$

$$\vec{L} \cdot \vec{J} = \left(\frac{1}{2}\right)(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)$$

$$\vec{S} \cdot \vec{J} = \left(\frac{1}{2}\right)(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)$$

Chegamos a:

$$\mu_J^2 = \left(\frac{\mu_B}{\hbar}\right)^2 \left[ \frac{1/2(\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2)}{|\vec{J}|} + 2 \times 1/2 \frac{(\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)}{|\vec{J}|} \right]^2 \times \frac{\vec{J}^2}{\vec{J}^2} \quad (\text{D.10})$$

Utilizando ainda as relações:

$$\begin{aligned}
L^2 &= l(l+1)(\hbar)^2 \\
S^2 &= s(s+1)(\hbar)^2 \\
J^2 &= J(J+1)(\hbar)^2
\end{aligned}$$

Finalmente, obtemos:

$$\mu_J^2 = \mu_B^2 g^2 [J(J+1)] \quad (\text{D.11})$$

Onde,

$$g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)} \text{ Fator de Landé.}$$

O momento magnético  $\mu_J$  (também conhecido como momento efetivo =  $\mu_{\text{eff}}$ ) pode apontar em qualquer direção, porém em ângulos discretos. Ao invés de especificarmos estes ângulos é mais conveniente especificarmos as possíveis projeções de  $\mu_J$  num eixo de quantização dado por  $\mu_H$ , onde:

$$\mu_H = g\mu_B M_J \quad (\text{D.12})$$

onde:  $M_J = J, J-1, J-2, \dots, -J$

Existem  $(2J+1)$  valores para  $\mu_H$ , porém quando nos referimos a ele estamos falando do maior valor possível.

Em resumo, podemos dizer que todo átomo apresenta um momento magnético líquido, o que implica que toda matéria responde, de alguma forma, a presença de um campo magnético externo. Dependendo da maneira de como se dá esta resposta o sólido é classificado, basicamente como ferromagnético, paramagnético, ferrimagnético e antiferromagnético.

O ferromagnético é aquele que apresenta o alinhamento positivo dos momentos magnéticos resultantes dos seus átomos constituintes, no interior de domínios magnéticos.

Defini-se alinhamento positivo o paralelismo dos momentos magnéticos na mesma orientação.

Um sólido é constituído por diversos domínios magnéticos que encontram-se aleatoriamente orientados entre si. A direção da magnetização líquida de cada domínio é paralela a um eixo fácil, imposto pela anisotropia magnetocristalina.

Quando este sólido é submetido a um campo magnético externo  $\mathbf{B}_0$ , os domínios magnéticos se fundem e a direção da magnetização total ou magnetização de saturação ( $\mathbf{M}_S$ ) é paralela à direção de  $\mathbf{B}_0$ .

A energia térmica é responsável por fazer o vetor  $\mathbf{M}_S$  oscilar em torno da direção de  $\mathbf{B}_0$  de tal forma que um torque  $\mathbf{T}$  restitui a condição de paralelismo.

A razão de troca do momento angular é igual ao torque, tal que:

$$\vec{T} = \frac{d\vec{L}}{dt} \quad (\text{D.13})$$

A energia potencial  $U$  do sistema é:

$$U = \vec{M}_0 \vec{B}_0 \cos \theta \quad (\text{D.14})$$

Considerando o ângulo  $\phi$  como o ângulo entre o vetor da magnetização  $\mathbf{M}_S$  e  $\mathbf{B}_0$ . As seguintes relações são válidas:

$$\vec{T} = \frac{d\vec{L}}{dt} = \frac{-dU}{d\phi} = M_S B_0 \sin \phi = \vec{M}_S \times \vec{B}_0 \quad (\text{D.15})$$

Definimos a razão entre o momento angular  $\mathbf{L}$  e a magnetização  $\mathbf{M}_S$  como:

$$\gamma = \frac{-\vec{M}_S}{\vec{L}} = \frac{ge}{2mc} = 2,8 \text{MHz} / G \quad (\text{D.16})$$

Onde  $\gamma$  é a razão giromagnética.

O torque pode ser escrito como:

$$\vec{T} = \frac{d\vec{L}}{dt} = -\gamma(\vec{L} \times \vec{B}_0) \quad (\text{D.17})$$

Ou,

$$\frac{d\vec{L}}{dt} = \gamma(\vec{B}_0 \times \vec{L}) = \vec{\omega}_0 \times \vec{L} \quad (\text{D.18})$$

Tal que  $\omega_0$  é definido como a velocidade angular do movimento de precessão dirigido ao longo de  $\mathbf{B}_0$ , algumas vezes chamada de frequência de Larmor e dada por:

$$\omega_0 = \gamma \mathbf{B}_0 \quad (\text{D.19})$$

A dinâmica do vetor  $\mathbf{M}_S$  pode ser assim representada:

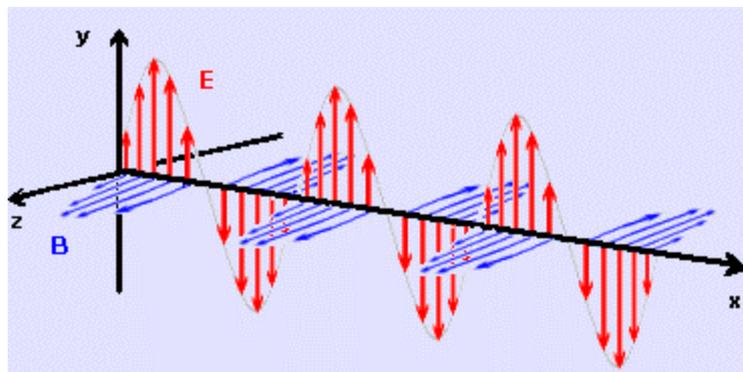
$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma(\vec{B}_0 \times \vec{M}_S) = \gamma(\vec{M}_S \times \vec{B}_0) \quad (\text{D.20})$$

Esta expressão descreve o movimento do vetor da magnetização de saturação na presença de um campo magnético constante.

É verificado que na condição de menor energia, definida como modo uniforme, os vetores do momento magnético de *spin* giram em fase em torno de  $\mathbf{B}_0$ , mantendo-se paralelos uns em relação aos outros. Neste caso a interação entre os *spins* não contribui para a frequência de precessão, que é dada pela mesma expressão (D.19). Diversamente, se houver interações entre os *spins*, haverá degenerescência dos níveis de energia dos modos coletivos. Neste caso a fase da precessão varia no espaço. Estes modos são chamados de ondas de *spin*. Na verdade o modo uniforme é uma onda de *spin* com comprimento de onda infinito.

## D.2 - O efeito Faraday

A direção do vetor campo elétrico para uma onda eletromagnética linearmente polarizada não varia com o tempo, veja figura D.1.



***Figura D.1 – Onda eletromagnética linearmente polarizada propagando-se no vácuo.***

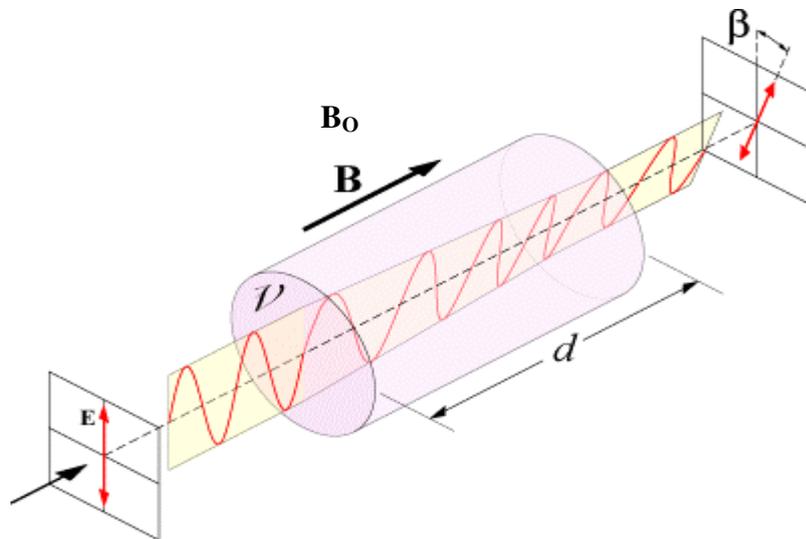
Quando esta onda atravessa um meio material, propagando-se na mesma direção de  $\mathbf{B}_0$ , verifica-se que as componentes do vetor campo elétrico e do campo magnético giram em torno da direção de propagação, mantendo-se perpendiculares entre si. O sentido da rotação depende da direção do campo aplicado e a intensidade depende do material e da frequência da onda eletromagnética incidente.

Este fenômeno é denominado efeito Faraday e foi descoberto em 1845, por Michael Faraday. A frequência da radiação eletromagnética para que o fenômeno seja observado em óxidos está no intervalo da frequência microonda [10]. Este efeito não-recíproco ocorre em função do caráter tensorial da permeabilidade e/ou susceptibilidade destes compostos, e por isso deve ser descrito em dependência com a direção de incidência da onda eletromagnética no meio.

A figura D.2 mostra o efeito Faraday para a componente do campo elétrico  $\mathbf{E}$  de uma onda eletromagnética atravessando uma ferrita, ao longo do comprimento ( $d$ ), na presença de um campo  $\mathbf{B}_0$ .

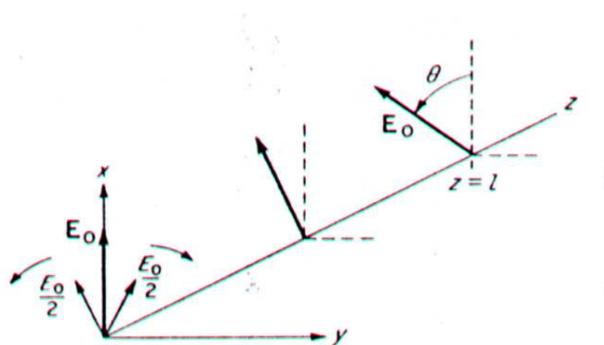
Para as ferritas, o efeito Faraday é proporcional à magnetização de saturação, de modo que a constante de Verdet  $v$ , é definida como o valor do ângulo de rotação do vetor campo elétrico por unidade de campo aplicado e de comprimento do meio material, podendo assumir valores positivos ou negativos. Na convenção adotada, a constante de Verdet é positiva quando a rotação do campo elétrico se dá no sentido da corrente que gera o campo  $\mathbf{B}_0$ . Para fins de aplicações tecnológicas é importante que a ferrita apresente um alto valor para essa constante. A título de exemplo, este valor,

pode ser aproximadamente  $100^{\circ}/\text{cm}$  para um monocristal  $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , (YIG) operando numa frequência de 30 GHz [7].



**Figura D.2-** Representação esquemática do efeito Faraday para o vetor campo elétrico  $E$  ao atravessar uma ferrita de comprimento “ $d$ ” e constante de Verdet  $v$ , na presença de um campo magnético constante  $B_0$ .

O efeito Faraday está representado na figura D.3. O campo elétrico com intensidade inicial  $E_0$  incide num meio material e se divide em duas componentes, com amplitudes  $(E_0/2)$  que se cruzam em diferentes pontos na medida que se propagam. Este fenômeno, da mesma forma, é verificado para o campo magnético.



**Figura D.3- O vetor campo elétrico, da onda eletromagnética incidente paralelamente ao  $B_0$ , é decomposto em duas componentes, uma girando para a esquerda e outra para a direita com diferentes constantes de propagação.**

Conforme será discutido, ainda que brevemente, alguns dispositivos eletrônicos utilizados em circuitos microondas utilizam o efeito Faraday, e por isso, dependem diretamente da performance das ferritas empregadas. Para que o leitor possa compreender melhor este comportamento da onda eletromagnética, vamos mostrar o caráter tensorial da permeabilidade magnética das ferritas.

### **D.3 – O caráter tensorial da permeabilidade magnética**

Consideramos uma onda linearmente polarizada, Fig. D.1, atravessando um meio ideal, na presença de um campo magnetostático (corrente de Foucault  $\approx 0$ ), as amplitudes para o campo elétrico e magnético não variam durante a propagação. Então, o campo magnético sentido pelos elétrons do material é dado por:

$$B_t = B_i + be^{i\omega t} \quad (D.21)$$

E sua magnetização total, neste caso, será dada por:

$$M = M_S + me^{i\omega t} \quad (D.22)$$

onde:

$B_t$  = Campo magnético total;

$B_i$  = Campo magnético interno total (este termo inclui o campo aplicado  $B_0$ , campo anisotrópico, campo desmagnetizante, etc);

$b$  = Amplitude do campo magnético da onda eletromagnética;

$\mathbf{M}$  = Vetor da magnetização resultante com intensidade igual à magnetização de saturação, porém com direção variável no tempo;

$\mathbf{M}_s$  = Magnetização de saturação devido ao campo  $\mathbf{B}_0$ ;

$\mathbf{m}$  = Contribuição da magnetização devido ao campo magnético da onda eletromagnética;

$e^{i\omega t}$  = Contribuição temporal, sendo  $\omega$  a frequência da onda eletromagnética.

Vamos definir um ângulo  $\theta$  como o ângulo entre o campo magnético e a magnetização de saturação e, ainda, considerar  $\mathbf{B}_0 \gg \mathbf{h}$ , conseqüentemente  $\mathbf{M}_s \gg \mathbf{m}$ . De forma que, o campo magnético da onda eletromagnética perturba a amplitude de oscilação do vetor  $\mathbf{M}_s$ , que varia com o tempo, devido à adição de um torque.

Agora a equação do movimento para a magnetização será:

$$\begin{aligned} \frac{dM_s}{dt} &= \gamma \left( M_0 + h e^{i\omega t} \times B_i + b e^{i\omega t} \right) \\ i\omega m e^{i\omega t} &= \gamma \left( M_0 \times B_i + M_0 \times b e^{i\omega t} + m e^{i\omega t} \times B_i + m e^{i\omega t} \times b e^{i\omega t} \right) \end{aligned} \quad (\text{D.23})$$

onde:

$B_i$  campo magnético intrínseco do material, dado por:

$$B_i = B_{aplicado} - N_i 4\pi M_s \quad (\text{D.24})$$

$N_i$  é fator de desmagnetização dependente da forma geométrica do material.

Este resultado mostra que a dinâmica da magnetização de saturação em relação ao tempo é diretamente proporcional a dinâmica do campo magnético da onda eletromagnética.

Podemos encontrar a solução desta equação para o caso mais simples, uma amostra infinita, bem cristalizada, sem anisotropia magnetocristalina, ou seja, o campo  $\mathbf{B}_i$  é determinado apenas pelo campo aplicado ( $\mathbf{B}_0 = \mathbf{B}_i$ ), porém observa-se a necessidade de se definir a direção de incidência da onda eletromagnética.

Para a onda propagando-se paralelamente à direção de  $\mathbf{B}_0$ , temos:

$$i\omega m = \gamma[(M_0 \times b) + (m \times B_0)] \quad (\text{D.25})$$

Vamos multiplicar a equação (D.25) pelo rotacional de  $\mathbf{B}_0$  e posteriormente pelo seu escalar:

$$i\omega m \times B_0 = \gamma[(M_0 \times b) + (m \times B_0)] \times B_0 \quad (\text{D.26a})$$

$$i\omega m \cdot B_0 = \gamma[(M_0 \times b) + (m \times B_0)] \cdot B_0 \quad (\text{D.26b})$$

Utilizando as relações vetoriais:

$$A \times (B \times C) = (A \cdot C)B - (A \cdot B)C$$

$$A \cdot (B \times C) = B \cdot (C \times A) = C \cdot (A \times B)$$

Obtemos:

$$i\omega m \times B_0 = \gamma[(B_0 \cdot M_0)b - (B_0 \cdot b)M_0 + (B_0 \cdot m)B_0 - (B_0 \cdot B_0)m]$$

(D.27)

$$i\omega m \cdot B_0 = \gamma[h(B_0 \times M_0) + m(B_0 \times B_0)]$$

(D.28)

Lembrando que  $\mathbf{B}_0$  e  $\mathbf{M}_s$  apontam na mesma direção:

$$i\omega \mathbf{m} \cdot \mathbf{B}_0 = 0$$

Utilizando (D.28) em (D.27), e considerando que  $\omega_0 = \gamma \mathcal{B}_0$ , temos:

$$m \times B_0 = \frac{\gamma}{i\omega} [(B_0 \cdot M) b - (B_0 \cdot b) M_0 - B_0^2 m] \quad (\text{D.29})$$

Substituindo este valor em (D.25) e resolvendo para  $\mathbf{m}$ , temos:

$$m = \frac{i\omega\gamma}{\omega_0^2 - \omega^2} [(M_0 \times b) + \gamma(B_0 \cdot M_0) b - \gamma(B_0 \cdot b) M_0] \quad (\text{D.30})$$

Para  $\omega_0^2 = \omega^2$  há uma singularidade para a dinâmica do vetor da magnetização -condição de ressonância. Teoricamente, neste caso, a magnetização tende ao infinito. Observe que a frequência da onda eletromagnética deve ter o mesmo valor da frequência de oscilação natural do vetor da magnetização de saturação, portanto o fenômeno da ressonância depende de parâmetros intrínsecos do material. De modo que (D.19) torna-se:

$$\omega = \gamma \mathcal{B}_i \quad (\text{D.31})$$

É evidente que o campo desmagnetizante interfere no valor do campo aplicado necessário para a observação da ressonância, assim como o campo anisotrópico. Levando em consideração estes campos, a equação de ressonância é dada por:

$$\omega = \gamma \left[ H_{\text{aplicado}} - \{N_z - N_x + (N_z' - N_x')\} 4\pi M_S \left[ H_{\text{aplicado}} - \{N_z - N_y + (N_z' - N_y')\} 4\pi M_S \right] \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{D.32})$$

Os termos  $(N_z' - N_y')$  e  $(N_z' - N_x')$  estão relacionados com a constante de anisotropia  $K_1$  e com a magnetização de saturação.

Esta equação define as condições de ressonância. Nestas condições a energia da onda eletromagnética,  $rf$  é absorvida pelo meio.

Voltando a discutir a equação D.30, considere a direção  $z$  como a direção de propagação da onda eletromagnética e direção do campo  $\mathbf{B}_0$ , podemos encontrar as componentes da magnetização em relação às coordenadas cartesianas, tal que:

$$\begin{aligned} m_x &= \frac{\gamma M_0}{\omega_0^2 - \omega^2} (\omega_0 b_x - i a b_y) \\ m_y &= \frac{\gamma M_0}{\omega_0^2 - \omega^2} (i a b_x + \omega_0 b_y) \\ m_z &= 0 \end{aligned} \quad (\text{D.33})$$

$$\text{Sendo } \vec{m} = \vec{\chi} \vec{b} \quad (\text{D.34})$$

O que nos leva a escrever a susceptibilidade como um tensor:

$$\chi = \begin{vmatrix} \chi_{xx} & \chi_{xy} & 0 \\ \chi_{yx} & \chi_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \quad (\text{D.35})$$

É comum a literatura fornecer a matriz da permeabilidade ao invés da matriz susceptibilidade. A notação convencional é:

$$\mu = \mu_0 \begin{vmatrix} \mu & -ik & 0 \\ ik & \mu & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{vmatrix} \quad (\text{D.36})$$

$$\begin{aligned} \text{Onde} \quad \mu &= 1 + \chi_{xx} \\ ik &= -\chi_{xy} \end{aligned} \quad (\text{D.37})$$

Forças de amortecimento, provenientes de diversas fontes, impedem que a magnetização vá para o infinito na condição de ressonância.

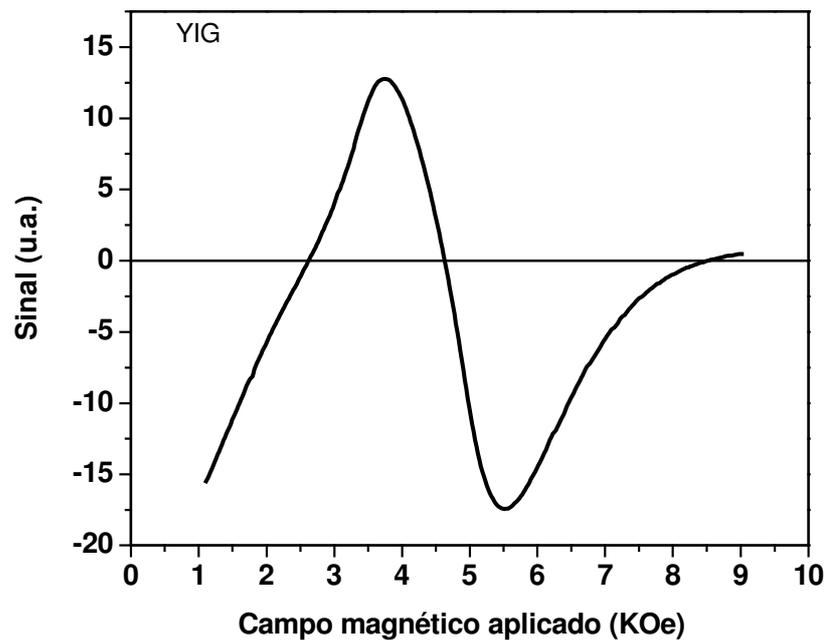
Para ferritas reais a equação de movimento do vetor da magnetização tem um tempo de relaxação característico  $T=1/\omega$  para que a magnetização atinja o estado de equilíbrio. Este termo também é responsável por perdas, ou dissipação da energia eletromagnética em calor. Fenomenologicamente, para representar esta perda um fator de amortecimento  $\alpha$  é incluído na equação de movimento para o vetor magnetização. O tempo de relaxação e o fator de amortecimento estão relacionados da seguinte forma:

$$T = \frac{2}{\alpha \gamma \bar{M}_s} \quad (\text{D.38})$$

Medidas do amortecimento, caracterizado por  $\alpha$ , é fornecida pela largura de linha da curva de ressonância,  $\Delta H$ . Experimentalmente costuma-se obter a derivada da

curva de ressonância em função do campo magnetostático aplicado, para uma frequência fixa.

A figura D.4 mostra a ressonância ferromagnética em função do campo magnetostático aplicado para uma das amostras monofásicas YIG, obtida neste trabalho, submetida a frequência de 2,8GHz.



---

*Figura D.4- Curva de ressonância ferromagnética, (frequência de 2,8GHz) de uma granada YIG obtida neste trabalho.*

A existência das perdas nos leva a expressar a permeabilidade e ou a susceptibilidade da seguinte forma:

$$\mu = \mu' - i\mu'' \quad (D.39)$$

Ou,

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (\text{D.40})$$

onde:

$\mu$ ,  $\chi$  representam a permeabilidade e susceptibilidade total;

$\mu'$  e  $\chi'$  representam componentes dispersivos ou reais;

$\mu''$  e  $\chi''$  representam componentes dissipativos ou imaginários.

Livros técnicos utilizam o decibel (db) como unidade da largura de linha.

O decibél é definido por:

$$dB = \log_{10} \left( \frac{P_2}{P_1} \right) \quad (\text{D.41})$$

A eficiência do material utilizado nos dispositivos microondas está diretamente vinculada ao valor da largura de linha na curva de ressonância. Quanto maior este valor, menor sua eficiência. No YIG ( $\text{Y}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ ) monocristal a largura de linha é de 0,1Oe. Na forma de cerâmicas policristalinas a largura de linha está entre 10 Oe e 100 Oe [4,10].

Várias parâmetros contribuem para o aumento da largura de linha, tais como anisotropia, levantamento da degenerescência para as interações do tipo *magnon-magnon*, *magnon-fônon*, impurezas, valências do ferro ( $\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$ ), quando presentes, vacâncias, tempo de relaxação, porosidade, tensões da rede, tamanho de grão [10] etc. Este último é o parâmetro mais significativo do ponto de vista microestrutural e totalmente dependente da temperatura empregada durante o processo de síntese. Quanto maior a temperatura empregada no tratamento térmico, maior o tamanho do grão e menor a qualidade do dispositivo que emprega tal material. Este é o pilar de sustentação das pesquisas em torno das possíveis variações dos processos de síntese.

#### D.4 - Propagação das ondas eletromagnéticas nas ferritas

Considere coeficientes de propagação das ondas eletromagnéticas representados por  $(\beta^+)$  e  $(\beta^-)$ , onde o primeiro representa o coeficiente da onda que gira para a direita e o segundo o coeficiente da onda que gira para a esquerda.

O campo elétrico para uma onda eletromagnética, pode ser representada por:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{-i\beta z} \quad (\text{D.42})$$

A componente  $x$  da onda do campo eletromagnético, que atravessa uma ferrita de comprimento  $l$  é:

$$\vec{E}_x = (a_x + ia_y) \frac{E_0}{2} \exp(-i\beta_- l) + (a_x - ia_y) \frac{E_0}{2} \exp(-i\beta_+ l) \quad (\text{D.43})$$

Podemos escrever:

$$\vec{E}_x = E_0 \exp(-i(\beta_- + \beta_+)l/2) [a_x \cos(\beta_- - \beta_+)l/2 - a_y \sin(\beta_+ - \beta_-)l/2] \quad (\text{D.44})$$

Observa-se que a diferença de fase é dada pela diferença entre os coeficientes de propagação  $\beta$ . Se eles forem iguais, a equação D.44 volta expressar a componente  $x$  do campo elétrico para uma onda linearmente polarizada.

Considerando a expressão para a direção  $y$ , o ângulo entre as duas componentes do campo elétrico,  $x$  e  $y$ , é dado por:

$$\theta = \tan^{-1} \frac{E_y}{E_x} = (\beta_- - \beta_+)l/2 \quad (\text{D.45})$$

Se  $\beta^+ > \beta^-$  o campo elétrico girará no sentido horário, mas se  $\beta^+ < \beta^-$  o campo elétrico girará no sentido anti-horário. O módulo de  $\theta$  independe da direção de incidência da onda eletromagnética. Este comportamento só é observado se  $\beta^+ \neq \beta^-$ , o que pode-se mostrar.

Considere as equações de Maxwell para uma onda propagando na direção  $\mathbf{z}$ :

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(z,t)}{\partial t^2} = \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 \vec{E}(z,t)}{\partial z^2} \quad (\text{D.46})$$

$$\text{Onde } v = 1/\sqrt{\mu\epsilon} \quad (\text{D.47})$$

Cuja solução é dada por:

$$\vec{E}(z,t) = \text{Re} \left[ \vec{E}_0 (e^{i(\beta z - \omega t)}) \right] \quad (\text{D.48})$$

$$\text{Onde: } \omega = \frac{\beta}{\sqrt{\mu\epsilon}} \quad (\text{D.49})$$

Estas considerações também são válidas para o campo magnético.

Podemos representar a componente do campo magnético, que gira para a esquerda, quando olhamos de frente com a direção de propagação  $z$ , pela seguinte expressão fasorial:

$$\vec{B}_1^- = B_1 (a_x + ia_y) \quad (\text{D.50})$$

O campo magnético gira em torno do eixo de propagação  $z$ , mesmo que a onda seja linearmente polarizada haverá componentes nas direções  $x$  e  $y$ .

Para  $B_1$  real:

$$\vec{B}_1^- = B_1 \operatorname{Re}(a_x + ia_y)e^{i\omega t} \quad (\text{D.51})$$

$$\vec{B}_1^- = B_1 (a_x \cos \omega t - a_y \sin \omega t) \quad (\text{D.52})$$

Para a componente do campo magnético que gira para a direita, temos:

$$\vec{B}_1^+ = B_1 (a_x - ia_y) \quad (\text{D.53})$$

tal que:

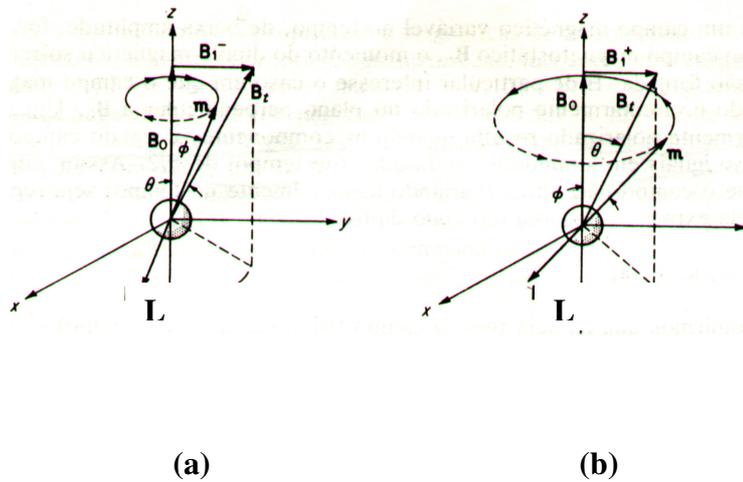
$$\vec{B}_1^+ = B_1 (a_x \cos \omega t + a_y \sin \omega t) \quad (\text{D.54})$$

Estas duas componentes adicionadas ao campo  $\mathbf{B}_0$  resultam num campo total  $\mathbf{B}_t$  com inclinação, em relação ao eixo  $z$ , dada por:

$$\theta^\pm = \operatorname{tg}^{-1} \left( \frac{B_1^\pm}{B_0} \right) \quad (\text{D.55})$$

O campo total não é estático, ele gira ao redor de  $z$  e forma um cone.

O ângulo que o momento de dipolo faz com o eixo  $z$  dependerá do sentido de rotação do momento de dipolo, que depende da direção do campo aplicado  $\mathbf{B}_0$ . O ângulo será maior (Fig. D.5(b)) para a mesma direção de rotação e menor (Fig. (D.5(a)) para a direção oposta.



**Figura D.5- Elétron em precessão forçada submetido a um campo eletromagnético girando (a) para a esquerda (direção contrária a dos ponteiros do relógio) e (b) para a direita.**

Podemos observar das figuras D.5 que a componente do campo magnético que gira em sincronismo com  $B_1^-$  no plano  $xy$  é:

$$m^- = m \text{ sen } \phi \tag{D.56}$$

mas  $m = \frac{m_0}{\text{cos } \phi}$  onde  $m_0$  é a componente em  $z$ ;

$$m^- = m_0 \text{tg } \phi \tag{D.57}$$

Lembrando que:

$$T = -\omega \hat{x}_z L \text{sen } \phi \text{ e } T = -\gamma B_1 L \text{sen}(\theta - \phi)$$

Igualando os torques e observando as relações para  $\text{sen } \theta$  e  $\text{cos } \theta$ , obtidas da figura D.5(a), e resolvendo para  $\text{tg } \phi$ , obtêm-se:

$$m^- = m_0 \tan \phi = m_0 \left( \frac{\gamma B_1^-}{\omega_0 + \omega} \right) \quad (\text{D.58})$$

Da mesma forma:

$$m^+ = \frac{m_0 \gamma B_1^+}{\omega_0 - \omega} \quad (\text{D.59})$$

Para  $N$  elétrons, têm-se  $\mathbf{M}_S = N\mathbf{m}$ , ou seja, o campo magnetostático é suficiente para alinhar os spins do meio. Esta magnetização contribui para o fluxo total  $\mathbf{B}$  da ferrita,  $B = \mu_0(H_0 + M_S)$ .

Assim o fluxo magnético será dado por:

$$B^+ = \mu_0 M_S^+ + B_1^+ = \mu_0 (Nm^+ + H_1^+) \quad (\text{D.60})$$

$$B^- = \mu_0 M_S^- + B_1^- = \mu_0 (Nm^- + H_1^-) \quad (\text{D.61})$$

Substituindo o valor de  $m^+$  e  $m^-$ , obtemos:

$$B^+ = \mu_0 \left( N \frac{\gamma M_S B_1^+}{\omega_0 - \omega} + H_1^+ \right) = \mu_0 \left( 1 + \frac{\mu_0 \gamma M_S}{\omega_0 - \omega} \right) H_1^+ \quad (\text{D.62})$$

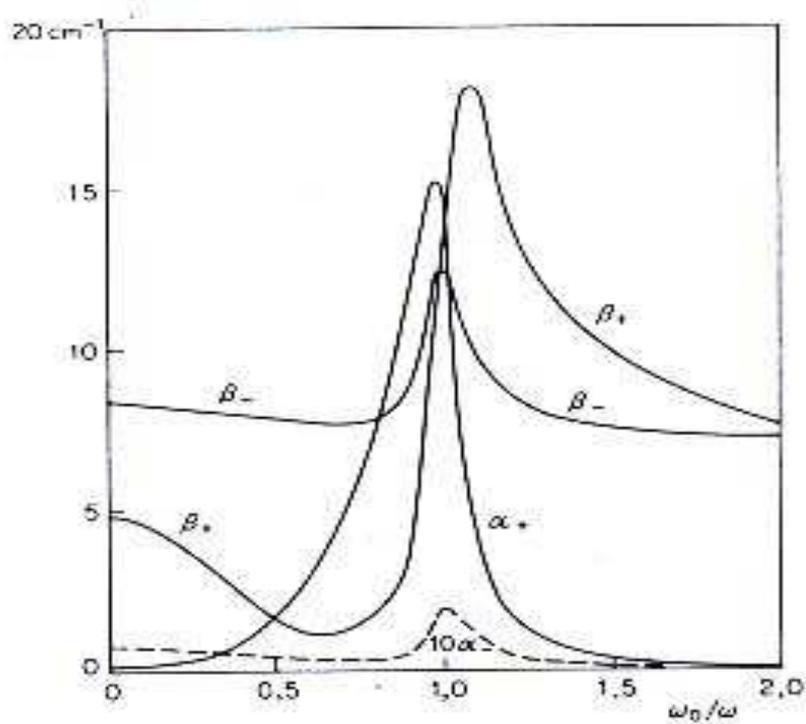
$$B^- = \mu_0 \left( N \frac{\gamma M_S B_1^-}{\omega_0 + \omega} + H_1^- \right) = \mu_0 \left( 1 + \frac{\mu_0 \gamma M_S}{\omega_0 + \omega} \right) H_1^- \quad (\text{D.63})$$

Sendo  $\mu^\pm = \frac{B^\pm}{H^\pm}$ , temos que:

$$\mu^\pm = \mu_0 \left( 1 + \frac{\gamma \mu_0 M_S}{\omega_0 \mp \omega} \right) \quad (\text{D.64})$$

Desta forma, obtemos componentes escalares para a permeabilidade. O sinal (+) ou (-) que acompanham as variáveis referem-se a direção de rotação da componente da onda eletromagnética, ou seja, (+) indica rotação para a direita e (-) rotação para a esquerda.

Podemos resumir o efeito Faraday analisando a figura D.6.



**Figura D.6- Comportamento das constantes de propagação  $\beta^+$  e  $\beta^-$  e constantes de atenuação  $\alpha^+$  e  $\alpha^-$  de um meio material em função da frequência da onda eletromagnética [12].**

Pode-se observar da figura D.6, que para a frequência da onda eletromagnética igual a um valor  $\omega_0$ , definida pela frequência de ressonância, as constantes de propagação e atenuação tendem para seus valores máximos. Neste caso há absorção da onda eletromagnética pelo meio (ressonância ferromagnética) e o efeito Faraday não é observado. A direção e a quantidade da rotação dependem da frequência da onda eletromagnética. Observa-se que para  $\omega_0 > \omega$  o coeficiente de amortecimento  $\alpha^+$  e a diferença entre  $\beta^+$  e  $\beta^-$  são menores, implicando num baixo valor para o ângulo de rotação, mas o giro será no sentido horário, já que  $\beta^+ > \beta^-$ . Diversamente, na condição  $\omega_0 < \omega$  o ângulo de rotação é maior porque a diferença entre  $\beta^+$  e  $\beta^-$  é maior,

principalmente entre o intervalo 0,5 - 0,8, mas  $\beta^+ < \beta^-$  de modo que o campo elétrico ou campo magnético girará no sentido anti-horário.

Um aspecto importante da resposta das ferritas ao campo microonda, é que a frequência de precessão  $\omega_0$  varia linearmente com o campo aplicado. Isto permite sintonizar a resposta de uma dada ferrita na frequência desejada.

### **D.5 - Dispositivos passivos não-recíprocos**

Uma área importante para aplicação dos óxidos magnéticos ou ferritas, é a de dispositivos eletrônicos não-recíprocos, utilizados em circuitos microondas. As ondas eletromagnéticas com frequência na faixa de 1-30GHz são utilizadas em comunicações entre estações terrestres e com satélites. Nestes circuitos existem dispositivos tais como circuladores e isoladores, que empregam exclusivamente o efeito Faraday observado nas ferritas para exercerem suas funções. Devido a este fato faremos uma breve descrição do funcionamento básico destes dispositivos.

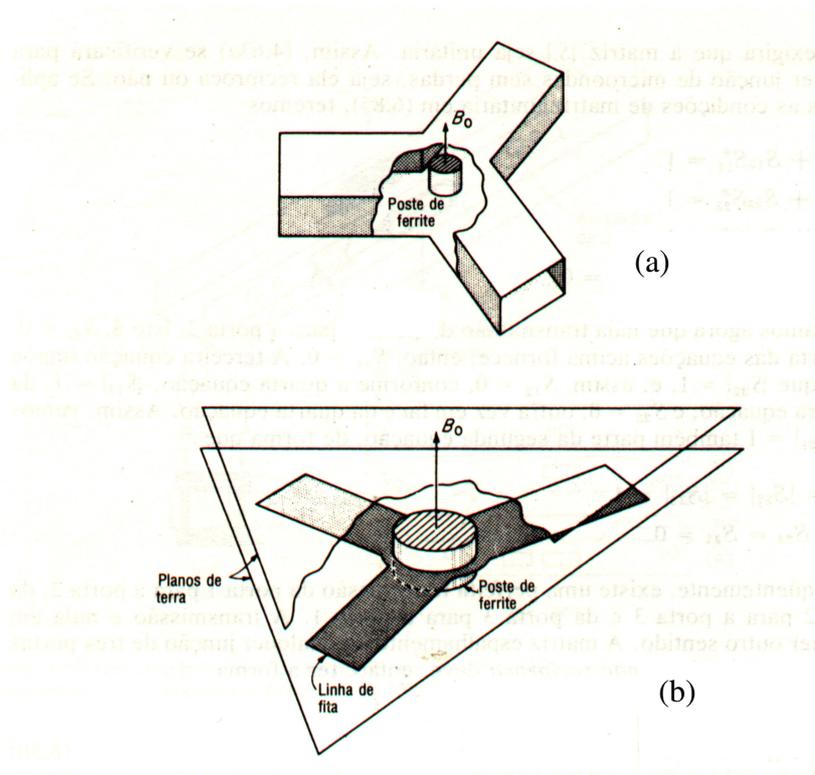
#### **Circuladores**

Os circuladores, também chamados de giradores, são dispositivos empregados na emissão e recepção das microondas num mesmo canal. Existem vários modelos. Os mais comuns estão na figura D.7.

Na figura D.7(a) está representado um circulador 3 portas, utilizado em guias de onda. A necessidade da miniaturização dos dispositivos levou ao desenvolvimento do circulador representado na figura D.7(b).

O papel dos circuladores é o de transmitir totalmente a onda eletromagnética no interior do dispositivo para uma dada direção mas absorvê-la completamente, caso a direção de propagação seja oposta. Podemos dizer que uma onda eletromagnética

fornecida por um transmissor localizado na porta 1 é dirigida para a porta 2 ou uma onda recebida pela porta 2 é dirigida para a porta 3. Observe que a emissão da onda eletromagnética pode ser acoplada com a recepção num só dispositivo. Em resumo, este dispositivo suporta duas ondas propagando-se em direções opostas, sendo uma delas absorvida e outra transmitida na ordem:  $1 \Rightarrow 2 \Rightarrow 3$ .



**Figura D.7- Representação esquemática do circulator tipo guia de onda (a) e linha de fita (b).**

