

## ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DA GRANADA DE GADOLÍNIO E FERRO $Gd_3Fe_5O_{12}$

José Valmir Alves Júnior E-mail: valmirjunior.edu@gmail.com  
Janilson E-mail: janilsonengmat@gmail.com  
Davian Martínez Buitrago (UPTC) E-mail: davian.martinez@uptc.edu.co  
Carlos Arturo Parra Vargas (UPTC) E-mail: carlos.parra@uptc.edu.co  
José Albino Oliveira de Aguiar (UFPE) E-mail: jose.oaguiar@ufpe.br

**Resumo:** As granadas de terras raras ( $TR_3Fe_5O_{12}$ ) apresentam propriedades magneto-elétricas e óticas que permitem sua aplicação em diversos dispositivos como transformadores, dispositivos de microondas e de armazenamento de dados. Essas propriedades dependem de sua estrutura e morfologia, as quais são influenciadas pela substituição dos sítios catiônicos e pelo método de síntese. O presente trabalho teve como foco a síntese da granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ , sintetizada por meio do método de reação do estado sólido. A caracterização foi realizada por meio da Difração de Raios-X (*DRX*), Refinamento Rietveld, Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*) e Magnetômetro de Amostra Vibrante (*VSM*). Os espectros de *DRX* e o Refinamento Rietveld demonstraram a obtenção de material de fase pura, com estrutura cúbica e com grupo espacial *Ia-3d* (230). As respostas magnéticas do material sintetizado também foram medidas utilizando condições ZFC-FC (Zero Field Cooling) com campo aplicado constante (0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 30.0 *KOe*) entre faixas de temperatura de 50 *K* a 800 *K*.

**Palavras-chave:** granada, terras raras, magnético, difração de raios-X.

## STUDY OF THE STRUCTURAL, MICROSTRUCTURAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF GADOLINIUM IRON GARNET $Gd_3Fe_5O_{12}$

**Abstract:** Rare earth garnets ( $TR_3Fe_5O_{12}$ ) has magnetic-electric and optical properties that can be used in transmitters, microwave and data storage devices. These properties depend on their structure and morphology, which are influenced by the substitution of cationic sites and the synthesis method. The present work focused on the synthesis of  $Gd_3Fe_5O_{12}$  iron gadolinium garnet, synthesized using the solid state reaction method. The characterization was performed using X-ray Diffraction (XRD), Rietveld Refinement, Scanning Electron Microscopy (SEM) and Vibrant Sample Magnetometer (VSM). XRD spectra and Rietveld Refinement demonstrated the obtainment of pure phase material, with cubic structure and *Ia-3d* space group (230). The magnetic responses of the synthesized material were also measured using ZFC-FC (Zero Field Cooling) conditions with constant applied field (1.0, 5.0, 10.0, 20.0 and 30.0 *KOe*) between temperature ranges from 50 *K* to 800 *K*.

**Keywords:** garnet, rare earths, magnetic, X-ray diffraction.

### 1. Introdução

As granadas de ferro e terras raras  $REE_3[Fe_2](Fe_3)O_{12}$  cristalizam no sistema cúbico e apresentam o grupo espacial *Ia-3d* (230), a célula unitária é constituída por três sítios cristalográficos: sítio tetraédrico 24d ( $Fe_2$ ), sítio octaédrico 16a [ $Fe_3$ ] e sítio dodecaédrico 24c REE [1]. Graças a esta distribuição estrutural, as granadas podem ser

constituídas por diferentes íons que lhes conferem notáveis propriedades magnético-elétricas e ópticas [2].

A granada de ítrio-ferro ( $Y_3Fe_5O_{12}$ ) é o material mais importante nesta família de óxidos: é ferrimagnético com alta temperatura de Curie ( $T_c = 260\text{ °C}$ ), tem baixo campo coercitivo ( $H_c$ ) e alta condutividade térmica, resistividade elétrica e constante de Verdet, que resulta no efeito Faraday ou efeito magneto-óptico [3]. Graças a essas propriedades, algumas investigações estudaram o efeito da substituição do ítrio por elementos terras raras (ETR), como neodímio ( $Nd$ ), samário ( $Sm$ ), gadolínio ( $Gd$ ), hólmio ( $Ho$ ) e disprósio ( $Dy$ ) e cério ( $Ce$ ) [4]; isso permitiu descobrir a existência de anisotropia magnética, efeitos magneto-dielétricos, magneto-elétricos e magneto-ópticos associados a estes novos materiais [5, 6].

As propriedades magneto-ópticas e elétricas dependem da composição, estrutura e morfologia do material, que são influenciadas principalmente pelo cátion ou cátions substituintes e pelo método de síntese, permitindo sua aplicação em dispositivos de micro-ondas, osciladores ópticos, defasadores de fase, radares e por dispositivos de armazenamento de dados [7]. Os principais métodos de síntese utilizados para a obtenção das granadas são: o método de reação em estado sólido e o método sol-gel. UEMURA *et al.* sintetizou a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  de fase pura pelo método de reação em estado sólido com temperaturas de síntese de  $1450\text{ °C}$  [8].

Jang *et al.* relataram a síntese de  $Y_3Fe_5O_{12}$  obtida pelo método sol-gel com temperatura de  $1400\text{ °C}$  [9]; da mesma forma, Tholkappiyan *et al.* relataram a mesma temperatura de sinterização para granada de ferro disprósio ( $Dy_3Fe_5O_{12}$ ), mostrando a formação de microestruturas de fase espessa e pura [10]. As aplicações destas granadas serão modificadas não apenas pelo método de síntese utilizado, mas também pelo cátion que substitui o sítio dodecaédrico da estrutura, conforme relatado por Ramesh *et al.* que a substituição de  $Y_3Fe_5O_{12}$  por gadolínio ( $Gd$ ) permite aplicações em isoladores ópticos e sistemas de comunicação [11]. A substituição com  $Gd$  melhora as propriedades magnéticas e absorção de micro-ondas, permitindo sua aplicação em dispositivos de micro-ondas e isoladores magneto-ópticos [12, 13].

Neste trabalho, realizamos o estudo das propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas da granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  sintetizada através do método da reação no estado sólido.

## 2. Materiais e Métodos

A granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  foi sintetizada pelo método de reação do estado sólido utilizando quantidades de óxidos:  $Gd_2O_3$  (99.999% Sigma Aldrich) e  $Fe_2O_3$  (99.99% Sigma Aldrich) calcinadas sob uma temperatura de  $900\text{ °C}$  por 24h para eliminar compostos de carbono e água presentes superficialmente.

A mistura com quantidades estequiométricas de óxidos foi submetida a processos de moagem e calcinação a  $800\text{ °C}$  até obter uma mistura o mais homogênea possível. Após a moagem, o pó foi prensado em forma de pastilha à pressão de  $2,5\text{ MPa}$  e foi submetida a um processo de sinterização a  $1200\text{ °C}$  por 20h para favorecer o processo de interdifusão que permitiu a obtenção da fase cristalina desejada.

Após a sinterização as pastilhas foram caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), utilizando amostras pulverizadas por meio de um difratômetro Bruker D8 Advance Davinci, com radiação  $\text{CuK}\alpha$  com um comprimento de onda  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

O refinamento Rietveld foi realizado usando os programas GSAS e PCW. As propriedades morfológicas dos sólidos foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) num Tescan Vega 3 SB e as curvas de magnetização foram obtidas utilizando um magnetômetro de amostra vibrante SQUID da marca VersaLab.

### 3. Resultados e discussões

#### Análise estrutural

A figura 1 mostra o padrão de difração de raios-X obtido após a análise do pó da granada de gadolínio e ferro  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$  sintetizada pelo método de reação no estado sólido a uma temperatura de  $1200^\circ\text{C}$ . A análise permitiu determinar uma classificação de fase de acordo com a granada de gadolínio e ferro  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ , de estrutura cúbica, e grupo espacial Ia-3d (230) e com orientação preferencial no plano cristalino ao longo (420), que corresponde ao pico com maior intensidade no padrão teórico de DRX. O tratamento térmico utilizado levou a formação de fase cristalina, e de maneira geral podemos observar a presença da fase granada com ausência de fases secundárias.

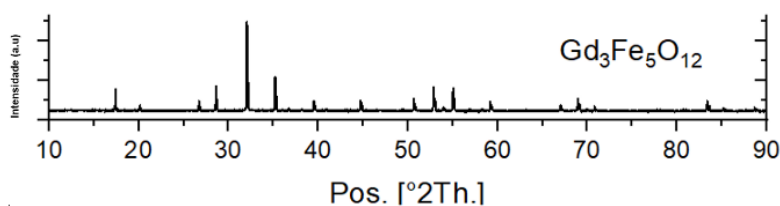


Figura 1: Difratograma da granada de gadolínio e ferro  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ .

A análise por difração de raios-X foi realizada através do método de refinamento de Rietveld usando o software GSAS e PCW; a figura 2 mostra o difratograma refinado para a granada de gadolínio e ferro  $\text{Gd}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ . A análise da amostra demonstra a estabilidade da fase cristalina desejada e a obtenção de fase pura, o que é corroborado pelos pequenos valores de parâmetros de refinamento ( $R$  (%) e  $X^2$ ) obtidos que indicam que as amostras sintetizadas adotam a estrutura tipo granada.

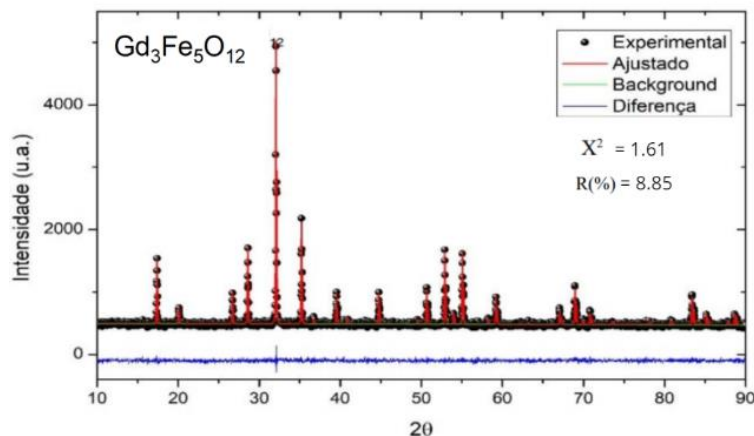


Figura 2: Resultado do Refinamento Rietveld para granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

O valor da constante de rede encontrada para a granada sintetizada foi de 12.47 Å, que está de acordo com o valor que foi reportado anteriormente por UEMURA *et al.* Para a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . Os resultados de refinamento de Rietveld e a ausência de fases confirmam que este processo de síntese foi ótimo para favorecer a interdifusão de íons e a reação dos precursores [14].

O método de síntese utilizado (reação do estado sólido) quando comparado aos métodos químicos, não gera gases poluentes ou qualquer tipo de subproduto, pois dispensa o uso de solventes. Além disso, o método permite obter materiais com maior cristalinidade.

#### Análise morfológica (microestrutural)

A figura 3 mostra as micrografias obtidas por meio da microscopia eletrônica de varredura com ampliações de 5 kx, 7 kx, 10 kx e 20 kx seguindo a sequência, para a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ . A formação de partículas com tamanhos variados é observada, assim como uma boa conexão com a formação de “pescoço de garrafa”, essas características são devido ao processo de sinterização. O tamanho da partícula foi determinado usando o software Image J, a imagem tirada em 10000x. O valor obtido foi de 3.26  $\mu m$ .

#### Estudo das propriedades magnéticas

A figura 4 mostra a dependência da magnetização em função da temperatura para a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  com campos magnéticos de 0.1, 1.0, 5.0, 10.0, 20.0 e 30.0 KOe sendo aplicados, com a temperatura num intervalo de 50 a 800 K.

Em seu trabalho Emura *et al.* apresenta curvas de magnetização em magnétons de Bohr versus a temperatura para uma série de elementos terras raras a um campo constante de

10,0 *KOe*. Dentre estes elementos encontramos o gadolínio, que apresenta uma temperatura de compensação ( $T_{comp}$ ) de  $\cong 291K$ . Várias granadas de elementos terras raras tem um pondo de compensação  $T_{comp}$  no qual a magnetização espontânea das suas sub-redes é nula [15].

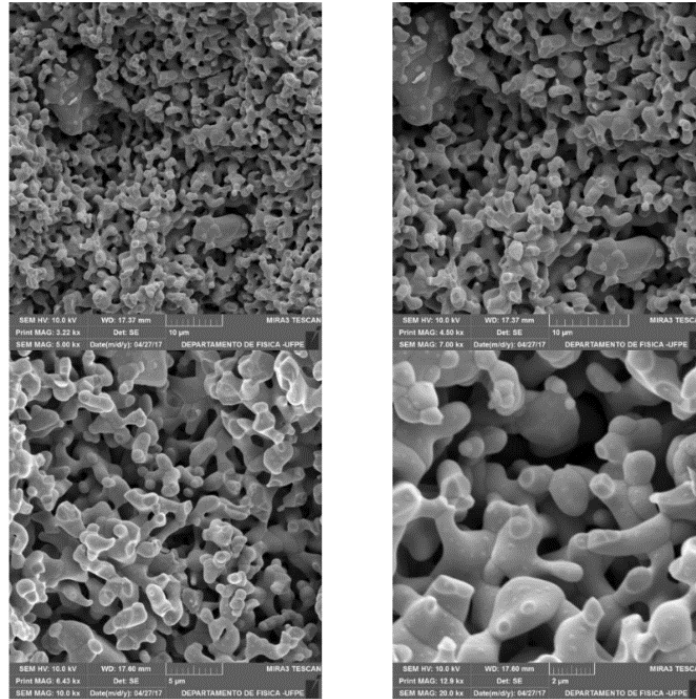


Figura 3: Micrografia da granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$

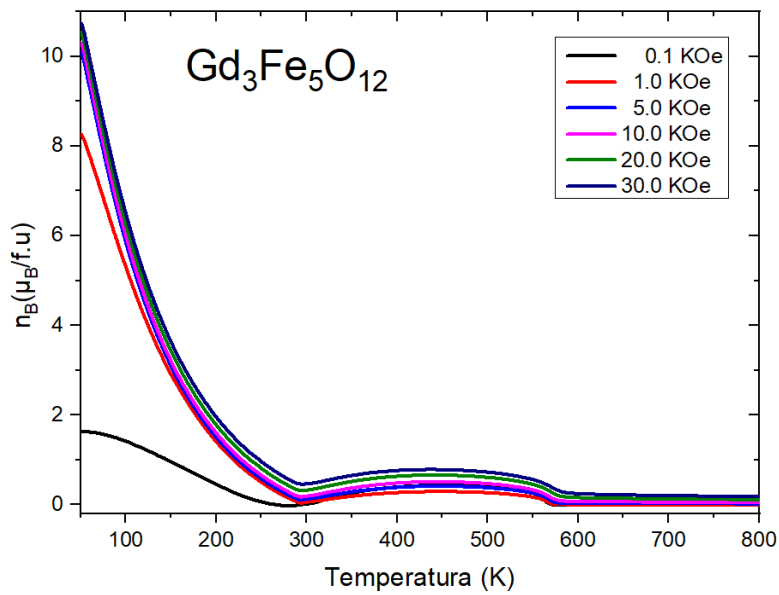


Figura 4: Curvas da magnetização versus a temperatura com diferentes campos aplicados para  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

Podemos observar no gráfico da *figura 4* que apresenta uma  $T_{comp}$  semelhante ao valor que foi reportado anteriormente por Emura *et al.* Inclusive quando o campo magnético sofre um aumento a  $T_{comp}$  e a magnetização passam por alterações, como podemos observar na *tabela 1*. O momento magnético dos íons terras raras são opostos ao dos íons  $Fe^{3+}$ , ou seja, quando temos valores abaixo da  $T_{comp}$  o valor da magnetização dos íons  $Fe^{3+}$  é nulo, e acima da  $T_{comp}$  quem passa a ser nulo é o valor da magnetização dos íons terras raras devido ao aumento da temperatura que acarreta a desordem magnética nos domínios. A magnetização resultante das sub-redes dos íons  $Fe^{3+}$  não dependerá do campo externo, pois este possui uma elevada temperatura de *Curie*, acima dos 550 K, ao contrário dos íons terras raras  $R^{3+}$  que são dependentes do campo externo.

A *figura 5* mostra a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  com um campo aplicado de 30.0 KOe, numa temperatura de 50K. A saturação nessa temperatura é alcançada devido ao campo aplicado ser muito forte, pois amostras com temperaturas dispostas num intervalo entre 1,4 – 8,1K a saturação de granadas de terras raras contendo Gd não era atingida quando eram aplicados campos inferiores a 15.300Oe, portanto, para atingir a saturação magnética do material em 50K o campo aplicado deve ser superior a 15.300Oe [16].

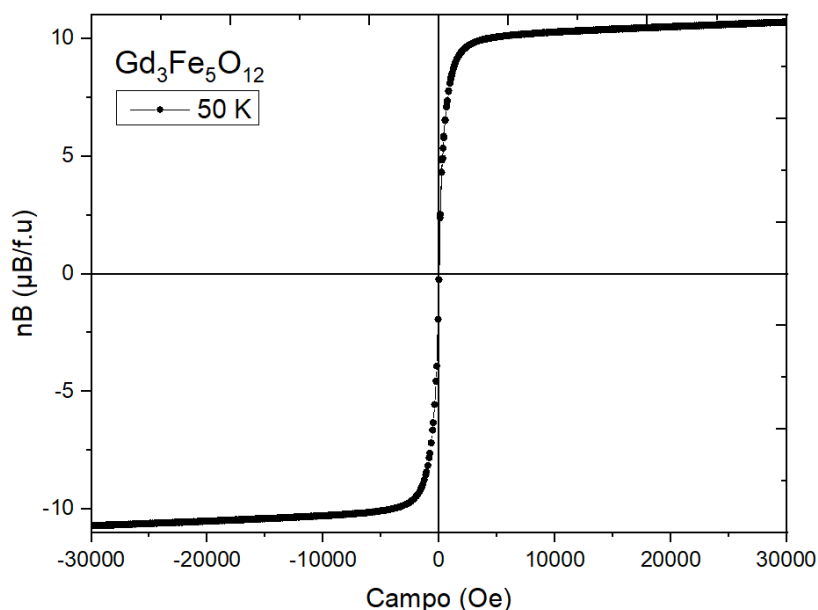


Figura 5: Curva da magnetização em função do campo para a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

De acordo com os espectros de fotoluminescência obtidos para o ligante e os lantanogliceróis, foi construída a *tabela 1* e nela são apresentadas características espectroscópicas relevantes para o comportamento emissor de cada lantanídeo envolvido neste trabalho. Os compostos foram excitados na região do ultravioleta buscando monitorar o comprimento de onda ( $\lambda$ ) de emissão correspondente à principal

transição responsável pela emissão de luz na região do visível. Os valores obtidos

Amostra	Campo Magnético									
	1000 Oe		5000 Oe		10000 Oe		20000 Oe		30000 Oe	
$Gd_3Fe_5O_{12}$	$T_{comp}$ (K)	$n_B$ ( $\mu_B/f.u$ ) (T = 50 K)	$T_{comp}$ (K)	$n_B$ ( $\mu_B/f.u$ ) (T = 50 K)	$T_{comp}$ (K)	$n_B$ ( $\mu_B/f.u$ ) (T = 50 K)	$T_{comp}$ (K)	$n_B$ ( $\mu_B/f.u$ ) (T = 50 K)	$T_{comp}$ (K)	$n_B$ ( $\mu_B/f.u$ ) (T = 50 K)
	291.2	8.25	292.3	10.1	292.3	10.04	295.3	10.5	296.7	10.7

abaixo são coerentes com àqueles dispostos na literatura (LIU NIRUAN, 2019).

Tabela 1: Valores de  $T_{comp}$  e magnetização em diversos campos aplicados para a granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$ .

#### 4. Conclusões

A granada de gadolínio e ferro  $Gd_3Fe_5O_{12}$  foi sintetizada pelo método de reação no estado sólido em temperatura mais baixa do que as reportadas anteriormente por outros autores. O refinamento Rietveld mostrou a formação da estrutura do tipo granada, monofásica e com estrutura cúbica e grupo espacial Ia-3d (230). O material sintetizado pode ser classificado como um material magnético “mole” e de comportamento ferrimagnético apresentando potenciais aplicações em transformadores, geradores e interruptores de microondas.

#### Referências

- [1] Nakamoto R, Xu B, Xu C, Xu H, Bellaiche L. Properties of rare-earth iron garnets from first principles. *Physical Review B*. 2017;95(2):024434.
- [2] Wang J, Yang J, Jin Y, Qiu T. Effect of manganese addition on the microstructure and electromagnetic properties of YIG. *Journal of Rare Earths*. 2011;29(6):562-566.
- [3] Gavriluk AG, Struzhkin VV, Lyubutin IS, Eremets MI, Trojan IA, Artemov VV. Equation of state and high-pressure irreversible amorphization in  $Y_3Fe_5O_{12}$  composition. *JETP Letters*. 2006;83(1):37-41.
- [4] Guo X, Tavakoli AH, Sutton S, Kukkadapu RK, Qi L, Lanzirotti A, et al. Cerium substitution in yttrium iron garnet: valence state, structure, and energetics. *Chemistry of Materials*. 2013;26(2):1133-1143.
- [5] Ibrahim NBY, Arsad A. Investigation of nanostructural, optical and magnetic properties of cerium-substituted yttrium iron garnet films prepared by a sol gel method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2016;401:572-578.
- [6] Huang S, Shi LR, Sun HG, Li CL, Chen L, Yuan SL. High temperature dielectric response in  $Sm_3Fe_5O_{12}$  ceramics. *Journal of Alloys and Compounds*. 2016;674:341-346.
- [7] Hernández-Gómez P, Torres C, Francisco C, Iñiguez JI, Perdigão JM. Analysis of phase transitions in la and Nd substituted YIG with magnetic disaccommodation measurement. *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. 2006;514-516:319-322.
- [8] Aakansha, Deka B, Ravi S, Pamu D. Impedance spectroscopy and ac conductivity mechanism in Sm doped yttrium iron garnet. *Ceramics International*. 2017;43(13):10468-10477.
- [9] Jang MS, Roh IJ, Park J, Kang CY, Choi WJ, Baek SH, et al. Dramatic enhancement of the saturation magnetization of a sol-gel synthesized  $Y_3Fe_5O_{12}$  by a mechanical pressing process. *Journal of Alloys and Compounds*. 2017;711:693-697.

- [10] **Tholkappian R, Vishista K.** Tuning the composition and magnetostructure of dysprosium iron garnets by Co-substitution: An XRD, FT-IR, XPS and VSM study. *Applied Surface Science*. 2015;351:1016-1024.
- [11] **Ramesh T, Shinde RS, Murthy SR.** Nanocrystalline gadolinium iron garnet for circulator applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2012;324(2):3668-3673.
- [12] **Patel SKS, Lee JH, Bhoi B, Lim JT, Kim CS, Kim SK.** Effects of isovalent substitution on structural and magnetic properties of nanocrystalline  $Y_{3-x}Gd_xFe_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) garnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2018;452:48-54.
- [13] **Praveena K, Srinath S.** Effect of  $Gd^{3+}$  on dielectric and magnetic properties of  $Y_3Fe_5O_{12}$ . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 2014;349:45-50.
- [14] **Valenzuela R.** *Magnetic ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press; 2005.
- [15] **Aliev, S. M., Kamilov, I. K., Guseinov, M. M., Shakhshae, S. O., & Abduev, A. K.** (2004). Behavior of the residual magnetizations of ferrite-gadolinium garnet sublattices near the compensation temperature. *Russian physics journal*, 47(2), 189-193.
- [16] **Geller, S., Remeika, J. P., Sherwood, R. C., Williams, H. J., & Espinosa, G. P.** (1965). Magnetic study of the heavier rare-earth iron garnets. *Physical Review*, 137(3A), A1034.