ICAIC
International Conference for Academia and Industry Co-operation

20/11/2023 – 24/11/2023
São Luís - Maranhão - Brasil

IMMSEM
International Meeting in Materials Science and Engineering of Maranhão

CORRELAÇÃO ENTRE A INSERÇÃO DE La^{3+} E Gd^{3+} NA ESTRUTURA DO $Y_3Fe_5O_{12}$, E ALTERAÇÕES DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E MAGNÉTICAS.

CORRELATION BETWEEN THE INSERTION OF La^{3+} AND Gd^{3+} IN THE STRUCTURE OF $Y_3Fe_5O_{12}$, AND CHANGES IN THE STRUCTURAL, OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES.

Mirelly G. Ferreira [1], João C. Ferreira[1], Bartolomeu C. Viana[1,3,] Y. Guerra [2]; Carlos A.V. Huayhua[5]; José A.H. Coaquira[5]; Juliani P. Caland [5]; Fidel G. Zayas[6]; Ramón. R.P. García [1,3,4]

1 Universidade Federal de Piauí, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina-PI, Brazil
2 Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, Teresina-PI, Brazil
3 Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Cabo de Santo Agostinho -PE, Brazil
4 Universidade Federal Rural de Pernambuco, Unidade Acadêmica do Cabo de Santo Agostinho, Cabo de Santo Agostinho-PE, Brazil
5 Universidade Federal de Brasília, DF, Brazil
6 Universidade Federal do amazonas, AM, Brazil
mirelly.fgoncalves@gmail.com

RESUMO

No presente trabalho, sintetizamos e caracterizamos nanopartículas de Granada de Ferro Ítrio (YIG) co-dopada com La^{3+} e Gd^{3+}. Para todas as amostras a análise estrutural confirmou a formação da fase cúbica, sem sinais de segregação, ou fases indesejáveis. A estrutura centrossimétrica do YIG, também foi confirmada por medições de Espectroscopia Raman. Investigação das propriedades ópticas mostraram que a inserção de íons dopantes, não afeta de forma significativa no gap de energia. O estudo morfológico mostrou nanopartículas aglomeradas, com formato irregular, enquanto a Espectrocopia de Energia Dispersiva de Raio -X (EDX) confirmou a presença dos elementos Y, Fe, O, Gd e La. A análise magnética testificou que a inserção de Gd e La, promovem flutuações aleatórias na magnetização de saturação, coercividade e remanência. Este trabalho contribui para a compreensão dos efeitos da adição de Gd e La sobre as propriedades estruturais, morfológicas, magnéticas, e ópticas da Granada de Ferro Ítrio; um composto com potencial aplicação em spintrônica.

Palavras-chave: *YIG; sol gel; nanopartículas; propriedades magnéticas.*

ABSTRACT

In the present work, we synthesized and characterized Yttrium Iron Garnet (YIG) nanoparticles co-doped with La^{3+} and Gd^{3+}. For all samples, structural analysis confirmed the formation of the cubic phase, with no signs of segregation or undesirable phases. The centrosymmetric

structure of YIG was also confirmed by Raman spectroscopy measurements. Investigation of the optical properties showed that the insertion of dopant ions does not significantly affect the energy gap. The morphological study showed agglomerated nanoparticles, with an irregular shape, while Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) confirmed the presence of the elements Y, Fe, O, Gd and La. Magnetic analysis showed that the insertion of Gd and La promotes random fluctuations in saturation magnetization, coercivity and remanence. This work contributes to the understanding of the effects of the addition of Gd and La on the structural, morphological, magnetic and optical properties of Yttrium Iron Garnet; a compound with potential application in spintronics.

Keywords: *YIG; sol- gel; nanoparticles; magnetic properties.*

INTRODUÇÃO

Constantes investigações sobre novos materiais tem ganhado bastante visibilidade nas últimas décadas. Dentre os materiais promissores se encontra as ferritas, compostos não metálicos com propriedades magnéticas notáveis. Essas nanoestruturas possuem aplicações nas áreas de biomedicina [1], telecomunicação [2], blindagens magnéticas [3], memórias magnéticas de alta densidade [4], entre outras. A Granada de Ferro Ítrio ($Y_3Fe_5O_{12}$), a mais conhecida dentre as ferritas com a estrutura tipo granada, apresenta alta magnetização de saturação, baixa coercividade, boa estabilidade química e física [5]. Sendo um material favorável para aplicações em sistemas spintrônicos, magneto-ópticos e magnônicos [6]. Com o propósito de aperfeiçoar as propriedades do material, dopagem e co-dopagem são as estratégias utilizadas para investigar as propriedades estruturais, ópticas, morfológicas e magnéticas no composto YIG. Logo este trabalho tem como objetivo correlacionar mudanças nas propriedades estruturais, ópticas, morfológica e magnéticas de nanopartículas de Granada de Ferro Ítrio sintetizada via método sol-gel, co-dopadas com La^{3+} e Gd^{3+}.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparação das amostras

As amostras pura e co- dopada com La^{3+} e Gd^{3+} foram sintetizadas com a utilização do método sol-gel. Os materiais precursores para a formação do gel foram Ítrio hexahidratado, [$Y(NO_3)_3$. $6H_2O$, 99,95% de pureza], Nitrato de Ferro nonahydratado [$Fe\ (NO_3)_3$. $9H_2O$, 98% de pureza], Nitrato de Lantânio hexahidratado [$La\ (NO_3)_3.6\ H_2O$, 99,99% de pureza], Nitrato de Gadolínio hexahidratado [$Gd\ (NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99,99% de pureza] e ácido cítrico anidro [$C_6H_8O_7$, 99,5% de pureza]. Todos os elementos precursores foram pesados conforme as quantidades estequiométricas previamente calculadas e as etapas de síntese foi a mesma relatada por [7].

Caracterização das Amostras

A estrutura das amostras foi investigada através de um difratômetro de raios X, modelo D8 ADVANCE da BRUKER com radiação Cu-Kα (λ=1,5406 Å) e modos vibracionais estudados através de espectros obtidos por um espectrômetro Raman, modelo Senterra da Bruker, com microscópio Olympus BX50. Imagens de MEV obtidas por um Microscópio Eletrônico de Varredura da TESCAN, modelo VEGA3. Os espectros de energia dispersiva foram obtidos por um detector de Espectroscopia de Energia Dispersiva por Raio-X (EDS) acoplado ao MEV, da Oxford modelo 51- ADD0048. As propriedades óticas foram analisadas por meio de espectros

de Refletância Difusa adquiridos de um espectrofotômetro de UV-VIS marca Shimadzu, modelo UV-2700. As respostas magnéticas medidas através de um Magnetômetro de Amostra Vibrante, modelo EV9 marca Microsense, campo de até 1,8 T.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os difratogramas refinados são apresentados nas **Figura 1.a** e **1.b**. Como observado todas as amostras apresentam os mesmos picos de difração identificados pelos índices de Miller de acordo com ficha cristalográfica COD 96-100-8629 do Crystallographic Open Database, não apresentando fase secundária, e uma estrutura monofásica pertencente ao grupo espacial O^h_{10}-Ia3d.

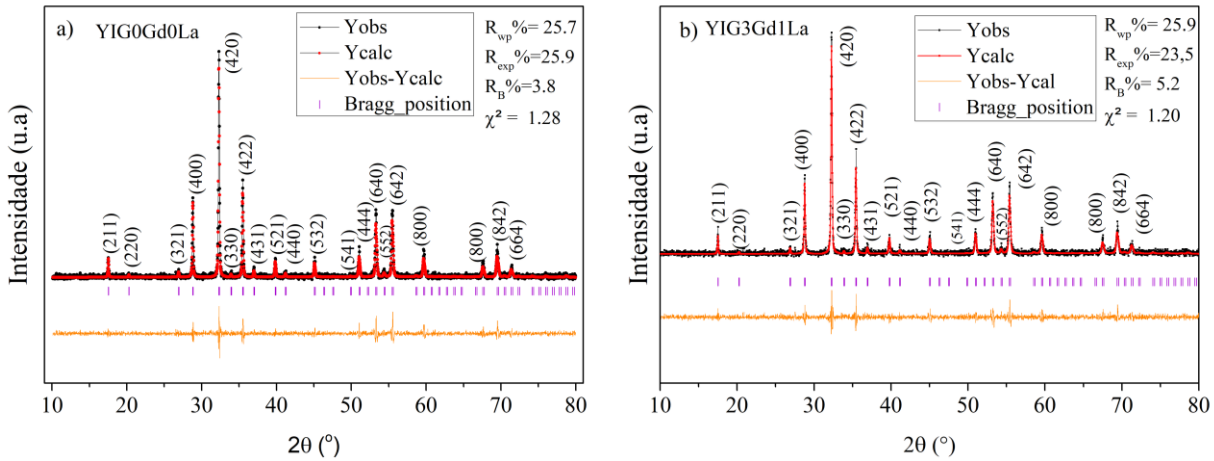


Figura 1: Difratogramas experimentais de DRX e refinamento de Rietveld para amostra YIG pura e co- dopada. As linhas pretas mostram os padrões experimentais, as linhas vermelhas e laranjas indicam o padrão teórico e a diferença entre o padrão experimental e teórico, respectivamente.

Os parâmetros microestruturais que foram obtidos do refinamento Rietveld estão apresentados na **Tabela 1** abaixo:

Tabela 1: Parâmetros estruturais e estatísticos determinados através do refinamento de Rietveld com a utilização do software FullProf para $Y_3Fe_5O_{12}$ + 3%Gd +1%La.

Amostras	***a* (Å)**	**V(Å³)**	$\boldsymbol{\rho}$ $(\frac{\boldsymbol{g}}{\boldsymbol{cm^3}})$	**D (nm)**	$\boldsymbol{\varepsilon}$%
YIG0Gd0La	12.387	1901.6	5.102	105 ±1	11.89± 0.01
YIG3Gd1La	12.408	1910.3	5.189	68 ±0.3	13.93 ±0.01

Como observado o parâmetro de rede (*a*), o volume da rede (*V*) e a microdeformação (ε) apresentam aumento ao ser inseridos elementos dopantes na estrutura. As oscilações crescentes nestes parâmetros microestruturais podem ser justificadas pela diferença de raios iônicos dos cátions dopantes em comparação com os cátions já presente na estrutura. A presença do aumento dessas características estruturais também foi observada por Akhar et al [8]. O comportamento decrescente em relação ao tamanho médio do cristalito (*D*) é um indicador que a combinação entre ambos os dopantes afeta o processo de nucleação, que está relacionado com

crescimento do grão. Resultados semelhantes foi apresentado Gonçalves et al [7]. Além disso valores de R_{wp}, R_{exp}, R_B e χ^2, demostram o refinamento com uma qualidade considerável.

Análise por Espectroscopia Raman e reflectância difusa

Os espectros Raman obtidos em temperatura ambiente para amostra pura e co-dopada pode ser visto na **Figura 2.a**.

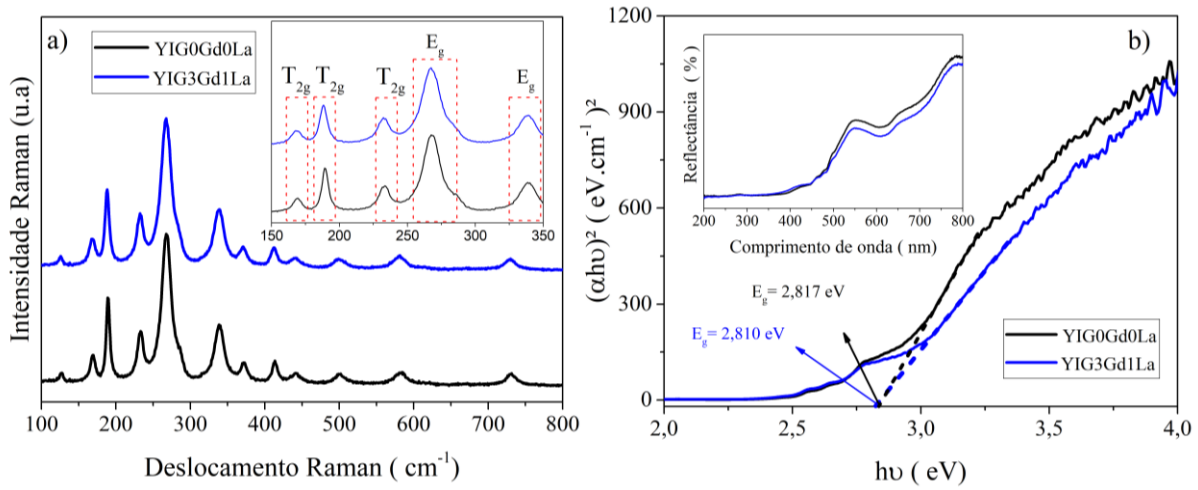


Figura 2: a) Espectros Raman de nanopartículas YIG pura e co-dopada. b) Espectro de reflectância de nanopós de YIG puro e co-dopado e gráfico de Tauc para a determinação do gap de energia.

Para a estrutura cristalina pertencente a $Y_3Fe_5O_{12}$ é previsto de acordo com a teoria de grupo 25 modos ativos de primeira ordem. Nos espectros experimental é possível observar 12 modos ativos Raman. A não detecção dos 13 modos restante pode ser justificada por sua baixa intensidade dada as condições de análise das amostras ou por degenerações dos modos vibracionais. Bandas características nas posições 165.3 ,186.5, 230.2, 265.1 e 332.2 pertencente aos tensores T_{2g} e E_g, estão vinculados aos possíveis movimentos translacionais de sítios tetraédricos e dodecaédricos. Como pode ser observado as bandas sofreram pequenos deslocamentos, que podem ser associados as perturbações na rede causada pela inserção de dopantes de massa e raio iônicos diferentes se comparado os elementos hospedeiros afetando as posições e as intensidades das vibrações [9]. Deslocamentos nas bandas características também foi observado por C. Alves et al [10]. Os espectros de reflectância óptica e o gap de energia do composto estão sendo mostrados na **Figura 2.b**. Dadas as medidas de reflectância é possível observar a existência de uma região mais intensa de (800-400 nm) na região do visível e menos intensa (400-200 nm) na região UV. Além do deslocamento para a região do vermelho do espectro co-dopado, justificado por possíveis mudanças no alongamento das ligações e distorções estruturais ocasionada por inserção dos dopantes [11]. Investigações sobre as características ópticas foi realizado por meio da função Kubelka – Munk para a determinação do gap de energia para todas as amostras. Como observado a variação do gap de energia para a amostra co-dopada em comparação a amostra pura, é apenas $7\ x\ 10^{-3} eV$ ou seja, a energia de transição da banda de valência para a banda de condução não apresenta mudança significativa, quando a combinação de dopantes é inserida na estrutura.

Análise de Morfologia e Espectroscopia de Dispersão de Energia (EDS)

Imagens MEV e espectros EDS estão apresentados na **Figura 3.a e 3.b**.

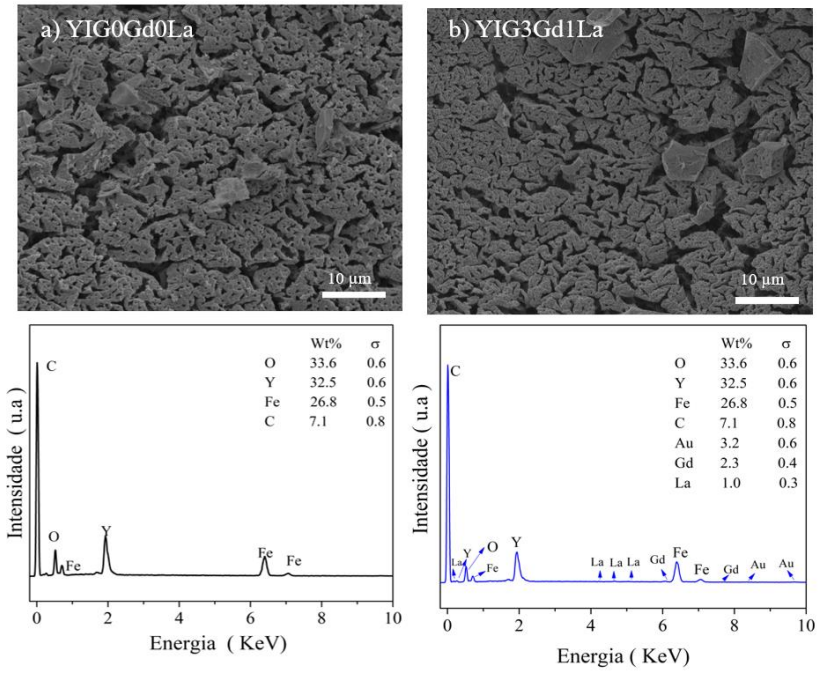


Figura 3: Imagens MEV e espectros EDS de nanopartículas YIG não dopada e co-dopadas.

É possível observar nas micrografias que as partículas se apresentam de forma irregular e aglomeradas. Aglomerados justificado por interação dipolo-dipolo de longo alcance entre as nanopartículas. Comportamento semelhante foi observado por Peña-Garcia et al [12]. Os espectros EDS demonstram os picos correspondente aos elementos presente na microestrutura, Y, Fe, O, C Gd, La, Au. Os picos que demostram a presença de ouro, é dado pelo material utilizado na preparação da amostras para a realização da medida.

Propriedades magnéticas à temperatura ambiente

O comportamento magnético das amostras fora investigado com a aplicação do Magnetômetro de Amostras Vibrante (MSV). Na **Figura 4.a**, observamos uma curva de histerese estreita caracterizando o composto de domínio magnético único, cujo a coercividade se apresenta em campo baixos de acordo com a **Figura 4.c**. A fim de se obter a magnetização de saturação experimental foi utilizado um ajuste a partir Law approach [7], conforme apresentado na **Figura 4.b**. Todos os parâmetros magnéticos obtidos com a aplicação do ajuste e com a análise da curva de histerese, está apresentado na **Tabela 2.** Dadas as análises estruturais e magnéticas é possível inferir que, íons de Gd^{3+} estão substituindo parcialmente íons de Y^{3+} em sítios dodecaédricos e que cátions de La^{3+} estão ocupando sítios octaédricos pertencentes ao Fe^{3+}. Observamos que a diminuição da magnetização de saturação é justificada pela inserção de gadolínio na amostra co-dopada. Visto que Gd^{3+} possui o momento magnético efetivo no valor 7.9 $\mu_{B,}$ que condicionalmente pode se alinhar com os momentos magnéticos efetivos do ferro em subredes contrárias [10]. Além disso valores baixos de magnetização de remanência e coercividade, estão vinculados as características de materiais magnéticos macios [13].

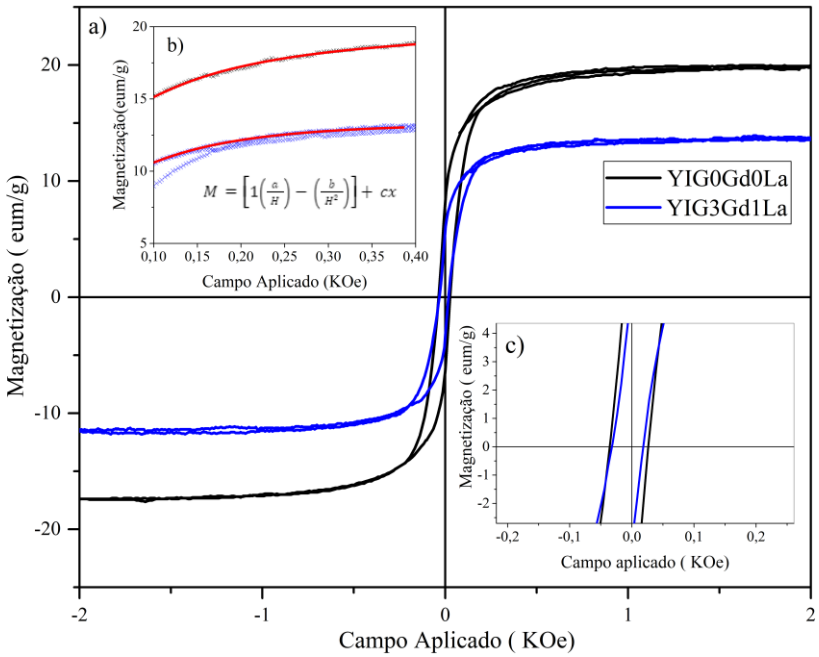


Figura 4. a) Laços de histerese magnética para amostras puras e co-dopadas de YIG. b) Ajuste não linear para na curva de magnetização; c) Coercividade em campos baixos para todas as amostras.

Segundo a tabela observamos a diminuição da coercividade, comportamento vinculado a tamanho do cristalito. Além disso a baixa razão de quadratura mostra a natureza magnética suave de todas as nossas amostras preparada pelo processo sol-gel [14].

Tabela 2: Parâmetros magnéticos obtidos experimentalmente.

Amostras	**YIG0Gd0La**	**YIG3Gd1La**
Ms(emu/g)	20,574 ±0,133	14,269±0,025
Mr(emu/g)	7,458	5,659
Hc (KOe)	0,029	0,0320
M_r/M_s	0,362	0,395

CONCLUSÕES

Em resumo, sintetizamos pelo método sol gel o composto $Y_{3-x}Gd_xFe_{5-y}La_yO_{12}$, [(x; y) = (0,00; 0,00), (0,03; 0,01)]. Mudanças nos parâmetros estruturais foram investigadas em função da inserção dos elementos dopantes por difração de raio- X. A análise Raman corroborou a formação monofásica do YIG, e os espectros mostraram mudanças nos modos vibracionais correspondentes aos sítios Fe e Y, respectivamente, atestando o efeito da inserção de Gd^{3+} e La^{3+} nas propriedades vibracionais do composto. A morfologia foi confirmada por imagens MEV e a presença dos elementos Y, Fe, O, Gd e La foram verificadas por análise EDS. As variações no gap de energia indicaram que os dopantes não têm influência direta nas propriedades ópticas. Oscilações nos parâmetros magnéticos indicam que a inserção de dopantes, acarreta quebra no arranjo colinear dos momentos magnéticos, enfraquecendo assim as interações magnéticas no composto.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Jeová por tudo. Além de agradecer a todas as pessoas e Instituições que de forma direta ou indireta estiveram envolvidas na pesquisa, a fim de obter todo o resultado.

REFERÊNCIAS

[1] Cao, Y., Abbasi, M., Alijani, H. Q., Akbarizadeh, M. R., Iravani, S., Barani, M., Najafi, K., & Khatami, S. (2022). Ceramic magnetic ferrite nanoribbons: Eco-friendly synthesis and their antifungal and parasiticidal activity. Ceramics International, 48(3), 34483454. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.10.121

[2] Huang, S., Li, L., Wu, X. H., Tang, J., Wang, R., Xiong, Z., & Chang, X. (2023). Effect of Dy replacing Fe on microstructure, electrical properties, and magnetic properties of NiZnCo ferrite. CerâMica Internacional, 49(13), 22204-22210. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.04.050

[3] Sun, B., Ma, D., Bai, G., Lu, J., Yang, K., Wang, K., Xu, X., Zhai, Y., Quan, W., & Han, B. (2023). Correlating the microstructure of Mn–Zn ferrite with magnetic noise for magnetic shield applications. Ceramics International, 49(8), 11960-11967. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.12.045

[4] Peng, H., Yang, P., Yangb, P., & Qib, H. (2023). Design, fabrication, and magnetic properties of novel (Ni,Cr,Zr)-co-doped M-type barium ferrite ceramics. CerâMica Internacional, 49(13), 21577-21586. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.294.

[5] Dewi, S. H., Mulyawan, A., Sarwanto, Y., Winatapura, D. S., & Adi, W. A. (2023). Effect of La^{3+} substitution on structural, microstructure, magnetic properties, and microwave absorbing ability of yttrium iron garnet. Journal of Rare Earths, 41(4), 578-587. https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.03.003

[6] Arsad, A. Z., Zuhdi, A. W., Ibrahim, N. B., & Hannan, M. A. (2023). Recent Advances in Yttrium Iron Garnet Films: Methodologies, Characterization, Properties, Applications, and Bibliometric Analysis for Future Research Directions. Applied Sciences, 13(2), 1218. https://doi.org/10.3390/app13021218

[7] Gonçalves, M., Matilla-Arias, J., Araújo, F. P., Guerra, Y., Viana, B. C., Silva-Filho, E. C., Osajima, J. A., Almeida, L. C., Franco, A., & Peña-Garcia, R. (2022). Investigation of structural, optical and magnetic properties of $Y_{3-x}Ce_xFe_{5-y}Er_yO_{12}$ compound. FíSica B: Matéria Condensada, 644, 414231. https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414231

[8] Akhtar, M. N., Tamam, N., Makhdoom, S., Baqir, M., Mahmoud, M. Z., Yousaf, M., Khan, M. A., Irfan, M., Alrowaili, Z., & Al-Buriahi, M. (2023). Development and synergistic effects of magnetodielectric Dy-Gd co-doped YIG nanoferrites based meta-absorber for improved absorption applications. Journal of Alloys and Compounds, 966, 171472. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.171472

[9] SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; CROUCH, Stanley R. Principles of instrumental analysis. Cengage Learning, 2017.

[10] Alves, C., Matilla-Arias, J., Guerrero, F., Castro Lopes, S., Guerra, Y., Viana, B. C., Padrón-Hernández, E., Soares, J. M., Da Silva, R., Ghislandi, M. G., & Peña-Garcia, R. (2023). Influence of Fe^{3+} by La^{3+} cations substitution on the crystallography and magnetic properties of yttrium iron garnet compound. CerâMica Internacional, 49(16), 27567-27576. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.032

[11] Yousaf, M., Noor, A., Xu, S., Akhtar, M. N., & Wang, B. (2020). Magnetic characteristics and optical band alignments of rare earth (Sm^{+3}, Nd^{+3}) doped garnet ferrite nanoparticles (NPs). Ceramics International. doi:10.1016/j.ceramint.2020.03.219.

[12] Peña-Garcia, R., Guerra, Y., Santos, F. E. P., Almeida, L. C., & Padrón-Hernández, E. (2019). Structural and magnetic properties of Ni-doped yttrium iron garnet nanopowders. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 165650. doi:10.1016/j.jmmm.2019.165650

[13] Khan, M. I., Waqas, M., Naeem, M. A., Hasan, M. S., Iqbal, M., Mahmood, A., Mahmood, Q. (2020). Magnetic behavior of Ga doped yttrium iron garnet ferrite thin films deposited by sol-gel technique. Ceramics International. doi:10.1016/j.ceramint.2020.07.217

[14] Singh, L. N. and Bhalekar, A. R. (2020). Synthesis, structure, and magnetic properties of Al-YIG nanoparticles prepared by modified sol-gel route. Proceedings of the ICPN 2019 International Conference on Physics of Materials and Nanotechnology Doi: 10.1063/5.0012814