



Universidade Estadual de Maringá
Pós-graduação em Física

Tayla Jaqueline Barragan Alves

Síntese e caracterização de
Pirocloros do tipo
 $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paessano Jr.

Co-Orientador: Prof Dr. Klébson Lucenildo da Silva

Maringá, Maio de 2014



Universidade Estadual de Maringá
Pós-graduação em Física

Tayla Jaqueline Barragan Alves

Síntese e caracterização de
Pirocloros do tipo
 $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Maringá, Maio de 2014

*Dedico este trabalho àqueles que sempre
me incentivaram*

*Meus pais Olivio e Maria
Minhas irmãs Jéssica e Rafaela
Meu namorado Rodrigo*

Maringá, Maio de 2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A474s Alves, Tayla Jaqueline Barragan
 Síntese e caracterização de Pirocloros do tipo
(GdxBi1-x)2FeTaO7 com $0,0 \leq x \leq 1,0$ / Tayla
Jaqueline Barragan Alves. -- Maringá, 2014.
 88 f. : il. color., figs., tabs., mapas

 Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior.
 Coorientador: Prof. Dr. klébson Lucenildo da
Silva.
 Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

 1. Pirocloro - Frustração. 2. Pirocloro - -
Difração de raio X. 3. Pirocloro - Refinamento
Rietveld. 4. Pirocloro - Mössbauer Fe e Gd. I.
Paesano Junior, Andrea, orient. II. Silva, Klébson
Lucenildo da, coorient. III. Universidade Estadual
de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. IV.
Título.

CDD 21.ed.530.413

Zss-2020

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por toda força, paciência e por estar comigo em todos os momentos da minha vida.

À minha família, meu pai, Olivio, minha mãe, Maria, minhas irmãs, Jessica e Rafaela, por todo apoio e confiança e por sempre acreditarem em mim.

Ao meu “namorado”, Rodrigo, por dividirmos nossos sonhos, conhecimentos e sentimentos.

A minha filhinha, Maria Fernanda, que ainda está aqui dentro de mim, mas que colaborou muito durante os últimos meses desta dissertação.

Ao professor Andrea, pelo acompanhamento em todo o andamento do trabalho, pelas discussões dos resultados desta dissertação e principalmente pela paciência.

Ao professor Klébson pela Co-orientação, que exigiu muita paciência e trabalho.

A Carla Fabiana pela amizade e grande ajuda nas correções deste trabalho.

Aos companheiros do Grupo de Materiais Especiais, DFI-UEM, pelo apoio e amizade.

Aos professores e funcionários do DFI, em especial à Akiko e a Mônica, que sempre foram muito prestativas em todas as situações;

Ao apoio financeiro imprescindível da CAPES.

A todos que, de alguma forma, colaboraram para o êxito deste trabalho.

Muito Obrigada a todos!

RESUMO

Pirocloros do tipo $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, com $0 \leq x \leq 1,0$, foram sintetizados por moagem de alta energia, seguido de tratamento térmico em atmosfera livre. As amostras preparadas foram caracterizadas estruturalmente e magneticamente, por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer nos isótopos de ^{57}Fe e ^{155}Gd . Os resultados revelaram que as amostras cristalizam em uma ou, até, duas estruturas, dependendo de x : para $0,0 \leq x \leq 0,6$ a estrutura estável é a cúbica (Fd-3m), enquanto que para $0,8 < x \leq 1,0$, uma estrutura romboédrica (R-3) prevalece; no intervalo $0,66 \leq x \leq 0,8$, as duas estruturas, cúbica e romboédrica, coexistem. O parâmetro de rede da estrutura cúbica decresce linearmente com a concentração de gadolínio, x , até, aproximadamente $x = 0,6$. Na região onde coexistem as duas fases o parâmetro de rede permanece aproximadamente constante. Para a fase romboédrica, ambos os parâmetros de rede, a e c , diminuem com x . Em temperatura ambiente, as medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe revelaram uma componente paramagnética (dubleto) para a estrutura cúbica e duas para a fase romboédrica. Para algumas concentrações, componentes magnéticas foram observadas nos espectros. Discute-se se os sextetos são indicativos de que houve quebra da frustração magnética geométrica por meio da substituição do gadolínio pelo bismuto nas redes triangulares dos sítios A ou se pertencem a fases secundárias. No entanto, as áreas subespectrais fornecidas pelos ajustes, quando da coexistência das duas estruturas, apresentaram boa concordância - o que vale para medidas de Mössbauer referentes a ambas as sondas nucleares - em relação aos dados de concentração molar fornecidos pelo refinamento Rietveld.

Palavras-chave: Pirocloros, difração de raios X, refinamento Rietveld, espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe e ^{155}Gd .

ABSTRACT

(Gd_xBi_{1-x})₂FeTaO₇-type pyrochlores with $0 \leq x \leq 1.0$ were synthesized by high energy milling, followed by treatment in a free atmosphere. The prepared samples were characterized structurally and magnetically by X-ray diffractometry and Mössbauer spectroscopy on the ⁵⁷Fe and ¹⁵⁵Gd isotopes. The results showed that the samples crystallized in one or even two structures, depending on x: for $0.0 \leq x \leq 0.6$ the stable structure is cubic (*Fd-3m*), while for $0.8 < x \leq 1.0$, the rhombohedral structure (*R-3*) prevails; at the interval $0.66 \leq x \leq 0.8$, both the cubic and rhombohedral structures coexist. The parameter of the cubic structure decreases linearly with gadolinium concentration, x, up to approximately $x = 0.6$. In the region where the two phases coexist the lattice parameter remains approximately constant. For the rhombohedral phase both lattice parameters, a e c , decrease with x. At room temperature, the Mössbauer spectroscopy measurements on ⁵⁷Fe showed a paramagnetic component (doublet) for the cubic structure and two for the rhombohedral phase. For some concentrations, magnetic components were observed in the spectra. It is discussed whether the sextets indicate that there was a break in the geometric magnetic frustration by substituting gadolinium with bismuth in the triangular nets of sites A or whether they belong to secondary phases. However, the subspectral areas supplied by the fit, when the two structures coexist, presented good agreement – that is valid for Mössbauer measurements for both the nuclear probes – in relation to the molar concentration data given by the Rietveld refinement.

Key-Words: Pyrochlores, X-ray diffractometry, Rietveld refinement, Mössbauer spectroscopy ⁵⁷Fe and ¹⁵⁵Gd.

LISTA DE FIGURAS

Fig. 2.1 - Pirocloro mineral do tipo $A_2Nb_2(O,OH)_6Z$	6
Fig. 2.2 - Frustração geométrica na rede triangular (a), Kagomé (b), rede cúbica de face centrada (c) e rede pirocloro (d).....	7
Fig. 2.3 - Exemplos de redes não frustrada, Quadrada (a) e frustradas, Triangular (b) e Tetraédrica (c)	8
Fig. 2.4 - Redes geometricamente frustradas para os pirocloros, Bi_2FeTaO_7 (a), Gd_2FeTaO_7 (b)	9
Fig. 2.5 - Representação do comportamento do inverso da susceptibilidade magnética, em função da temperatura, em materiais sem frustração (a) e magnetos com frustração (b).....	10
Fig. 2.6 - Estrutura cristalina do pirocloro cúbico Bi_2FeTaO_7 . Em vermelho, o cátion A, em verde, o cátion B.....	11
Fig. 2.7 - Geometria de coordenação no sítio A (esfera central) dos átomos O (esferas escuras) e O' (esferas claras).....	12
Fig. 2.8 - Alternando kagomé e camadas planas triangulares empilhados ao longo da direção [1 1 1] da rede pirocloro cúbico.....	13
Fig. 2.9 - Visão representativa das duas redes tetraédricas (A e B) superpostas.....	13
Fig. 2.10 - Mapa de estabilidade de fase para pirocloros $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$	14
Fig. 2.11 - Variação do parâmetro de rede em função do raio iônico para $Ln_2(MnSb)O_7$ (a) e $A_2(MnRu)O_7$ (b).....	14

Fig. 2.12 - Difratoograma de Raio X observado e calculado de YSmTiZrO_7 preparado a 1100 °C.....	16
Fig. 2.13 - Estrutura cristalina do pirocloro romboédrico $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$, com sítios A e B e suas coordenações poliédricas.....	17
Fig. 2.14 - Camadas triangular alternadas na rede pirocloro com estrutura cristalina romboédrica $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$	17
Fig. 2.15 - Parâmetros de rede (a, c) em função do raio iônico de A, para $\text{A}_2(\text{FeTa})\text{O}_7$	18
Fig. 2.16 - Refinamento Rietveld do pirocloro romboédrico $\text{Dy}_2\text{FeMoO}_7$	20
Fig. 2.17 - Espectro Mössbauer do pirocloro Y_2FeSbO_7 , à temperatura ambiente.....	21
Fig. 2.18 - Parâmetro de rede (círculos abertos → ref. 39; círculos fechados → ref. 31) (a) e desdobramento quadrupolar [30] de pirocloros A_2FeSbO_7 (b), em função do raio iônico de A.....	22
Fig. 2.19 - Espectro Mössbauer do composto $\text{CaNdFe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_7$, em ^{57}Fe	23
Fig. 2.20 - Espectro Mössbauer para o pirocloro cúbico $\text{Bi}_2\text{SbFeO}_7$	24
Fig. 2.21 - Espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente para $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ (a) e Y_2FeTaO_7 (b) no ^{57}Fe em temperatura ambiente.....	25
Fig. 2.22 - Espectros Mössbauer de $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ medidos em 80 K (a) e 5 K (b), respectivamente.....	26
Fig. 2.23 - Espectroscopia Mössbauer para $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (a) e $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b), utilizando a fonte do ^{155}Gd	27

Fig. 2.24 - Espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$	28
Fig. 2.25 - Espectros Mössbauer realizados no ^{155}Gd para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	29
Fig. 3.1 - Moinho planetário Pulverisette 6 – Fritsch.....	35
Fig. 3.2 - Forno tubular utilizado para os tratamentos térmicos em $T = 1100^\circ\text{C}$	35
Fig. 3.3 - Difratômetro de Raio-X, Shimadzu XRD- 6000, utilizado na análise estrutural.....	37
Fig. 3.4 - Espectrômetro Mössbauer para a fonte de ^{57}Fe	38
Fig. 3.5 - Criostato e reservatório de Hélio para medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd	39
Fig. 4.1 - Difratogramas dos precursores utilizados na preparação das amostras.....	41
Fig. 4.2 - Difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $x = 0,0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c), $x = 0,3$ (d), $x = 0,4$ (e), $x = 0,5$ (f), $x = 0,6$ (g), $x = 0,66$ (h), $x = 0,7$ (i), $x = 0,8$ (j), $x = 0,9$ (k), $x = 1,0$ (l). Os índices de Miller identificados em preto e vermelho correspondem às fases cúbica e romboédrica, respectivamente.....	42
Fig. 4.3 - Parâmetros de rede do(s) composto(s) $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, em função da concentração nominal, x	57
Fig. 4.4 - Espectros Mössbauer ^{57}Fe para solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, em temperatura ambiente com $x = 0,0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c), $x = 0,3$ (d), $x = 0,4$ (e), $x = 0,5$ (f), $x = 0,6$ (g), $x = 0,66$ (h), $x = 0,7$ (i), $x = 0,8$ (j), $x = 0,9$ (k), $x = 1,0$ (l).....	59
Fig. 4.5 - Deslocamento isomérico versus concentração de gadolínio para o sítio octaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com estrutura cúbica.....	69

Fig. 4.6 - Deslocamento quadrupolar versus concentração de gadolínio, para o sítio octaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$	69
Fig. 4.7 - Deslocamento isomérico versus concentração de gadolínio, para os sítios 3a e 9e, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$	70
Fig. 4.8 Deslocamento quadrupolar versus concentração de gadolínio, para os sítios 3a e 9e, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$	70
Fig. 4.9 - Espectros Mössbauer do ^{155}Gd obtidos em 8 K, para as amostras com $x = 0,5$ (a), $x = 0,66$ (b), $x = 0,8$ (c), $x = 0,9$ (d) e $x = 1,0$ (e).....	72
Fig. 4.10 - Deslocamento isomérico (a) e desdobramento quadrupolar(b) versus concentração de gadolínio, para o sítio dodecaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ do pirocloro cúbico.....	76
Fig. 4.11 - Deslocamento isomérico (a) e desdobramento quadrupolar(b) versus concentração de gadolínio, para o sítio dodecaédrico e octaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ do pirocloro romboédrico.....	76

LISTA DE TABELAS

Tab. 2.1 - Posições cristalográficas para o pirocloro cúbico $A_2B_2O_6O'$, grupo espacial $Fd-3m$ (nº 227).....	15
Tab. 2.2 - Dados cristalográficos e resultados de refinamento Rietveld para o composto $YLnTiZrO_7$ onde $Ln = La, Nd, Sm, e Eu$	15
Tab. 2.3 - Parâmetros cristalográficos refinados para o pirocloro romboédrico Ho_2FeMoO_7	19
Tab. 2.4 - Dados cristalográficos e resultados de refinamento Rietveld para Ln_2FeMoO_7	19
Tab. 2.5 - Dimensões da célula unitária e parâmetros Mössbauer de pirocloros A_2FeSbO_7 à temperatura ambiente.....	21
Tab. 2.6 - Parâmetros hiperfinos do composto $CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$, em ^{57}Fe	23
Tab. 2.7 - Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para $Bi_2FeB'O_7$	24
Tab. 2.8 - Parâmetros hiperfinos para R_2FeTaO_7 , onde $R = Y, Dy, Gd, e Eu$	26
Tab. 2.9 - Resultados das análises de Espectroscopia Mössbauer para o pirocloro $Gd_2Ru_2O_7$ utilizando fonte de ^{155}Gd	29
Tab. 3.1 - Amostras preparadas por reação de estado sólido.....	36
Tab. 4.1 - Dados do Refinamento para o sistema $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$	56
Tab. 4.2 - Parâmetros refinados para a estrutura cúbica do $(Gd_{0,5}Bi_{0,5})_2FeTaO_7$. (x, y, z) representam as posições atômicas na célula unitária e Occ a ocupação química relativa para cada sítio.....	58

Tab. 4.3 - Parâmetros hiperfinos para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, no ^{57}Fe66

Tab. 4.4 - Parâmetros hiperfinos para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ no ^{155}Gd75

Sumário

1 INTRODUÇÃO.....	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
2.1 Pirocloros – Aspectos gerais	5
2.2 Frustração Magnética Geométrica.....	6
2.3 Pirocloros Cúbicos.....	11
2.4 Pirocloros Romboédricos.....	16
2.5 Espectroscopia Mössbauer.....	20
2.5.1 Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe	20
2.5.2 Espectroscopia Mössbauer ^{155}Gd	27
3 DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	34
3.1 Preparação das Amostras.....	34
3.2 Técnicas de Caracterização.....	36
3.2.1 Difractometria de raios X (DRX).....	36
3.2.2. Espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe e ^{155}Gd	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 Difração de Raios-X (Refinamento Rietveld).....	41
4.2 Espectroscopia Mössbauer.....	58
4.2.1 Espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe	58
4.2.2 Espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd	71
5 CONCLUSÕES.....	80
APÊNDICE A.....	82

1 INTRODUÇÃO

O pirocloro mineral, com forma estequiométrica $(\text{Ca,Na})_2(\text{NbTa})_2(\text{OH,F})_7$, foi descoberto por F. Woehler em 1826, em Fredriksvörn, na Noruega. A fórmula química ideal do pirocloro, que pode ser sintetizado, é descrita como $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$. Estes óxidos são usualmente cúbicos e apresentam uma vasta gama de combinações de elementos para ocupação dos sítios catiônicos A e B [1 - 4]. Os pirocloros podem ser classificados como ternários, onde A, geralmente, é um terra rara trivalente (3+) e B um cátion de transição tetravalente (4+) ou pseudoternários, $\text{A}_2(\text{BB}')\text{O}_7$, $(\text{AA}')\text{B}_2\text{O}_7$ e $(\text{AA}')(\text{BB}')\text{O}_7$, neste caso, A e B são parcialmente substituídos por elementos químicos, onde para que esta ocorra é preciso observar a neutralidade eletrônica do composto, além dos elementos químicos inseridos na estrutura dependerem de uma relação entre os tamanhos dos raios iônicos e da valência [5].

O composto pirocloro apresenta uma variedade de propriedades elétricas e magnéticas interessantes, entre elas, magnetorresistência gigante, supercondutividade, semicondutividade de transporte elétrico, ferroeletricidade, condutividade iônica, atividade catalítica e células de combustível, porém, a mais estudada é a frustração magnética geométrica [2, 6, 7].

A frustração magnética geométrica tem sido foco de diversos estudos nos últimos anos, isso devido à incapacidade do sistema de minimizar, simultaneamente, todas as interações entre os arranjos com os spins vizinhos. Sendo assim, um dos objetivos deste trabalho foi testar se a adição de íons diamagnéticos, como o bismuto, no

sítio A, parcialmente substituídos por cátions terras raras Gd^{3+} , pode afetar de alguma forma, esta frustração na estrutura do pirocloro.

O intuito principal deste trabalho foi sintetizar o sistema $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$, de maneira simples, com elevada pureza, estudar o limite de solubilidade, visto que, para $x = 0,0$, o pirocloro apresenta estrutura cúbica, enquanto que para $x = 1,0$, a estrutura se mostrou romboédrica e como dito anteriormente, tentar “quebrar” a frustração geométrica magnética através da dopagem no sítio A.

Neste sentido, foram preparadas amostras dos óxidos pirocloros pseudoternários $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$ com diferentes valores de concentração $x(0,0 \leq x \leq 1,0)$. As quais foram submetidas à moagem de alta energia e tratamento térmico. Estes óxidos sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (refinamento Rietveld) e espectroscopia Mössbauer usando os isótopos de ^{155}Gd e ^{57}Fe , nas temperaturas de 8 K e 300 K, respectivamente.

Para melhor situar o leitor deste trabalho, além dos aspectos introdutórios (Capítulo 1- Introdução), o presente trabalho foi estruturado em mais quatro capítulos:

O Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica – apresenta uma breve revisão sobre os óxidos pirocloros, cúbicos e romboédricos e os principais aspectos da frustração magnética geométrica, também são apresentados alguns resultados reportados anteriormente na literatura sobre pirocloros, onde foram aplicadas as técnicas de difratometria de raios X, e espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe e ^{155}Gd .

No capítulo 3 – Descrição Experimental – é apresentada a metodologia utilizada na preparação das amostras, assim como as técnicas de caracterizações, difração de raios X e Espectroscopia Mössbauer nos isótopos de ^{57}Fe e ^{155}Gd .

O capítulo 4 – Resultados e Discussões - foi dividido em três seções, apresentando os resultados experimentais e as discussões referentes ao sistema pirocloro $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$. A primeira apresenta os resultados da difração de raios X e os respectivos refinamentos Rietveld, por conseguinte são mostrados os resultados referentes aos espectros Mössbauer no ^{57}Fe e ^{155}Gd , respectivamente.

Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões gerais deste trabalho.

REFERÊNCIAS

- [1] Lacroix, C. Mendels, P. and Mila, F., *Springer Series in Solid-State Sciences*, 2001, 708.
- [2] Gardner, J. S. Gingras, M. J. P. Greedan J. E., *Reviews of Modern Physics*, 2010, 82, 53.
- [3] Martinez-Coronado R, Aguadero A, de la Calle C, Fernández, M.T. e Alonso, J.A., *Journal of Power Sources*, 2011, 196, 4181.
- [4] Abe, R. Higashi, M. Sayama, K. Abe, Y. and Sugihara H.5, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 2219.
- [5] Subramanian, M.A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G.V., *Prog. Solid State Chem.*, 1983, 15, 55.
- [6] Weller M.T., Hughes R.W., Rooke J., Knee C.S., Reading J., *Dalton Trans*, 2004, 3032.
- [7] Wuensch, B. J. and Eberman, K. W., *Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society*, 2000, 52, 19.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PIROCLOROS – Aspectos gerais

O mineral pirocloro (Fig. 2.1), com fórmula $(\text{Ca,Na})_2(\text{NbTa})_2(\text{OH,F})_7$, foi descoberto por F. Woehler em 1826, em Fredriksvärn, na Noruega, embora a sua estrutura cristalina cúbica, que pertence ao grupo espacial Fd-3m (227) com oito moléculas por célula unitária ($Z = 8$), só tenha sido determinada por Von Gaertner, em 1930 [1, 2]. O nome pirocloro é originado do grego *pyros* (fogo) e *khloros* (verde), por apresentar uma coloração verde, quando aquecido [3]. Entre 1960 e 1970, muitas análises de novos minerais pirocloros foram publicadas, revelando assim, uma ampla gama de composições [4, 5].

Também são classificados como pirocloros os óxidos formados sinteticamente que apresentam a fórmula $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ (ou $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_6\text{O}'$), com a mesma estrutura cristalográfica do mineral, ou distorções a partir dela, onde, A e B são, geralmente, cátions trivalentes e tetravalentes (3^+ , 4^+), respectivamente, ou A é divalente, enquanto B é pentavalente (2^+ , 5^+) [6]. Embora muitas composições de pirocloro cristalizem nesta estrutura cúbica, em alguns casos pode haver um desvio de simetria cúbica por meio de distorção tetragonal, romboédrica e triclínica [7].

Os pirocloros são geralmente cúbicos e iônicos por natureza e vêm sendo extensivamente estudados nos últimos anos, tanto devido às diversas possibilidades de substituintes nos sítios A e B (isso é, quando obedecem às dimensões do raio iônico e critério de neutralidade de cargas), quanto devido à variedade de propriedades físicas e químicas que eles apresentam. Entre estas propriedades estão ferroeletricidade [8,

9], ordenamento antiferromagnético em baixíssimas temperaturas (~ 2 K) [10 – 12], condutividade iônica de oxigênio [13, 14], supercondutividade, magnetorresistência colossal, comportamento ferromagnético em baixas temperaturas [15 – 17] e por fim, a que mais vem se destacando no estudo dos pirocloros, a frustração magnética geométrica (FMG) [18 – 20].

Para estes compostos, o sítio A é frequentemente ocupado por cátions terras raras, que possuem momentos magnéticos relativamente grandes, cujas posições na estrutura cristalina formam sub-redes com planos triangulares ou mesmo, sub-redes tetraédricas, e o sítio B por um cátion metalde transição.

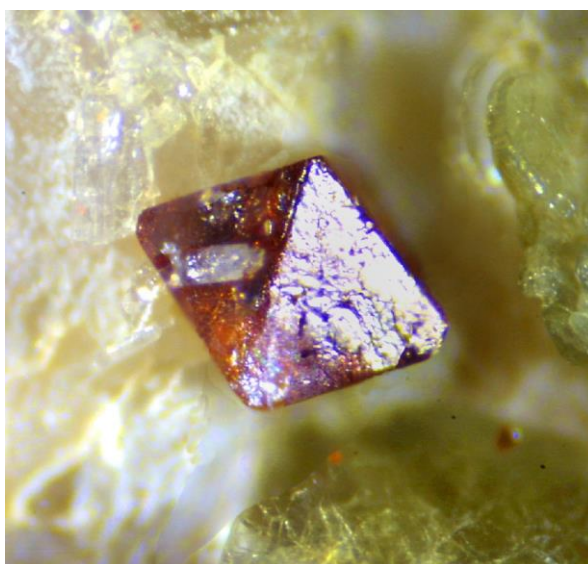


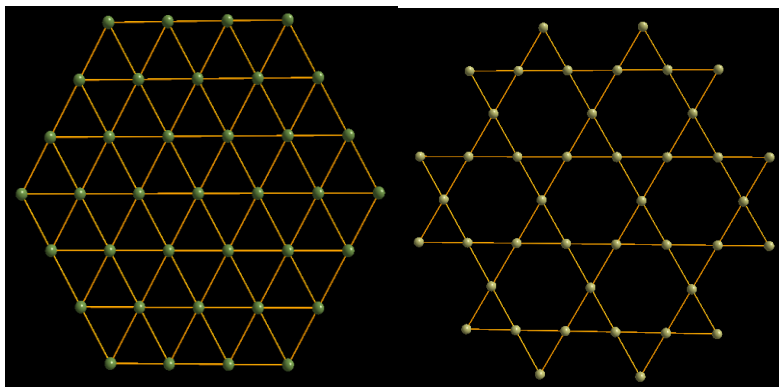
Figura 2.1: Pirocloro mineral do tipo $A_2Nb_2(O,OH)_6Z$ [21].

2.2 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA GEOMÉTRICA

A frustração magnética geométrica é conhecida desde 1950, quando foi notado que o antiferromagnético *deIsing* na rede triangular tem propriedades muito diferentes dos materiais ferromagnéticos ou antiferromagnéticos [22, 23]. Este é um tema de

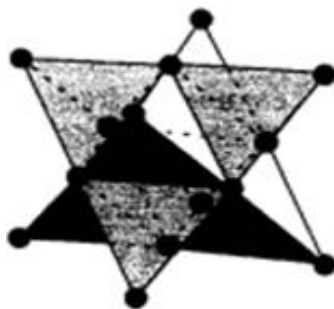
bastante interesse, principalmente depois da descoberta dos supercondutores de alta temperatura e da busca do magnetismo não convencional [23]. Recentemente o interesse está voltado para o estudo dos compostos magnéticos altamente frustrados.

O conceito de frustração geométrica vem do fato de o seu efeito surgir a partir da geometria ou topologia da rede, e acontece quando o material apresenta um spin ou arranjos de spins em uma rede, de tal forma que as interações entre estes não sejam inteiramente satisfeitas a todas as interações com os seus spins vizinhos, sendo assim, não é possível ter uma ordem magnética de longo alcance. Na Figura 2.2 são apresentados alguns exemplos das redes frustradas.

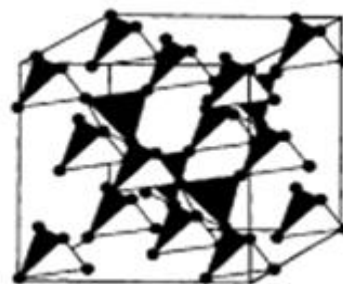


(a) Triangular

(b) Kagomé



(c) Cúbica de face centrada



(d) Pirocloro

Figura 2.2: Frustração geométrica na rede triangular (a), Kagomé (b), rede cúbica de face centrada (c) e rede pirocloro (d) [24].

É possível descrever a interação entre dois spins s_i e s_j , por um modelo definido pela Hamiltoniana de Heisenberg, no qual este é constituído do produto escalar dos operadores de spin [25].

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

De acordo com o princípio de mínima energia, algumas das interações de um spin qualquer, com outro spin, podem ser positivas, favorecendo um alinhamento paralelo, ou podem ser negativas, favorecendo assim, um alinhamento antiparalelo entre os spins.

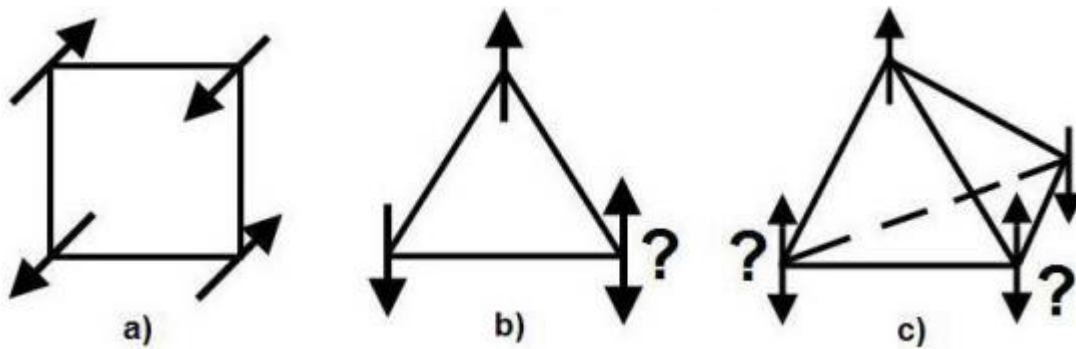


Figura 2.3: Exemplos de redes não frustrada, Quadrada (a) e frustradas, Triangular (b) e Tetraédrica (c) [26].

Para ilustrar o conceito de frustração geométrica, a Figura 2.3 mostra três redes de spins com diferentes geometrias. Na Figura 2.3a está apresentada uma rede quadrada, onde os spins estão alinhados antiferromagneticamente. Neste caso, não é observado o efeito da frustração, pois não há impedimento para a estabilidade.

No caso de um sistema frustrado, a configuração mais simples de rede geometricamente frustrada é a rede triangular (Fig. 2.3b). Nesta rede dois dos spins se acoplam antiferromagneticamente para diminuir a energia de troca entre eles, o terceiro

spin, o da esquerda, não pode minimizar a energia de interação em relação aos outros dois spins, sendo assim este sistema será frustrado.

No entanto, a frustração não se limita apenas a duas dimensões, nem mesmo, a rigor, a redes triangulares. O tetraedro (Fig. 2.3c) é um poliedro composto por quatro triângulos equiláteros com compartilhamentos de ponta, onde, quando alinhados antiparalelamente, apenas duas, das quatro interações podem ser satisfeitas simultaneamente, sendo assim, este também é uma rede geometricamente frustrada.

As redes pirocloros estudadas neste trabalho estão ilustradas na Figura 2.4. A Figura 2.4a é composta por dois sítios, A e B. No sítio A estão os átomos de bismuto que não possuem momentos magnéticos resultante, enquanto os átomos de ferro e tântalo, estão situados no sítio B. Estes formam redes de Kagomé que, como visto anteriormente, possuem frustração geométrica. Dessa forma, os spins não conseguem satisfazer todas as interações com seus vizinhos, simultaneamente. No segundo caso (Fig. 2.4b), para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$, um dos sítios é ocupado pelo átomo de gadolínio e o outro por átomos de ferro e tântalo, aqui as duas redes são triangulares e frustradas.

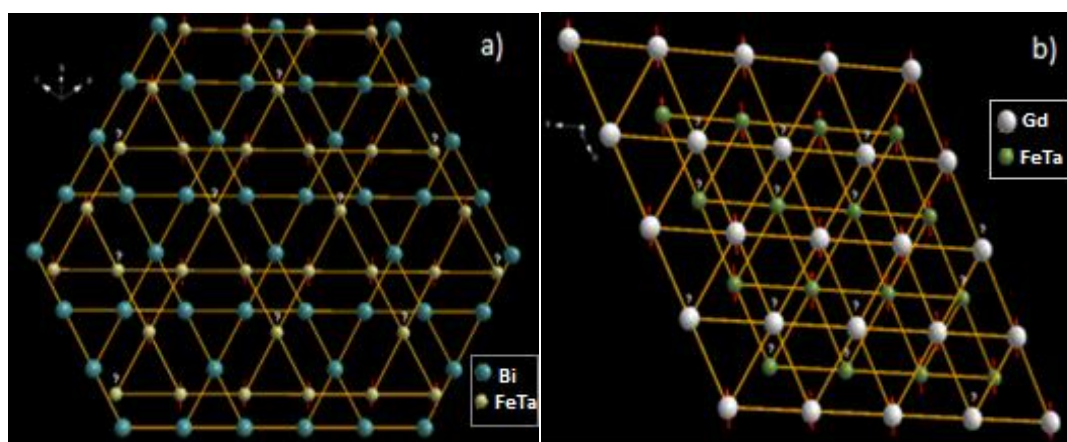


Figura 2.4: Redes geometricamente frustradas para os pirocloros, $\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$ (a), $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ (b).

Os sistemas magnéticos geometricamente frustrados vêm chamando a atenção dos pesquisadores por conta do comportamento que apresentam, onde muitas vezes são utilizados para estudar outros sistemas, entre eles: as fases congeladas, vidros de spin, líquidos, entre outras.

Várias técnicas experimentais são utilizadas para a análise desses sistemas frustrados, dentre elas as medidas de calor específico, ressonância magnética nuclear e paramagnética eletrônica, espalhamento de nêutrons, raios X, susceptibilidade magnética [39]. A susceptibilidade magnética merece destaque pois o seu inverso em um material frustrado, χ^{-1} , obedece à lei de Curie-Weiss ($\chi = \frac{1}{T_N - \theta_{CW}}$) até temperaturas bem abaixo de θ_{CW} (constante de Curie-Weiss). Para uma temperatura inferior a temperatura de Néel (T_N), ou seja, $T < T_N$, o sistema apresenta ordem magnética. Na Figura 2.5 estão ilustrados sistemas com $T_N \sim \theta_{CW}$ (a), para o qual não ocorre frustração, e com $T_N \ll \theta_{CW}$ (b), para sistemas considerados frustrados [27].

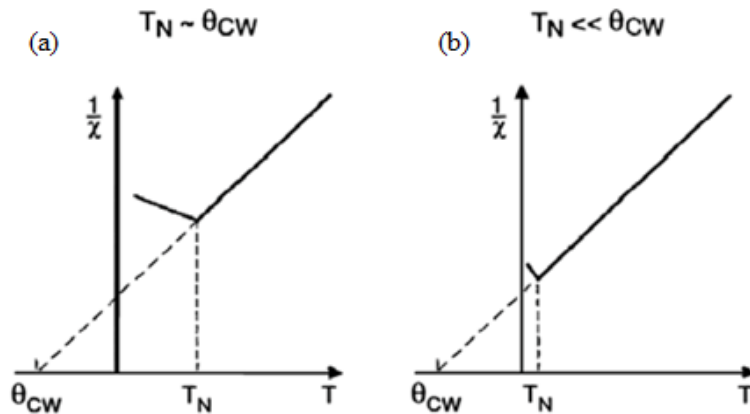


Figura 2.5: Representação do comportamento do inverso da susceptibilidade magnética, em função da temperatura, em materiais sem frustração (a) e magnetos com frustração (b) [27].

A razão entre θ_{cw} e T_N , ($f = -\frac{\theta_{cw}}{T_N}$), é conhecida como índice de frustração, o qual é usado para quantificar o fenômeno em um determinado material. Assim, quanto maior o valor de f , maior é o grau de frustração.

2.3 PIROCLORO CÚBICO

Como mencionado anteriormente, o óxido pirocloro ideal com composição química $A_2B_2O_7$ (ou $A_2B_2O_6O'$), cristaliza em estrutura cúbica de face centrada. Em geral, para a formação de uma estrutura pirocloro ($A_2B_2O_7$), os átomos A e B precisam satisfazer ao critério de estabilidade de Shannon [28], onde a razão entre os raios atômicos R_A/R_B dos substituintes, deve estar entre 1,46 e 1,8 para os pirocloros A^{3+} e B^{4+} , e entre 1,4 e 2,2 para A^{2+} e B^{5+} . No caso dos pirocloros pseudoternários $(AA')(BB')O_7$ a razão deve estar entre 1,36 e 1,98 aproximadamente [29].

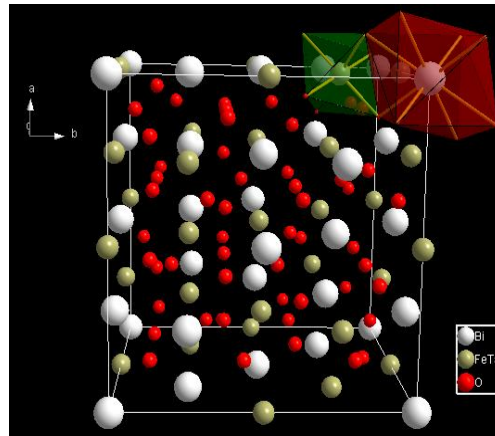


Figura 2.6: Estrutura cristalina do pirocloro cúbico Bi_2FeTaO_7 . Em vermelho, o cátion A, em verde, o cátion B.

Todos os cátions A e B ocupam sempre a mesma posição na célula unitária, entretanto, o mesmo não ocorre com os oxigênios, que possuem dois sítios de ocupação (Fig. 2.6). Por esse motivo, é comum encontrar a descrição da sua estrutura

como $A_2B_2O_6O'$. O sítio A é, geralmente, ocupado por um íon terra-rara trivalente e o sítio B por um metal de transição tetravalente [6, 30]. O cátion A, está localizado na posição 16d, onde possui 8 oxigênios ao seu redor, formando cubos distorcidos. Seis desses oxigênios (O) estão localizados na posição 48f, igualmente espaçados, e outros dois (O') estão localizados na posição 8b e completam a coordenação (Fig. 2.7). O cátion B localiza-se na posição 16c, formando octaedros regulares com seis oxigênios localizados na posição 48f.

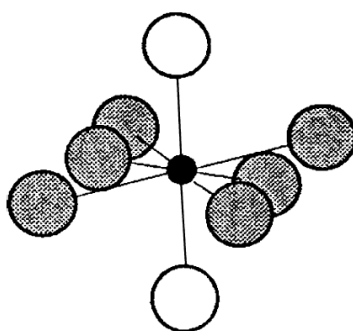


Figura 2.7: Geometria de coordenação no sítio A (esfera central) dos átomos O (esferas escuras) e O' (esferas claras) [3, 29].

Os sítios 16c ou 16d podem ser visualizados como um empilhamento de redes Kagomé e conjuntos de plano triangulares ao longo da direção $[1\ 1\ 1]$ (Fig. 2.8). Vale salientar que estas camadas são compostas por apenas átomos de bismuto, no entanto, também é possível representar esta configuração com cátions de Fe/Ta. Na Figura 2.9, podemos verificar a superposição das duas redes, triangulares/Kagomé dos sítios A e B.

Na figura 2.10 é apresentado o mapa $(R_B^{4+} \times R_A^{3+})$ para o campo de estabilidade dos pirocloros $A_2^{+3} B_2^{+4} O_7$ em atmosfera livre, obtido a partir dos raios iônicos reportados por Shannon [28].

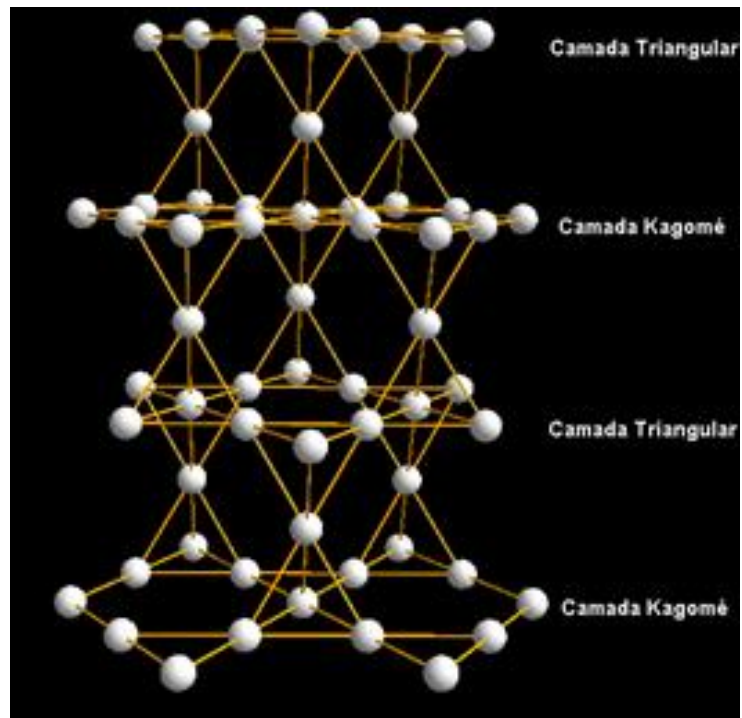


Figura 2.8: Alternando Kagomé e camadas planas triangulares empilhados ao longo da direção $[1\ 1\ 1]$ da rede pirocloro cúbico.

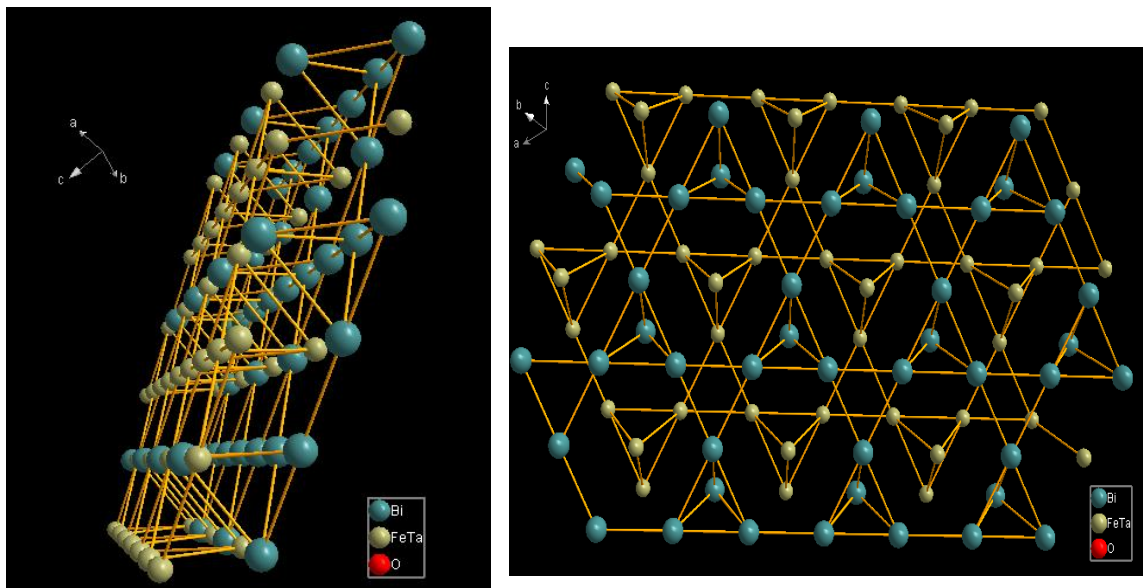


Figura 2.9: Visão representativa das duas redes tetraédricas (A e B) superpostas.

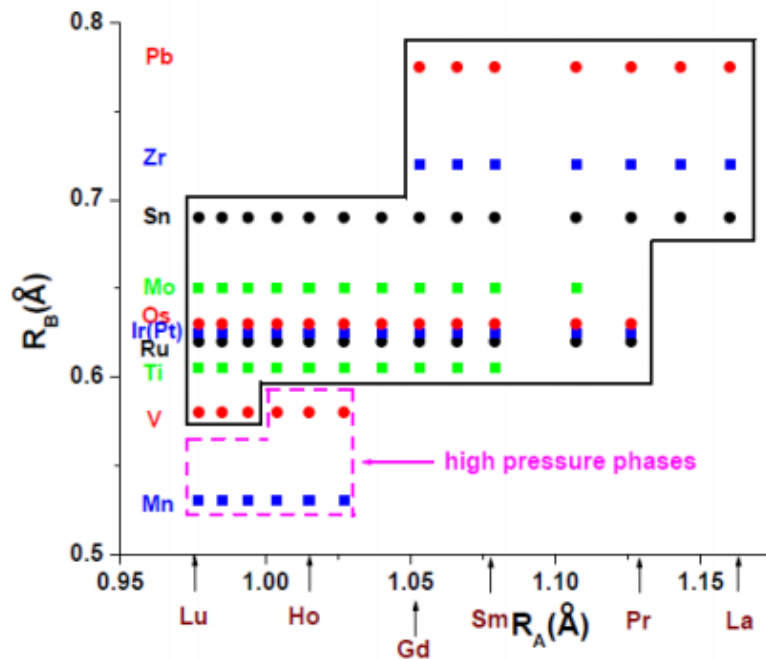


Figura 2.10: Mapa de estabilidade de fase para pirocloros $A_2^{+3} B_2^{+4} O_7$ [28].

Os parâmetros de rede para os pirocloros cúbicos $Ln_2(MnSb)O_7$ onde, Ln = Lantanídeos, sintetizados por Ismunandar e colaboradores[31], e $A_2(MnRu)O_7$, sintetizados por Martinez-Coronado[32], estão na Figura 2.11, onde mostram o parâmetro de rede em função do raio iônico. Para o primeiro caso, Figura 2.11a observa-se um aumento linear no parâmetro de rede com o aumento do raio iônico de A, para a Figura 2.11b, os autores também observaram esta mesma dependência linear.

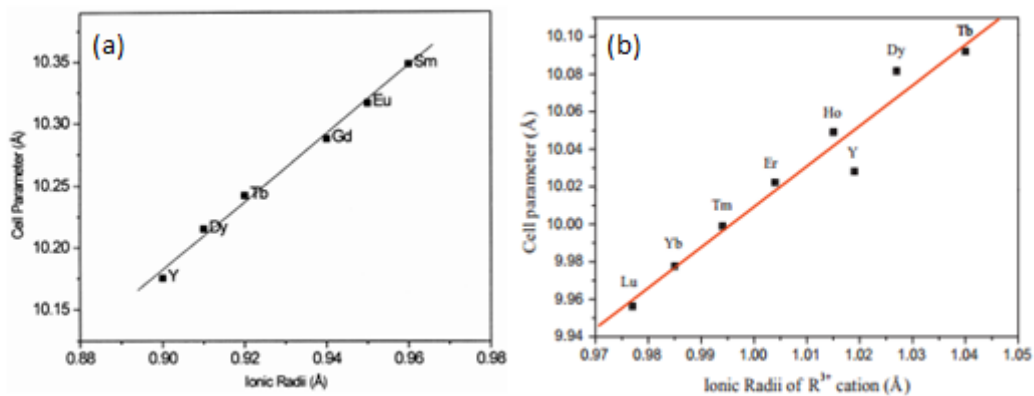


Figura 2.11: Variação do parâmetro de rede em função do raio iônico para $Ln_2(MnSb)O_7$ (a) e $A_2(MnRu)O_7$ (b) [31, 32].

Os Parâmetros estruturais do óxido pirocloro obtidos por McCauley [33], estão listados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Posições cristalográficas para o pirocloro cúbico $A_2B_2O_6O'$, grupo espacial $Fd-3m$ (nº 227) [3,33, 34].

Átomo	Posição de Wyckoff	Sítio de simetria	X	Y	Z
A	16(d)	$3 m (C_{3d})$	0	0	0
B	16(c)	$3 m (C_{3d})$	1/2	1/2	1/2
O	48(f)	$mm (C_{2v})$	x	1/8	1/8
O'	8(a)	$43m (T_d)$	3/8	3/8	3/8

Ramadevi e colaboradores[35], recentemente sintetizaram pirocloros do tipo $YLnTiZrO_7$, com $Ln = La, Nd, Sm, e Eu$, a uma temperatura de 1100 °C. Estes foram caracterizados por difração de raios X analisados por refinamento Rietveld, indicando a presença da estrutura cristalina cúbica. O difratograma de raios X da amostra $YSmTiZrO_7$ é apresentado na Figura 2.12 e os resultados numéricos do refinamento Rietveld estão listados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Dados cristalográficos e resultados de refinamento Rietveld para o composto $YLnTiZrO_7$ onde $Ln = La, Nd, Sm, e Eu$ [35].

	La	Nd	Sm	Eu
Grupo espacial	Fd - 3m	Fd - 3m	Fd - 3m	Fd - 3m
a/Å	10,342	10,337	10,326	10,325
R_p (%)	13,75	14,9	13,60	13,80
R_{wp}	19,03	19,30	18,80	18,40
R_{exp}	16,28	15,80	16,20	15,69
χ^2	1,38	1,50	1,35	1,38

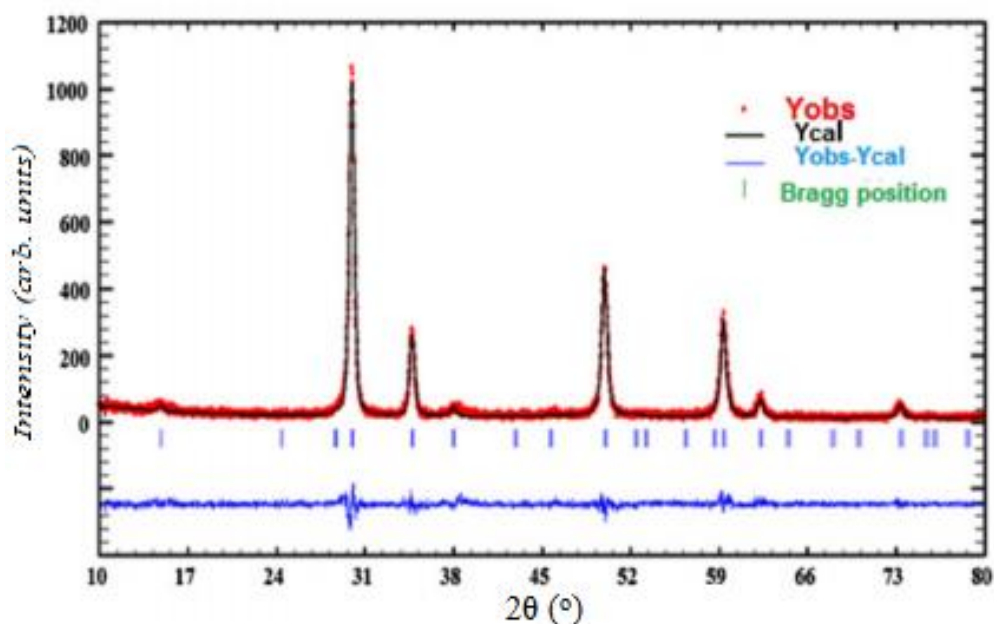


Figura 2.12: Difratoograma de Raio X observado e calculado de YSmTiZrO_7 preparado a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [35].

2.4 PIROCLORO ROMBOÉDRICO

A simetria romboédrica R-3 possui dois sítios para os átomos A, o 3b e o 9d e dois sítios para os elementos que estão no sítio B, o 3a e 9e (Fig. 2.13). O cátion B, na posição 9e, forma octaedros, rodeados por 6 oxigênios, e dodecaedros (rodeados por 8 oxigênios), ocupando a posição 3a. O mesmo vale para o sítio A, onde os sítios octaédricos estão localizados na posição 9d, e os sítios dodecaédricos, na posição 3b. Ambos são distorcidos com relação à simetria cúbica, porém, de acordo com cálculos feitos para os gradientes de campo elétrico nos sítios do ferro para a fase $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$, o sítio 9e seria o mais distorcido [36].

O sítio A e/ou o sítio B podem ser vistos como um empilhamento de redes triangulares (Fig. 2.14). Para o composto representado na Figura 2.14 abaixo, estas

camadas são compostas por apenas átomos de gadolínio, no entanto, é possível representar esta configuração com cátions de Fe/Ta.

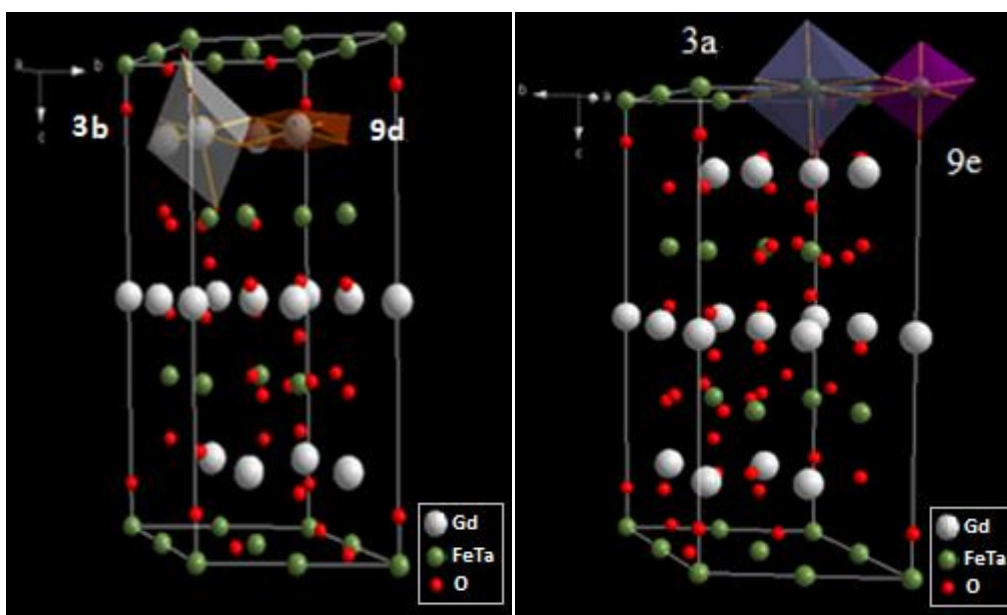


Figura 2.13: Estrutura cristalina do pirocloro romboédrico Gd_2FeTaO_7 , com sítios A e B e suas coordenações poliédricas.

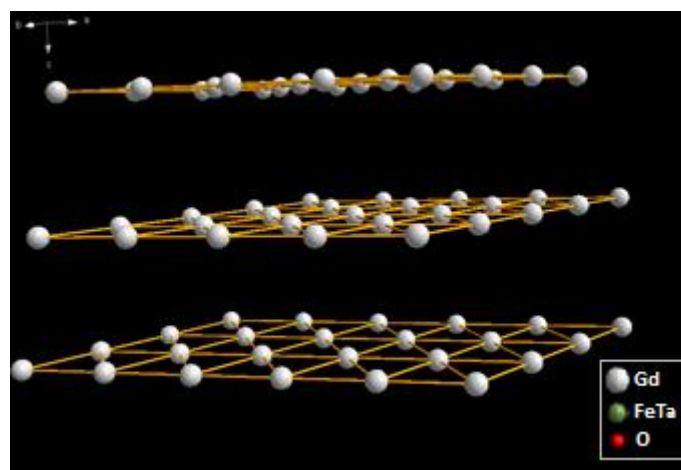


Figura 2.14: Camadas triangular alternadas na rede pirocloro com estrutura cristalina romboédrica Gd_2FeTaO_7 .

Pirocloros romboédricos, com fórmula $A_2(FeTa)O_7$, onde $A = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu , foram sintetizados por Berndt [37]. A Figura 2.15 apresenta um gráfico dos parâmetros de rede em função dos raios iônicos. Para estas

amostras, observou-se uma razoável linearidade nos valores obtidos. No entanto, as amostras com Nb e Pr se afastam desta tendência, possivelmente, devido a alguma distorção na rede, uma vez que, dependem do raio iônico do terra rara.

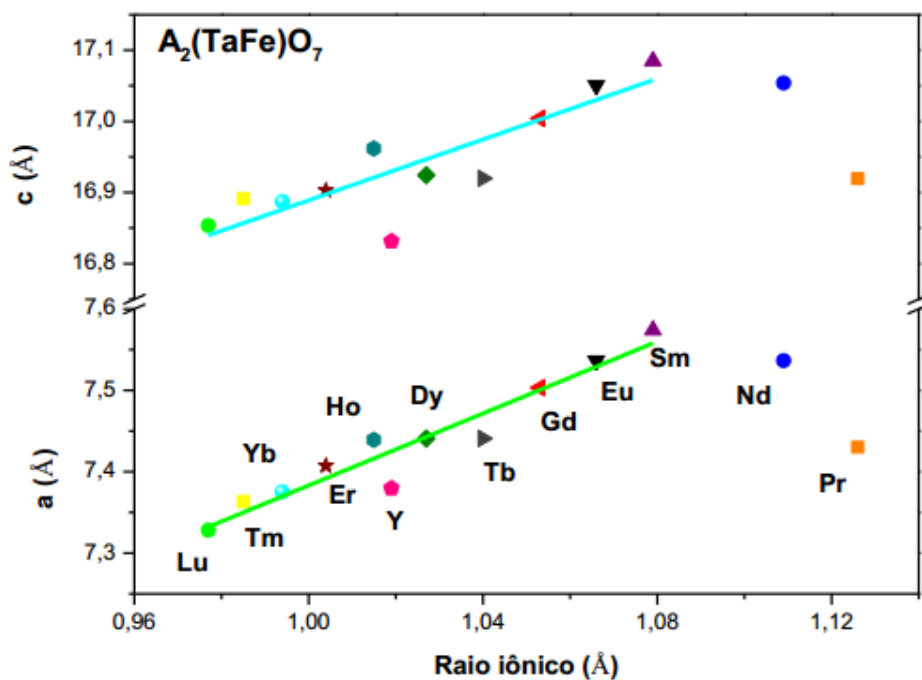


Figura 2.15: Parâmetros de rede (a , c) em função do raio iônico de A, para $A_2(FeTa)O_7$ [37].

Veith e colaboradores[38] sintetizaram óxidos pirocloros por reação de estado sólido, onde a estrutura cristalográfica para as amostras Dy_2FeMoO_7 e Ho_2FeMoO_7 se mostraram romboédricas com grupo espacial R-3. Os Parâmetros cristalográficos, assim como as posições atômicas refinadas, obtidos por Veith, estão listados na Tabela 2.3. Na Figura 2.16 está apresentado o refinamento Rietveld para o pirocloro Dy_2FeMoO_7 e na Tabela 2.4 estão listados os dados cristalográficos resultantes do refinamento.

Tabela 2.3: Parâmetros cristalográficos refinados para o pirocloro romboédrico $\text{Ho}_2\text{FeMoO}_7$ [38].

Átomo	Posição de Wyckoff	X	Y	Z
A	3(b)	0	0	$\frac{1}{2}$
A	9(d)	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$
B	3(a)	0	0	0
B	9(e)	$\frac{1}{2}$	0	0
O ₁	18(f)	0,307(5)	0,158(8)	0,783(1)
O ₂	18(f)	0,711(6)	0,793(6)	0,989(1)
O ₃	6(c)	0	0	0,876(4)

Tabela 2.4: Dados cristalográficos e resultados de refinamento Rietveld para $\text{Ln}_2\text{FeMoO}_7$ [38].

	Dy	Ho
a/Å	7.4361(1)	7.4117(2)
b/Å	-	-
c/Å	16.9464(3)	16.9197(6)
R _p (%)	10,61	12,18
R _{wp}	11,82	16,42
R _{exp}	11,53	9,80
χ^2	1,39	1,72

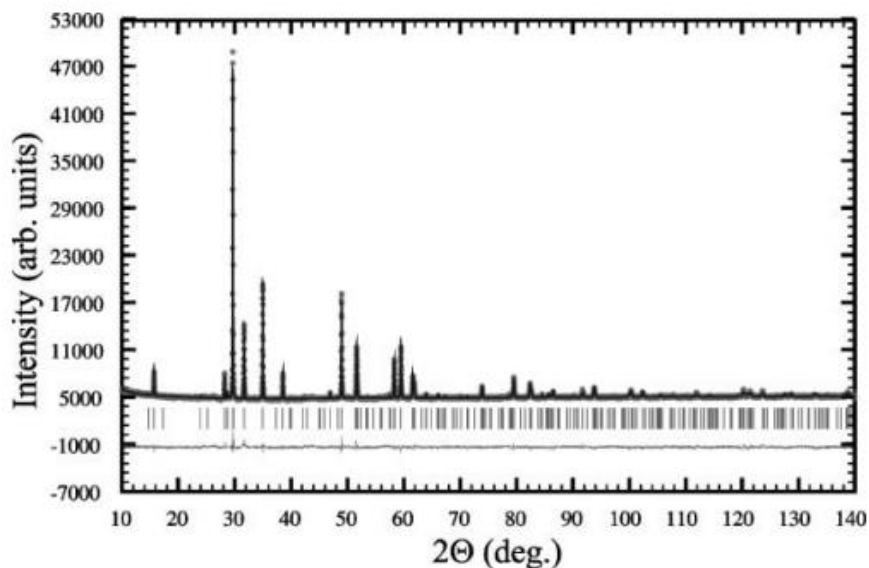


Figura 2.16: Refinamento Rietveld do pirocloro romboédrico $\text{Dy}_2\text{FeMoO}_7$ [38].

2.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Como já mencionado anteriormente, a maioria dos óxidos pirocloros cristalizam na estrutura cúbica, porém em alguns casos, pode haver um desvio desta simetria cúbica. Neste trabalho foi dada atenção aos pirocloros com as estruturas cristalinas, cúbica e romboédrica. Uma das técnicas de grande importância na investigação do tipo de estrutura é a espectroscopia Mössbauer. Por esse motivo serão apresentados alguns dos resultados encontrados na literatura, em duas sondas nucleares, ^{57}Fe e no ^{155}Gd .

2.5.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{57}Fe

Vários trabalhos publicados anteriormente apresentam resultados de espectroscopia Mössbauer. Aqui serão apresentados alguns dos que foram conduzidos com a sonda nuclear ^{57}Fe .

O primeiro trabalho com medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe foi reportado por Knop e colaboradores em 1968 [39]. As medidas nos pirocloros do tipo A_2FeSbO_7 foram realizadas em temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos referente à essas medidas são mostrados na Tabela 2.5.

Tabela 2.5: Dimensões da célula unitária e parâmetros Mössbauer de pirocloros A_2FeSbO_7 à temperatura ambiente [39].

A	a (Å)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
Sm	10,339	0,38	0,759	0,37
Eu	10,305	0,38	0,790	0,34
Gd	10,291	0,38	0,801	0,43
Tb	10,267	0,36	0,848	0,38
Y	10,212	0,36	0,919	0,35
Er	10,191	0,36	0,925	0,34

δ = Deslocamento isomérico (relativo ao $\alpha\text{-Fe}$); Δ = Desdobramento quadrupolar; Γ = Largura de linha a meia altura.

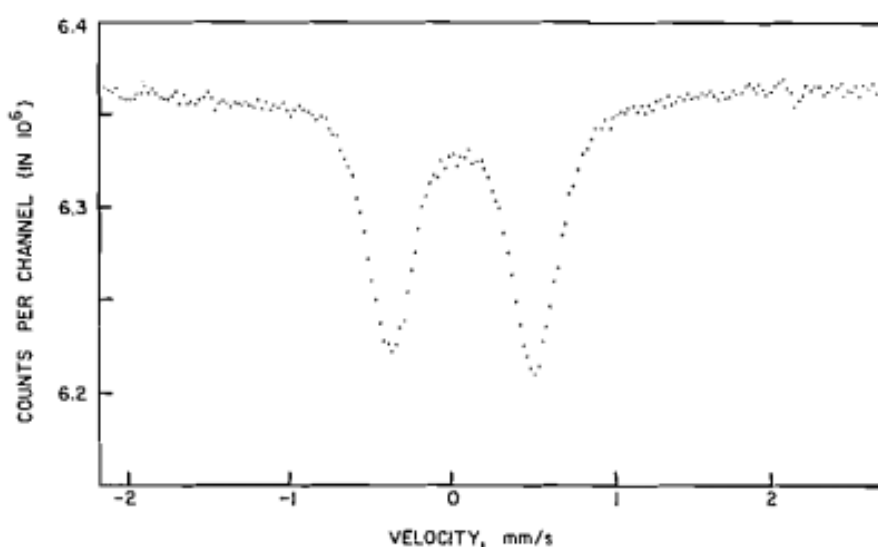


Figura 2.17: Espectro Mössbauer do pirocloro Y_2FeSbO_7 , à temperatura ambiente [39].

O único espectro Mössbauer apresentado no trabalho é o do pirocloro Y_2FeSbO_7 , onde aparece apenas os pontos experimentais (Fig. 2.17). Na Figura 2.18a estão apresentados os parâmetros de rede dos compostos, onde é possível observar uma variação linear entre o desdobramento quadrupolar e o raio iônico dos elementos terras raras, de forma que este foi considerado um resultado satisfatório (Fig. 2.18b).

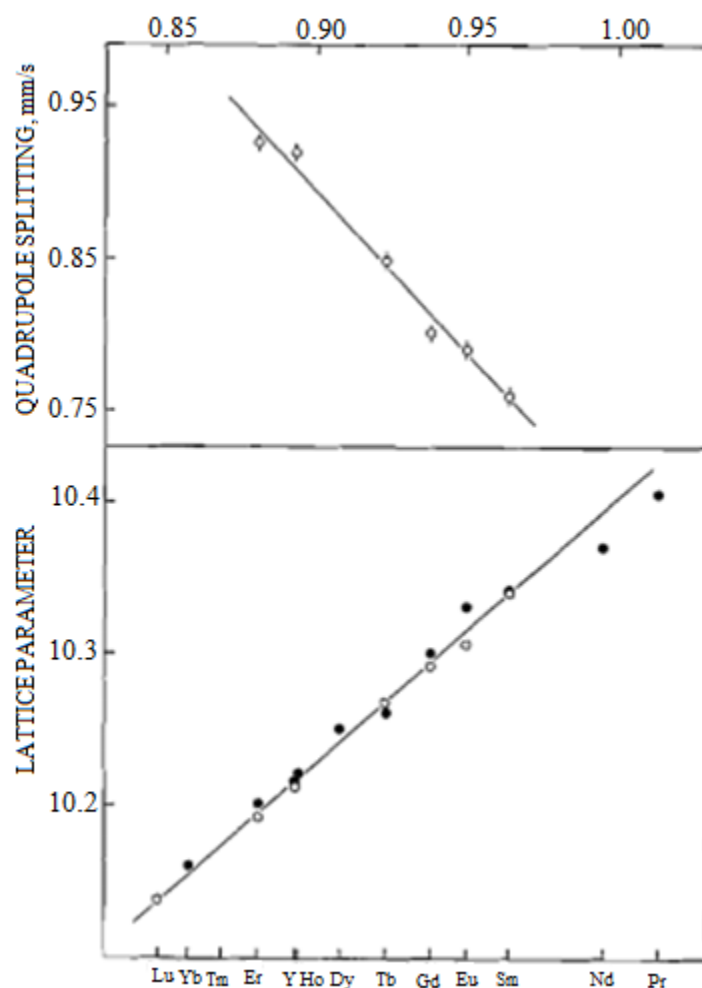


Figura 2.18: Parâmetro de rede (círculos abertos → ref. 39; círculos fechados → ref. 31)(a) e desdobramento quadrupolar [30] de pirocloros A_2FeSbO_7 (b), em função do raio iônico de A.

No trabalho reportado por Zhao X. H. e colaboradores [40], o pirocloro $\text{CaNdFe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_7$ é sintetizado, e segundo os autores, os dados obtidos a partir da espectroscopia Mössbauer indicam que apenas o Fe^{3+} ocupa o sítio B. A medida de

espectroscopia Mössbauer está destacada na Figura 2.19 e os respectivos parâmetros listados na Tabela 2.6.

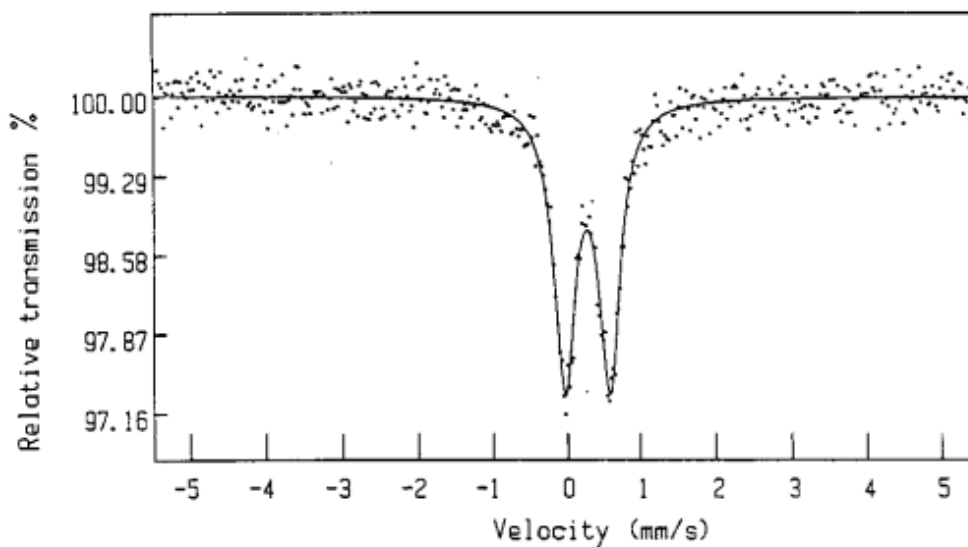


Figura 2.19: Espectro Mössbauer do composto $\text{CaNdFe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_7$, em ^{57}Fe [40].

Tabela 2.7: Parâmetros hiperfinos do composto $\text{CaNdFe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2}\text{O}_7$, em ^{57}Fe [40].

δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
$0,38 \pm 0,03$	$0,61 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,05$

Maria C. Blanco e colaboradores[34] analisaram por espectroscopia Mössbauer, na sonda nuclear ^{57}Fe , pirocloros do tipo $\text{Bi}_2\text{BB}'\text{O}_7$, com $\text{B} = \text{Cr}$ e Fe e $\text{B}' = \text{Nb}$, Ta e Sb . A Figura 2.20 mostra o espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para o composto $\text{Bi}_2\text{SbFeO}_7$. Os espectros foram ajustados utilizando dois dubletos quadrupolares. Foi observado que os íons de ferro estão localizados simultaneamente em dois sítios da estrutura do pirocloro (A e B). Os parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais são mostrados na Tabela 2.7. Segundo os autores, as áreas subespectrais

apresentam boa concordância com as ocupações atômicas fornecidas pelo refinamento Rietveld.

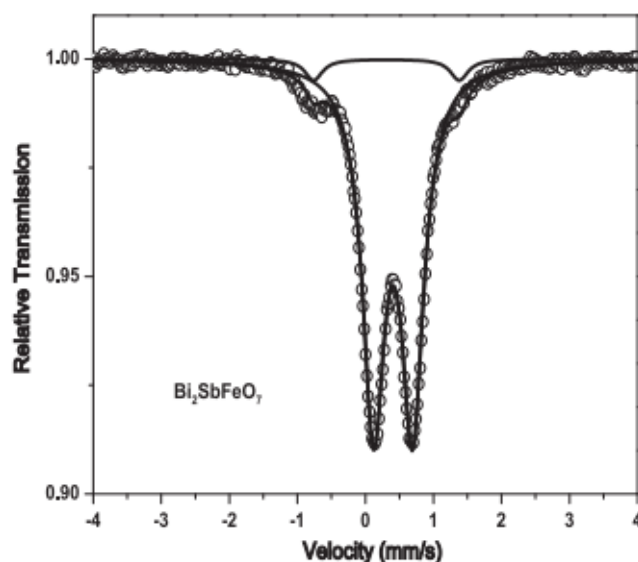


Figura 2.20: Espectro Mössbauer para o pirocloro cúbico $\text{Bi}_2\text{SbFeO}_7$ [34].

Tabela 2.7 Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para $\text{Bi}_2\text{FeB}'\text{O}_7$ [34].

B'	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
Nb/B	0,49	0,59	0,32	92,1
Nb/A	0,38	1,88	0,36	7,9
Ta/B	0,40	0,60	0,34	96,0
Ta/A	0,31	1,91	0,31	4,0
Sb/B	0,40	0,57	0,39	95,4
Sb/A	0,31	2,13	0,32	4,6

O estudo realizado por Matsuda e colaboradores [36, 41 e 42] é de grande relevância para este trabalho, visto que, em suas análises sobre óxidos pirocloros, foi relatado além do pirocloro com simetria cúbica, o pirocloro romboédrico. Os autores sintetizaram pirocloros do tipo R_2FeTaO_7 , onde $\text{R} = \text{Y}, \text{Dy}, \text{Gd}$ e Eu , por reação de

estado sólido, caracterizando-os estruturalmente e magneticamente [42]. Na Figura 2.21 são mostrados, para efeitos de ilustração, dois espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos estão apresentados na Tabela 2.8.

A explicação para a simetria romboédrica (R-3) provém do surgimento de dois dubletos quando as medidas foram realizadas em temperatura ambiente, indicando dois diferentes sítios que podem ser ocupados pelo ferro. Os dados de deslocamento isométrico na posição 3a se destacaram por apresentarem baixos valores (em torno de 0,20 mm/s), o que não é comum em óxidos. Isso pode ser atribuído, segundo os autores, a maior oxidação dos cátions de ferro, isto é, valência maior que 3+. A mesma explicação foi dada para justificar o alto valor do desdobramento quadrupolar correspondente a este sítio.

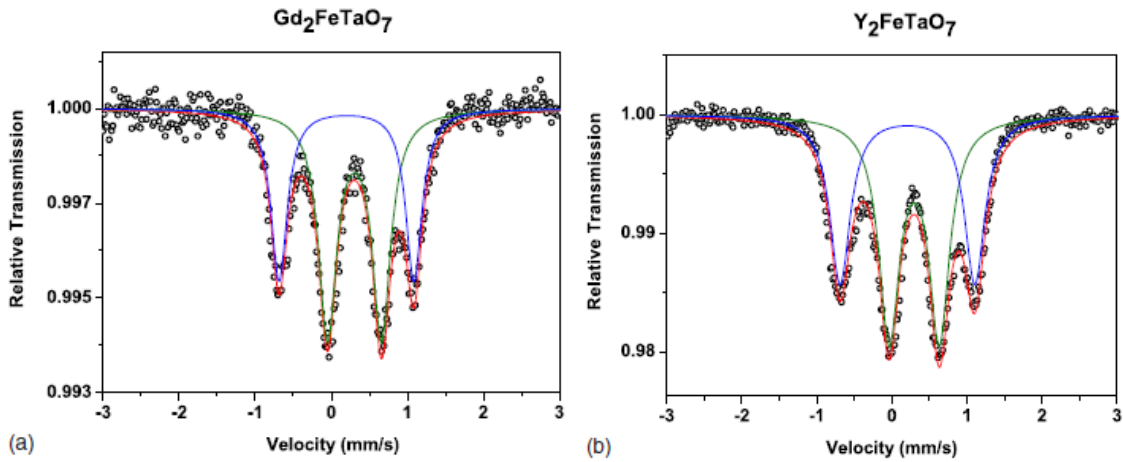


Figura 2.21: Espectroscopia Mössbauer em temperatura ambiente para Gd_2FeTaO_7 (a) e Y_2FeTaO_7 (b) no ^{57}Fe em temperatura ambiente[42].

Estes compostos também foram medidos em baixas temperaturas 80 K e 5 K, como mostra a Figura 2.22. Para as medidas em 80 K o ajuste foi realizado usando dois dubletos, assim como para as medidas realizadas em temperatura ambiente. Já para as medidas em 5 K, utilizou-se uma distribuição de campo magnético e um sexteto discreto para o gadolínio. Os parâmetros hiperfinos ajustados a partir destas medidas se

encontram na Tabela 2.8, indicando pouca variação nos parâmetros hiperfinos para as amostras medidas em 80 K, quando comparados com os parâmetros obtidos das amostras em temperatura ambiente. O espectro do $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ medido em 5 K, segundo os autores, evidencia que há um ordenamento magnético de uma sub-rede do ferro em torno desta temperatura.

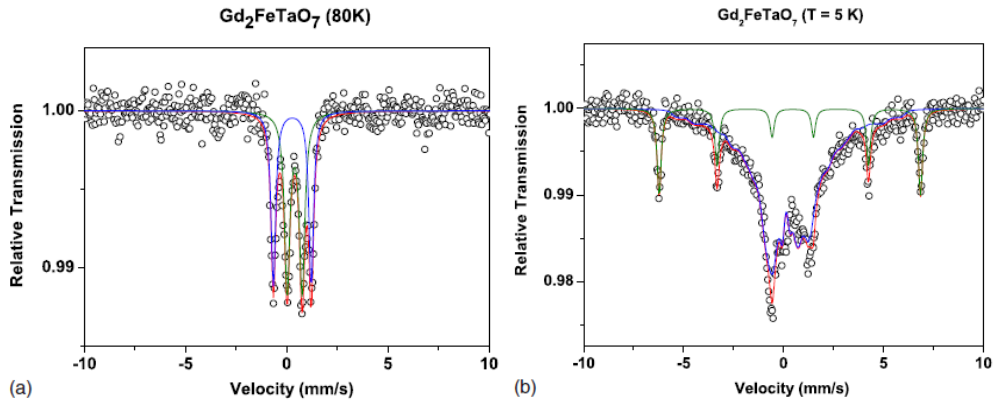


Figura 2.22: Espectros Mössbauer de $\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$ medidos em 80 K (a) e 5 K (b), respectivamente [42].

Tabela 2.8: Parâmetros hiperfinos para R_2FeTaO_7 , onde R = Y, Dy, Gd, e Eu [42].

R_2FeTaO_7	T (K)	Sítio	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf}	%
Gd₂	300	9e	0,31	0,71	0,29	-	59,3
		3a	0,20	1,77	0,26	-	40,7
	80	9e	0,39	0,74	0,32	-	54,3
		3a	0,28	1,87	0,28	-	45,7
	5	$B_{\text{hf}}^{\text{dist.}}$	0,19	0,17	0,30	10,4 ^b	80,9
		Sexteto	0,39	0,75 ^b	0,25	40,6	19,1
Eu₂	300	9e	0,30	0,66	0,28	-	55,8
		3a	0,20	1,70	0,28	-	44,2
	80	9e	0,40	0,75	0,29	-	54,5
		3a	0,28	1,83	0,33	-	45,5
Dy₂	300	9e	0,29	0,59	0,25	-	53,4
		3a	0,20	1,70	0,29	-	46,6
	80	9e	0,35	0,63	0,31	-	51,1
		3a	0,28	1,80	0,33	-	48,9
Y₂	300	9e	0,30	0,67	0,33	-	56,8
		3a	0,21	1,79	0,33	-	43,2
	80	9e	0,35	0,67	0,35	-	53,8
		3a	0,23	1,81	0,34	-	46,2

^b Parâmetros fixados.

2.5.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER ^{155}Gd

Os primeiros trabalhos em espectroscopia Mössbauer com a sonda nuclear ^{155}Gd são mais recentes, em comparação com o ^{57}Fe , e são encontrados em menor quantidade, uma, pelo fato das medidas utilizando essa sonda, somente serem possíveis em baixíssimas temperaturas, e outra, pela dificuldade de ajustar seus espectros.

Bonville e colaboradores publicaram alguns trabalhos sobre pirocloros, utilizando o ^{155}Gd [43]. Os autores analisaram os pirocloros $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ e $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, onde a estrutura cristalina corresponde ao grupo espacial cúbico, Fd-3m e afirmaram que, em temperaturas abaixo de 1 K, é visível uma interação magnética, onde a presença do campo hiperfino é ligada ao ordenamento magnético. Na Figura 2.23 estão apresentados os espectros Mössbauer para estas amostras [44, 45].

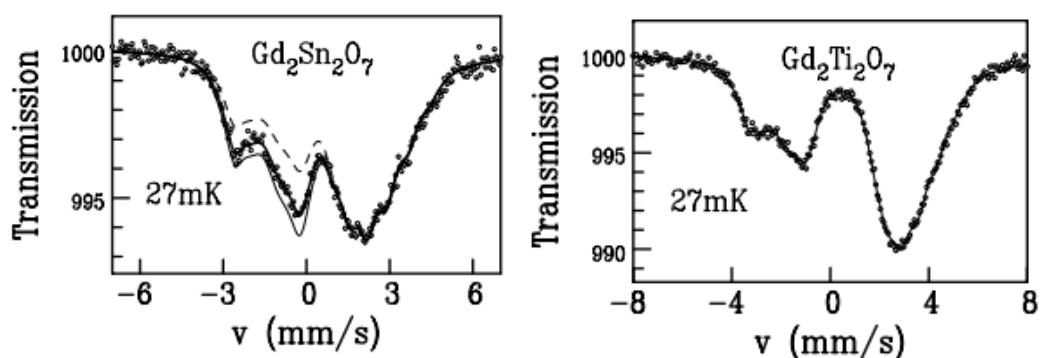


Figura 2.23: Espectroscopia Mössbauer para $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ (a) e $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (b), utilizando a fonte do ^{155}Gd [43].

Hodges e colaboradores[46], analisaram o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ por espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd , no intervalo de temperatura de 80,0 K – 0,027 K (Fig. 2.24). Na temperatura de 80 K (fase paramagnética), a absorção tem a forma de um dubleto, quase simétrico, correspondendo a uma interação quadrupolar hiperfina de aproximadamente $-5,1$ mm/s. Observando o gráfico, temos que, para temperaturas

menores que 80 K, uma ordem magnética fica mais evidenciada, devido ao alargamento de linha a meia altura.

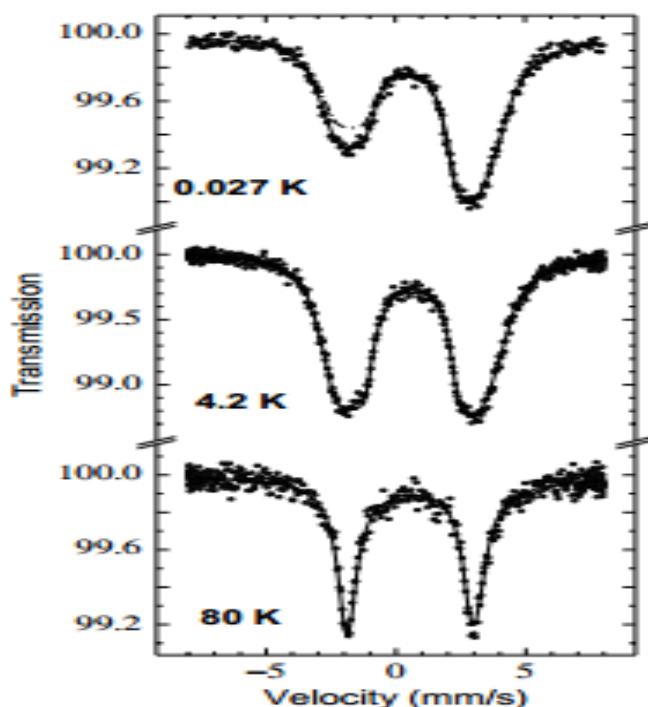


Figura 2.24: Espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [46].

O pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, foi sintetizado por Gurgul e colaboradores [47], e se cristaliza na estrutura cúbica de face centrada, $Fd\bar{3}m$. As medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd , foram registradas em 14 diferentes temperaturas entre 4,2 e 80 K. Na Figura 2.25, estão apresentados os espectros para as temperaturas 80 K, 20 K e 4,2 K. Segundo os autores, foi observada uma diminuição gradual do campo hiperfino (B_{hf}) acima de 4,2 K, ao passo que, os valores de desdobramento quadrupolar (ΔE_q), do deslocamento isomérico (δ) e do ângulo θ , ângulo entre B_{hf} e o eixo principal Z, do gradiente de campo elétrico, são praticamente constantes nos limites de seus erros experimentais (Tab. 2.9). Ainda, segundo os autores, acima de 20 K, a baixa resolução dos espectros torna impossível chegar com confiança às magnitudes de todos os

parâmetros hiperfinos de forma independente. O ângulo se restringiu ao valor de $\theta = 90^\circ$.

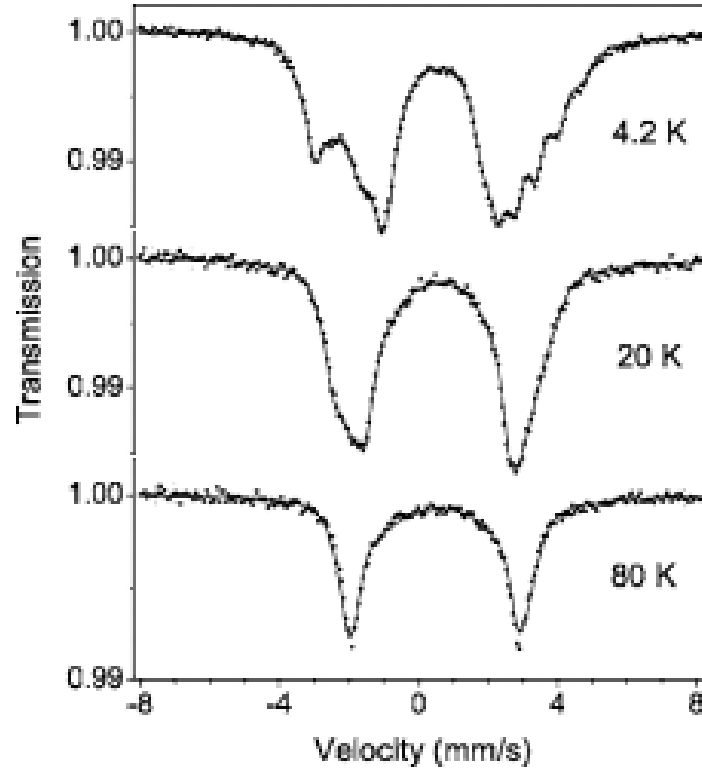


Figura 2.25: Espectros Mössbauer realizados no ^{155}Gd para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [47].

Tabela 2.9: Resultados das análises de Espectroscopia Mössbauer para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ utilizando fonte de ^{155}Gd [47].

T (K)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Bhf (kOe)	θ (deg)	χ^2
4,2	0,50	-10.45(4)	0.25 ^b	247(2)	93(2)	0.894
4,2	0,50	-10.45(4)	0.25 ^b	246(2)	90 ^b	0.898
80	0,48	-10.32(5)	0.25 ^b	20(6)	90 ^b	0.769
80	0,48	-10.31 (5)	0.25 ^b	-	-	0.789

^b Parâmetros fixados.

REFERÊNCIAS

- [1] V. Gaertner, H. Neues, Jahrb., *Mineral Geol. Palaeontol*, 1930, 61, 1.
- [2] Mergen, A., *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 2002, 41, 545.
- [3] Felix, A. A. Estudo da estabilização da fase perovskita PMN em filmes ultrafinos. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Física da Matéria Condensada, 2009.
- [4] Hogarth, D.D. *American Mineralogist*, 1977, 62, 403.
- [5] Chenxi Lu, Jiandi Zhang, R. Jin, Hongwei Qu, J. He, D. Mandrus, Ku-Ding Tsuei, Chuan-Tze Tzeng, Li-Cheng Lin and E. W. Plummer. *Physical review B*, 2004, 70, 1.
- [6] W.W. Barker, 1. Graham, O. Knop, and F. Brisse, *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids*. edited by L. Eyring and M. O'Keeffe (North-Holland, Amsterdam, 1970) p. 201.
- [7] Subramanian, M.A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G.V. *Solid State Chem.*, 1983, 15, 55.
- [8] G. Jeanne, G. Desgardin, G. Allais, and B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry* 1975, 15, 193.
- [9] D. Bernard, J. Pannetier, and J. Lucas, *Ferroelectrics*, 1978, 21, 429.
- [10] J. D. M. Champion et al., *Physical Review B* 68, 2003.
- [11] J. D. M. Champion et al., *Physical Review B* 64, 2001.
- [12] N. P. Raju et al., *Physical Review B*, 1999, 59, 14489.
- [13] C. A. Randall et al., *American Ceramic Society Bulletin*, 2003, 82, 9101.
- [14] R. J. Cava, W. F. Peck, and J. J. Krajewski, *Journal of Applied Physics*, 1995, 78, 7231.

- [15] J. A. Alonso et al., *Applied Physics Letters*, 2000, 76, 3274.
- [16] A. P. Ramirez, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 1997, 9, 8171.
- [17] Y. Shimakawa et al., *Physical Review B*, 1999, 59, 1249.
- [18] Gardner, J.S., Gingras, M.J.P., Greedan, J.E., *Rev. Mod. Phys.*, 2010, 82, 53.
- [19] Subramanian, M.A., Aravamudan, G., Rao, G.V.S., *Prog. Sol. Sta.Chem.*, 1983, 15, 55.
- [20] Matsuda, C. K., Ivashita, F. F., Paesano Jr., A., Pannunzio, Miner, E. V., Blanco, M.C., Carbonio, R. E., Cunha, J. B. M., Ghivelder, L., *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 014417.1.
- [21] Pirocloro disponível em <http://www.mindat.org/min-3316.html> acessado 03/05/2014 as 23:22hrs
- [22] WANNIER, G. H.. *Physical Review*, 1950, 79, 2, 357.
- [23] HOUTAPPEL, R. M. F. *Science Direct*, 1950, 16, 5, 425.
- [24] José Luiz Ferreira Junior. *Efeito Kondo e Magnetismo em uma rede Kagomé*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Programa de Pós-Graduação em Física. Porto Alegre, 2012.
- [25] David J. Griffiths: *Introduction to Quantum Mechanics*, Second Edition, pp. 207.
- [26] Marco Aurélio Pereira Buzinaro. *Caracterização magnética das cromitas $Zn_{1-x}Mn_xCr_2O_4$* . Universidade Federal de Sergipe Núcleo de Pós- Graduação em Física. São Cristóvão Março, 2009.
- [27] Ramirez, A. P., *Rev. Mater.*, 1994, 24, 453.
- [28] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* 1976, A32, 751.

- [29] C. Mari, F. Bonino, M. Catti, R. Pasinetti, and S. Pizzini, *Solid State Ionics*, 1986, 18, 1013.
- [30] M.-C. MONTMORY and F. BERTAUT. *Compt. Rend.* 252, 4171 (1961).
- [31] Ismunandar, B. J. Kennedy, B. A. Hunter, *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, 302, 94.
- [32] R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, M. T. Fernández and J. A. Alonso, *Rev. Dalton Trans.*, 2012, 41, 8575.
- [33] Mccauley, R. A., *Journal of Applied Physics*, 1980, 181, 406.
- [34] M. C. Blanco, D. G. Franco, Yamile Jalit, E. V. Pannunzio Miner, G. Berndt, A. Paesano Jr., G. Nieva, R. E. Carbonio, *Physica B*, 2012, 407, 3078.
- [35] Ramadevi V., Ravi G., Radha Velchuri, Sameera Devi C. H., Prasad G., Vithal M., *Ionics*, 2014, 20, 373.
- [36] Célia Kimie Matsuda. *Síntese e caracterização estrutural e magnética de pirocloros de ferro*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, 2008.
- [37] Graciele Berndt. *Análise estrutural e magnética de pirocloros $A_2(BFe)O_7$ ($B = Sb, Ta$)*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, 2012.
- [38] G. M. Veith, M. V. Lobanov, T. J. Emge, M. Greenblatt, M. Croft, F. Stowasser, J. Hadermann e G. Van Tendeloo, *J. Mater. Chem.*, 2004, 14, 1623.
- [39] Knop, O. Brisse, F. Meads R.E. and Bainbridge, J. Pyrochlores. IV. *Canadian Journal of Chemistry*, 1968, 46, 3829.
- [40] X. H. Zhao, S. K. Ruan, J. Du, M. L. Liu e M. Z. Jin, *Journal of Solid State Chemistry*, 2000, 154, 483.

- [41] C. K. Matsuda, R. Barco, P. Sharma , V. Biondo, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha, B. Hallouche, *Hyperfine Interact*, 2007, 175, 55.
- [42] C. K. Matsuda, F. F. Ivashita, A Paesano, Jr., E. V. Pannunzio Miner, M. C. Blanco, R. E. Carbonio, J. B. Marimon da Cunha, and L. Ghivelder, *Physical Review B*, 2010, 81, 014417.
- [43] P. Bonville, J A Hodges, M Ocio, J P Sanchez, P Vulliet, S Sosin and D Braithwaite. *J. Phys.: Condens. Matter*, 2003, 15, 7777.
- [44] E. Bertin, P. Bonville, J.P. Bouchaud, J. A. Hodges, J. P. Sanchez e P. Vulliet, *Eur. Phys. J. B*, 2002, 27, 347.
- [45] P. Bonville, I. Mirebeau, J.P. Sanchez, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008.
- [46] J.A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, J.P. Sanchez, P. Vulliet, M. Rams, K. Krolas. *Eur. Phys. J. B*, 2003, 33, 173.
- [47] J. Gurgul, M. Rams, Ż. Świątkowska, R. Kmiec, K. Tomala, . *Review B*, 2007, 75.064426.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais utilizados na preparação e caracterização do sistema pirocloro do tipo $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, com $0,0 \leq x \leq 1,0$.

3.1 Preparação das Amostras

A preparação das soluções sólidas do pirocloro $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$ (Tabela 3.1), foram realizadas no laboratório do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá. As amostras foram preparadas a partir das misturas dos seguintes precursores em pó: Gd_2O_3 (Aldrich, 99,9%), Bi_2O_3 (Aldrich, 99,9%), Fe_2O_3 (Acros Organics, 99,999%) e Ta_2O_5 (Alfa Aesar, 99,993%). Os óxidos precursores foram, inicialmente, pesados em quantidades estequiométricas, misturados manualmente em um almofariz de ágata e em seguida foram submetidos à moagem de alta energia, utilizando um moinho de bolas do tipo planetário (modelo Pulverisette 6 – Fritsch) (Fig. 3.1).

O vaso de moagem (com volume de 80 cm^3) e as esferas (com diâmetro de 10 mm) utilizadas na moagem são de aço endurecido. Os pós foram moídos durante 12 horas, a 300 rpm, com pausas de 20 minutos a cada 1 hora de moagem. Este procedimento foi adotado, pois, longos e contínuos períodos de moagem podem elevar a temperatura no interior do vaso de moagem e por consequência, a temperatura da amostra. A razão entre a massa das esferas e a massa do pó foi de 30/1.



Figura 3.1: Moinho planetário Pulverisette 6 – Fritsch.

Na sequência, as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera livre, em um forno resistivo. Para estes tratamentos térmicos foi utilizado um forno tubular (marca Elite, modelo TSH16/50/180 - 2416) (Fig. 3.2). A temperatura de tratamento foi de 1100 °C por 48 horas e a amostra foi resfriada lentamente (forno desligado).



Figura 3.2 – Forno tubular utilizado para os tratamentos térmicos em $T = 1100^{\circ}\text{C}$.

Tabela 3.1: Amostras preparadas por reação de estado sólido.

Amostras	Estruturas Cristalinas
$\text{Bi}_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,6}\text{Bi}_{0,4})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico
$(\text{Gd}_{0,66}\text{Bi}_{0,33})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico/ Romboédrica
$(\text{Gd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico/ Romboédrica
$(\text{Gd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{FeTaO}_7$	Cúbico/ Romboédrica
$(\text{Gd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1})_2\text{FeTaO}_7$	Romboédrica
$\text{Gd}_2\text{FeTaO}_7$	Romboédrica

3.2 Técnicas de Caracterização

Os compostos foram estruturalmente e magneticamente caracterizados por difração de raios X e espectroscopia Mössbauernos isótopos ^{57}Fe e ^{155}Gd .

3.2.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados com um difratômetro convencional (Shimadzu, modelo XRD-6000)(fig.3.3) em temperatura ambiente, operando na geometria $\theta - 2\theta$, e utilizando as radiações $K\alpha$ do cobre ($\lambda_1 = 1,549010\text{\AA}$ e

$\lambda_2 = 1,542900 \text{ \AA}$). As medidas foram realizadas com passo de $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 3 segundos. As varreduras angulares para a difração de raios X foram tomadas de 20° até 80° (2θ).



Figura 3.3 – Difrator de Raio-X, Shimadzu XRD- 6000, utilizado na análise estrutural.

As fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore, da Panalytical B.V, utilizando o banco de dados do JCPDS PDF [1] e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [2]. Posteriormente, o software FullProf code12 foi utilizado para fazer o ajusteteórico pelo método Rietveld [3]. As propriedades e os parâmetros cristalográficos foram obtidos a partir desta análise, a qualidade do refinamento da estrutura foi avaliada pelos fatores R_p , R_{exp} , R_{wpe} χ^2 [4 - 7], os quais são os indicadores mais significativos da concordância entre o modelo de estrutura cristalina (intensidade calculada) e a estrutura real (intensidade observada).

A estrutura das amostras $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$ foi visualizada usando o programa Diamond [8], a partir dos dados extraídos do programa de refinamento estrutural Fullprof.

Os difratogramas são apresentados de duas formas: só com o padrão experimental, na qual os picos estão indexados de acordo com os padrões constantes nas fichas do JCPDS e, também, refinados, (padrões experimentais e teóricos) com as respectivas barras de identificação de fase e de erros.

3.2.2. Espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe e ^{155}Gd

Para a realização das medidas de espectroscopia Mössbauer (Fig.3.4), o espectrômetro foi calibrado com um absorvedor de ferro metálico e as medidas usando o ^{57}Fe como sonda nuclear, foram feitas utilizando a radiação- γ do ^{57}Fe e energia de 14,4 KeV emitida por uma fonte de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$, todas as medidas com esta sonda nuclear foram realizadas em temperatura ambiente.



Figura 3.4: Espectrômetro Mössbauer para a fonte de ^{57}Fe .

Para a espectroscopia Mössbauer utilizando ^{155}Gd , as medidas foram conduzidas na temperatura do hélio líquido, com os raios gama de energia 86,5 KeV, emitidos por

uma fonte radioativa de $^{155}\text{Eu}/\text{Pd}_3$ (Fig.3.5). Os deslocamentos isoméricos para as medidas com esta sonda nuclear serão expressos com relação à própria fonte.



Figura 3.5 – Criostato e reservatório de Hélio para medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd .

A análise de dados foi realizada com o programa de ajuste NORMOS, que compila no ambiente DOS e aplica o critério matemático dos mínimos quadrados [9]. Nesse programa, cada sítio é representado por um subespectro individual (i.e., com a forma de uma curva lorentziana), e a soma de todos os subespectros (sítios) deve ajustar o espectro total. Além disto, o programa tem como ferramenta a opção de ajuste com distribuições histográficas de campo hiperfino. Os espectros Mössbauer são apresentados neste trabalho com os pontos experimentais e os subespectros que ajustam o espectro teórico total.

REFERÊNCIAS

- [1] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File (PDF), PDF-2, Sets 1-47, *International Centre for Diffraction Data*, USA, 2004.
- [2] ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*) www.portaldapesquisa.com.br/data_bases/sites/ Acessado em 20/03/2014.
- [3]- J. Rodriguez-Carvajal, Fullprof, version 2.4.2, ILL Grenoble, Grenoble, France, 1993.
- [4] R. A. Young, *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [5] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.*, 1969, 2, 65.
- [6] G. Malmros, J. O. Thomas, *J. Appl. Crystallogr.*, 1977, 10, 7.
- [7] R. A. Young, D. B. Wiles, *J. Appl. Cryst.*, 1982, 15, 430.
- [8] Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Software; *Crystal Impact* GbR: Bonn, Germany.
- [9] R. A. Brand. Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package. Laboratorium für Angewandte Physik – Universität Duisburg (1994).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para os pirocloros sintetizados. Primeiramente serão apresentados os difratogramas de raios X juntamente com os refinamentos Rietveld, seguido das medidas de espectroscopia Mössbauer nos isótopos ^{57}Fe e ^{155}Gd , para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0.0 \leq x \leq 1.0$.

4.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

Na Figura 4.1 estão apresentados os difratogramas de raios X dos precursores utilizados na preparação das amostras. Nenhuma fase secundária foi observada nesses compostos.

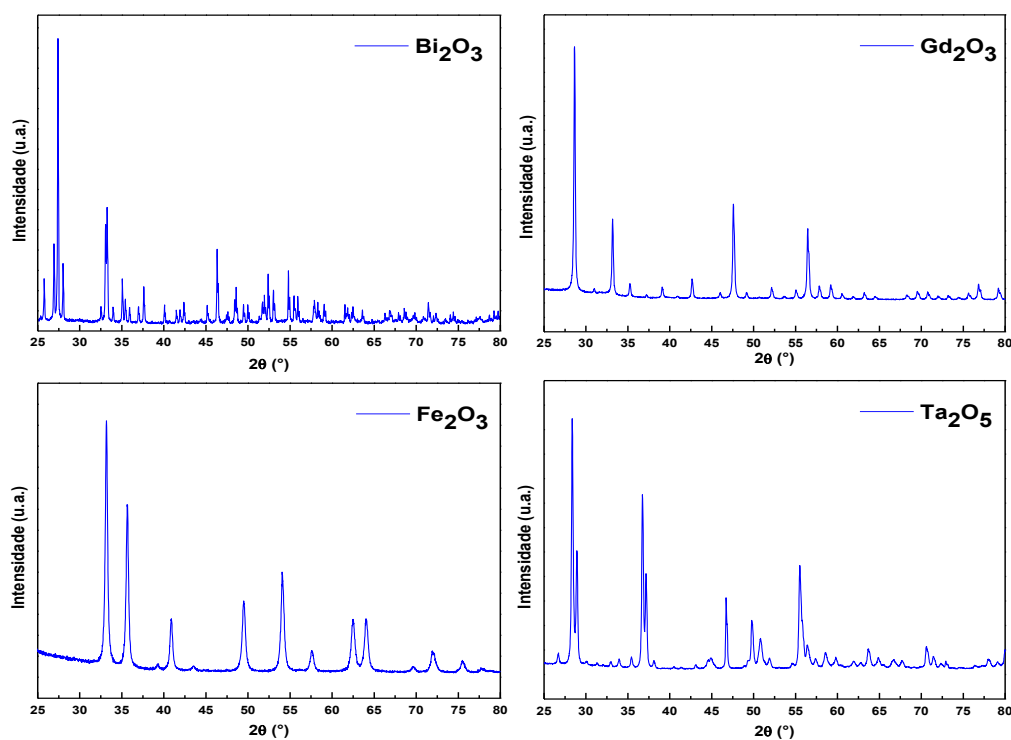


Figura 4.1: Difratogramas dos precursores utilizados na preparação das amostras.

Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas de raios X juntamente com os refinamentos Rietveld para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, com concentração de gadolínio, variando entre $0,0 \leq x \leq 1,0$.

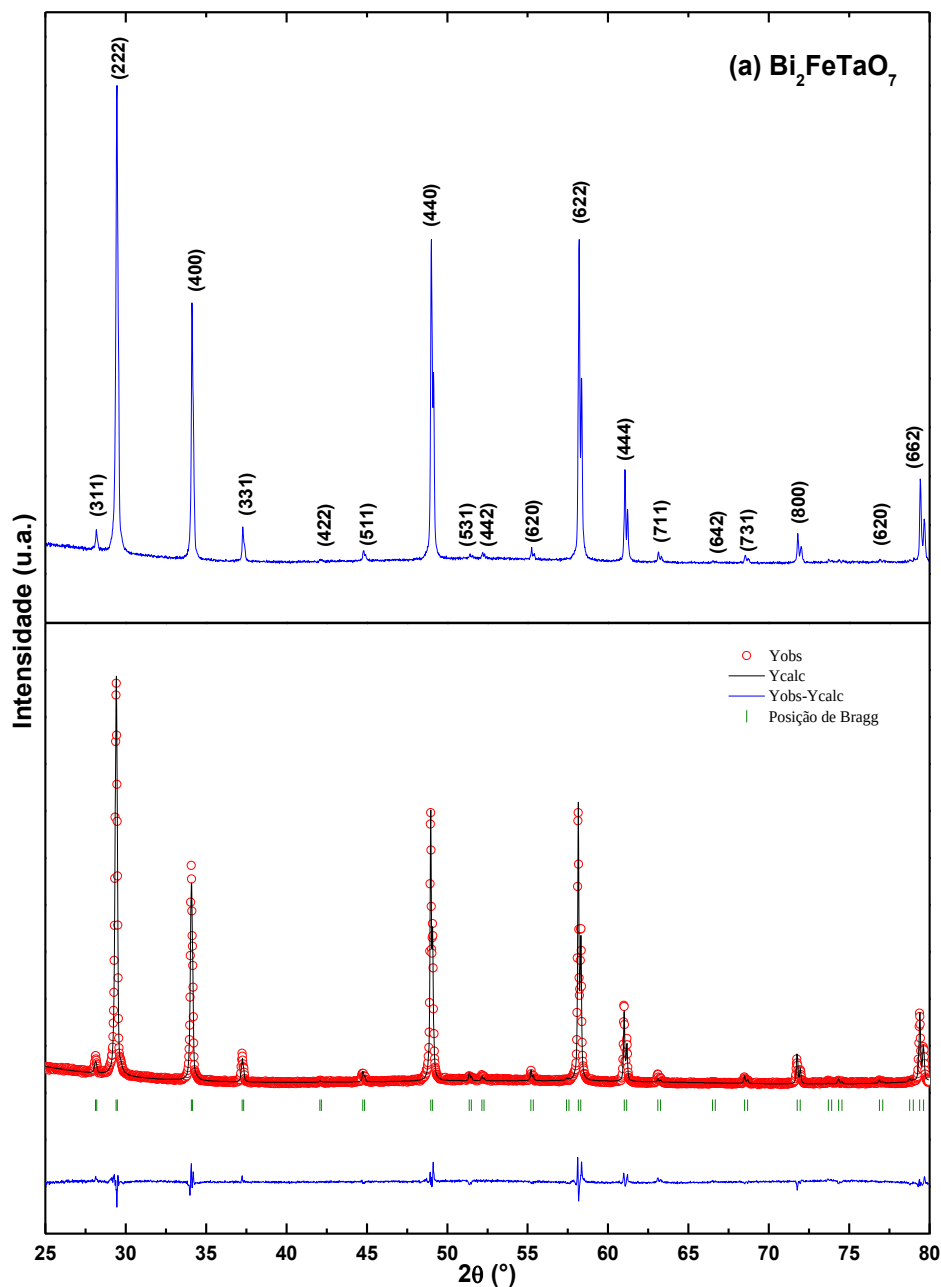


Figura 4.2: Difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $x = 0,0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c), $x = 0,3$ (d), $x = 0,4$ (e), $x = 0,5$ (f), $x = 0,6$ (g), $x = 0,66$ (h), $x = 0,7$ (i), $x = 0,8$ (j), $x = 0,9$ (k), $x = 1,0$ (l). Os índices de Miller identificados em preto e vermelho correspondem às fases cúbica e romboédrica, respectivamente.

Figura 4.2 – continuação.

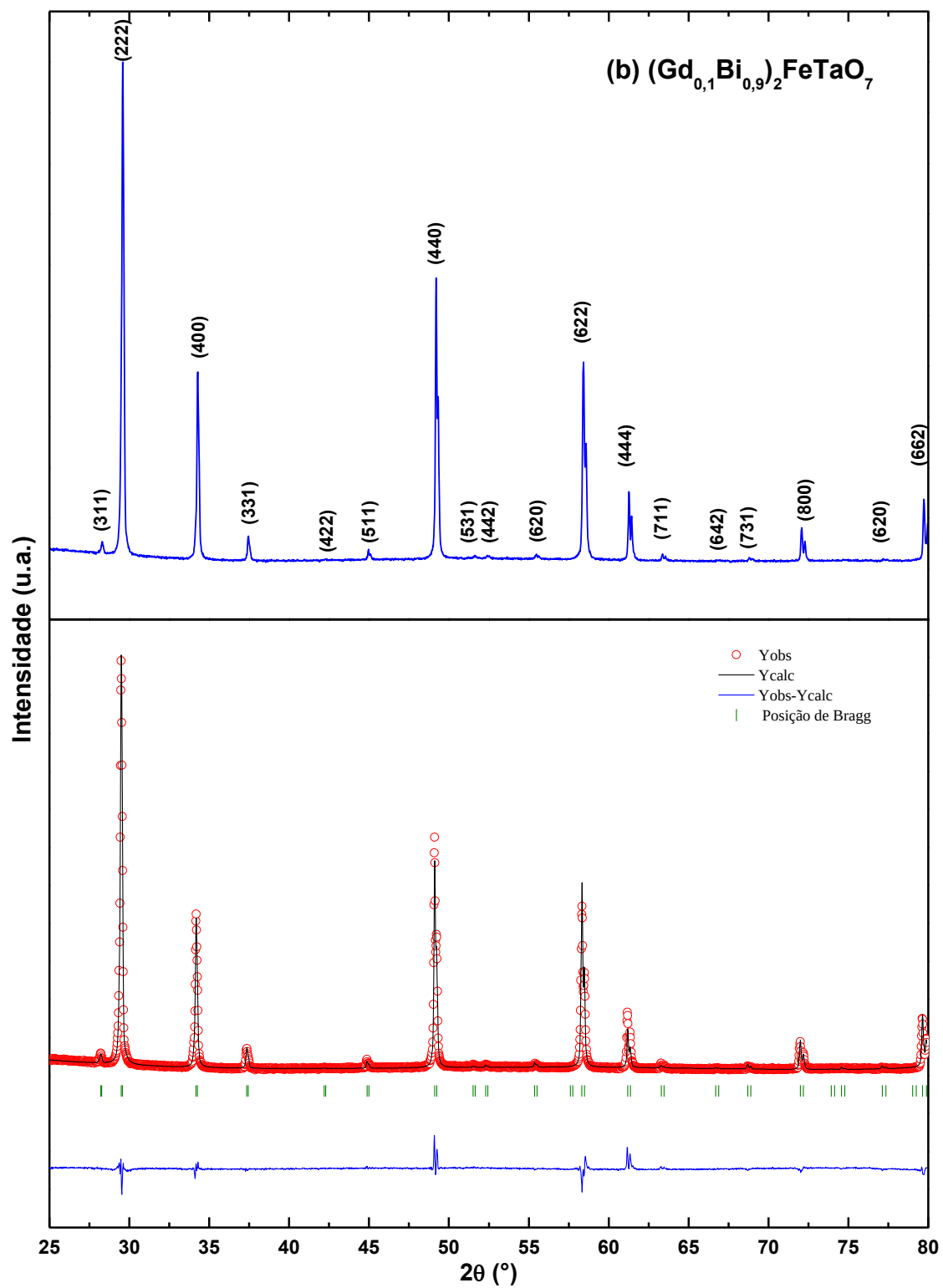


Figura 4.2 – continuação.

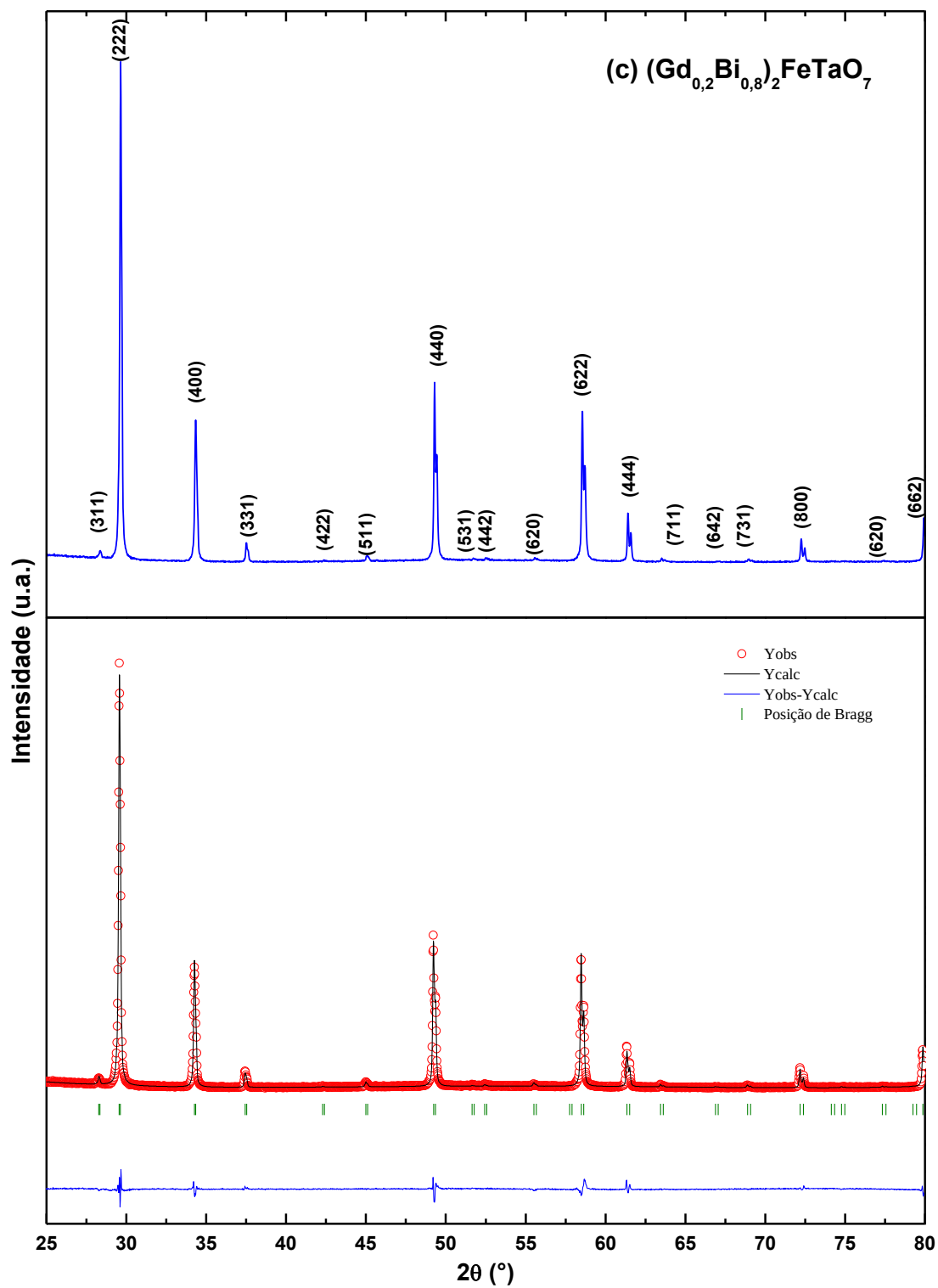


Figura 4.2 – continuação.

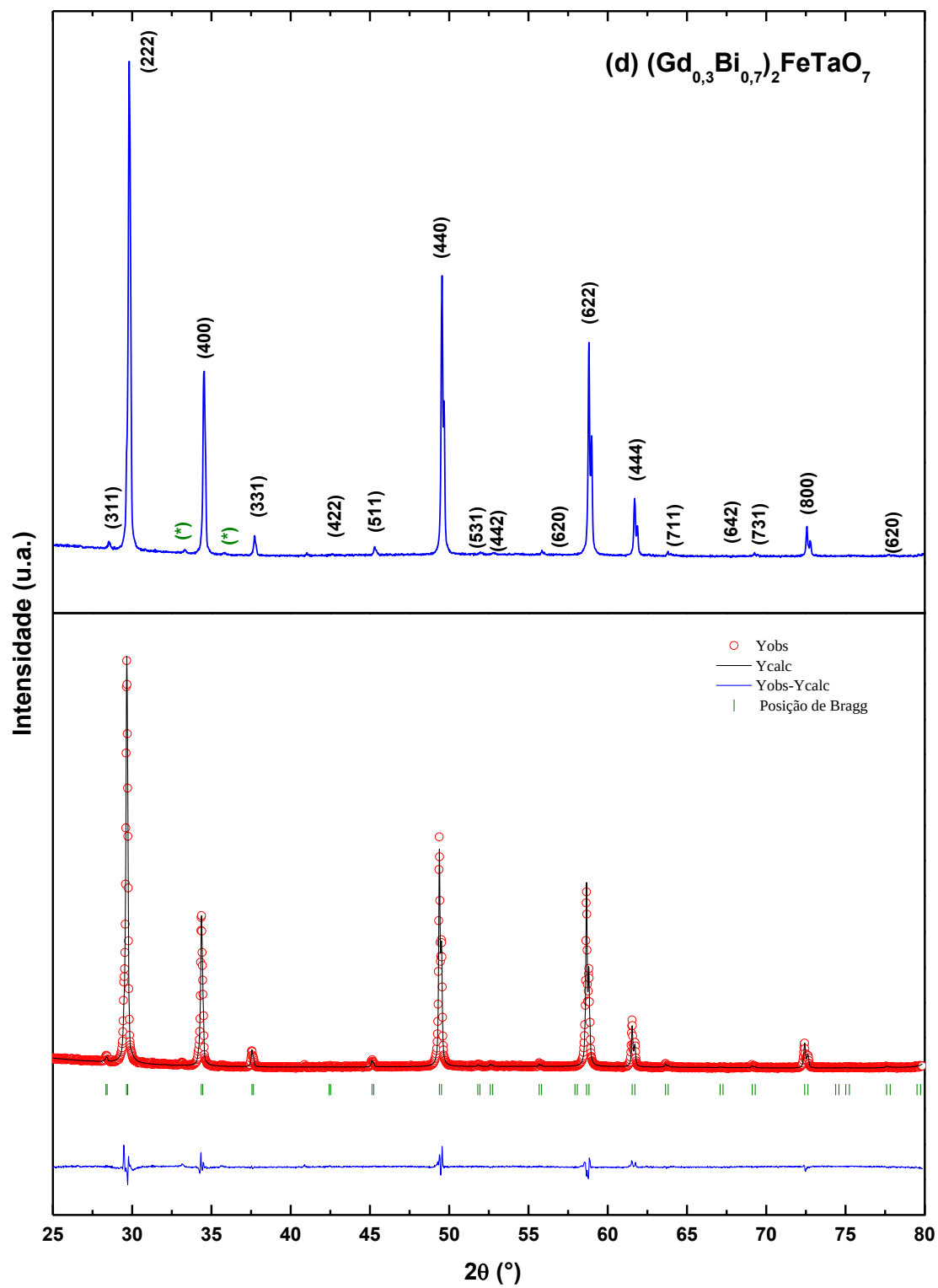


Figura 4.2 – continuação.

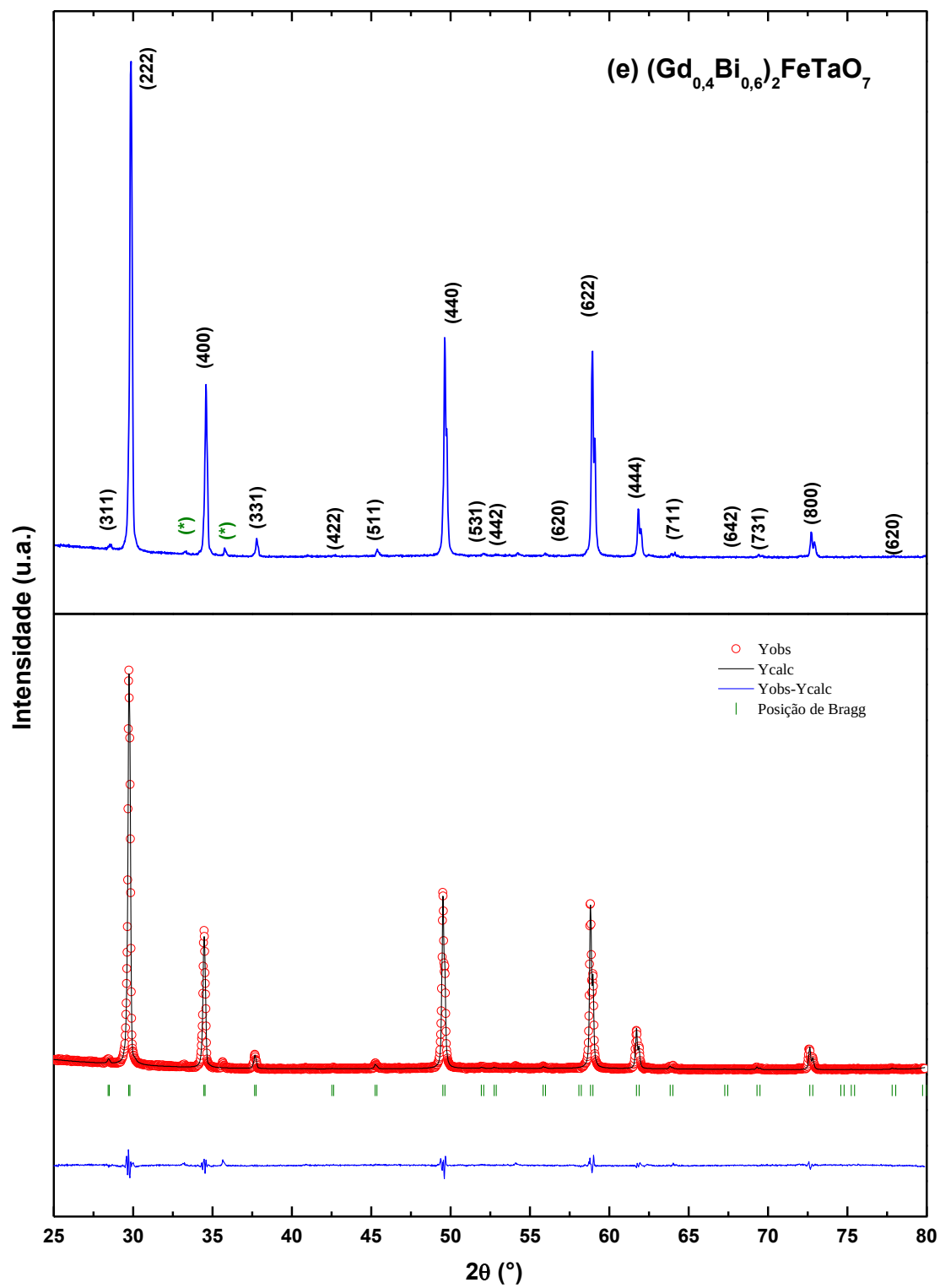


Figura 4.2 – continuação.

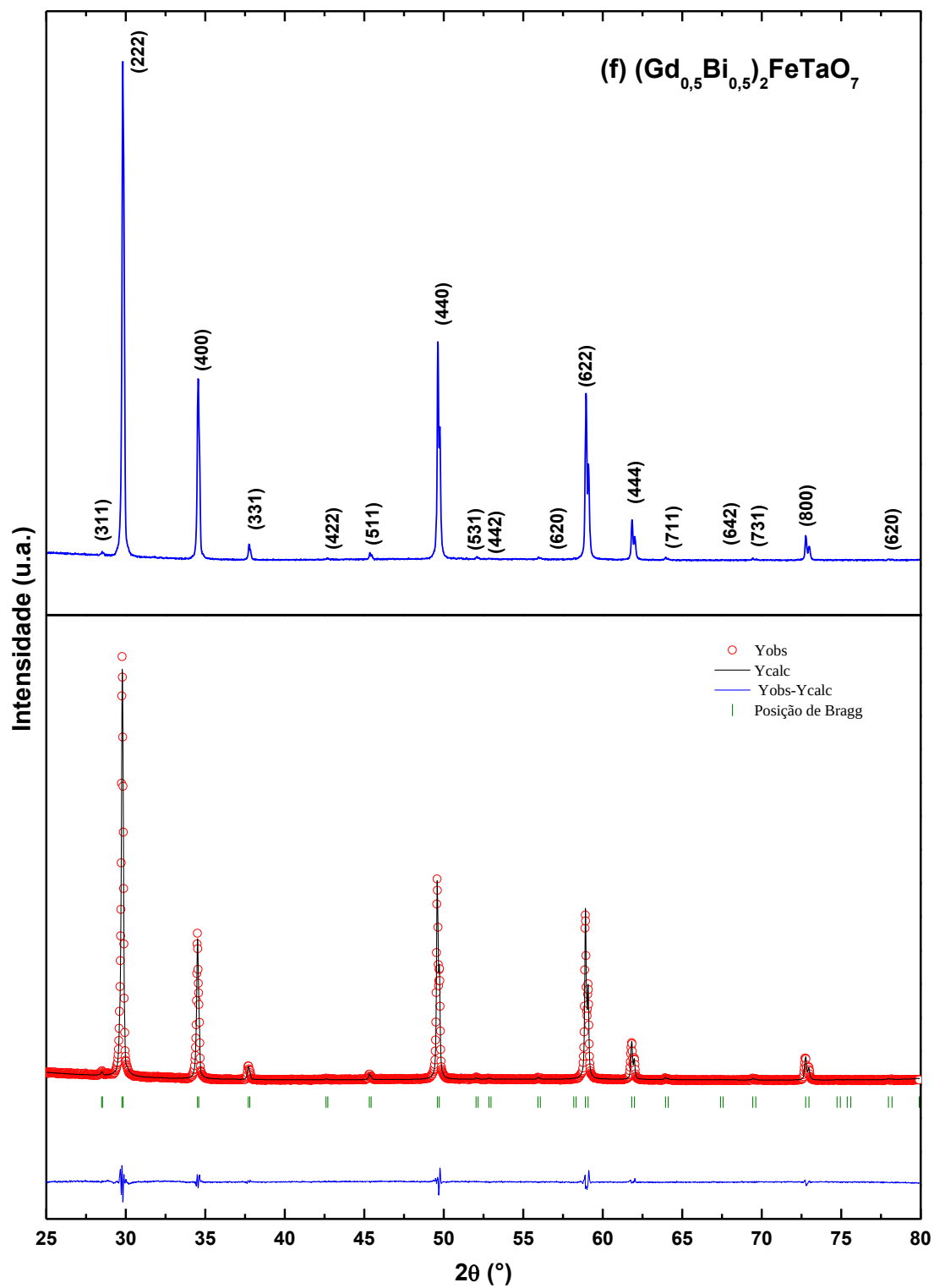


Figura 4.2 – continuação.

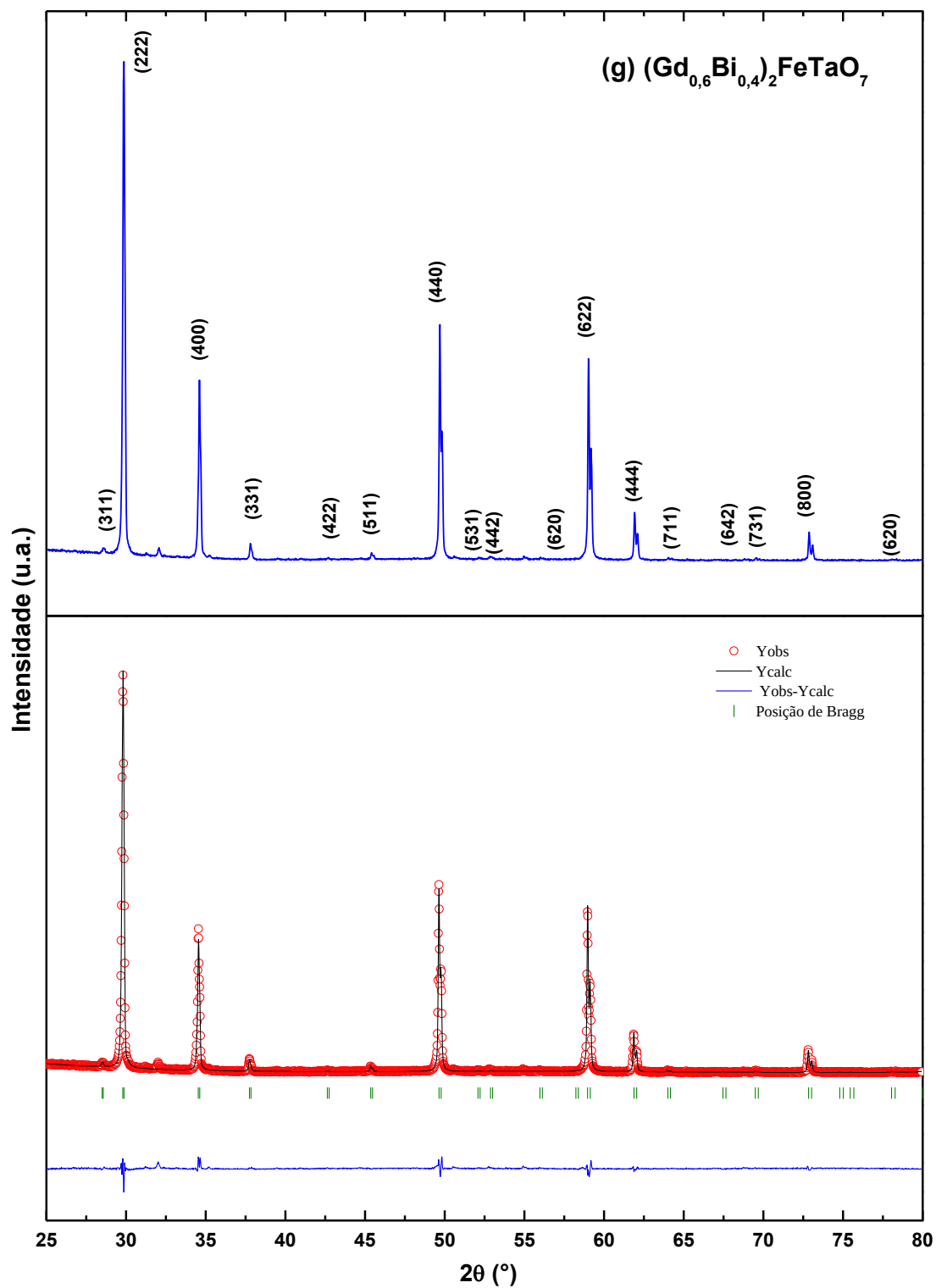


Figura 4.2 – continuação.

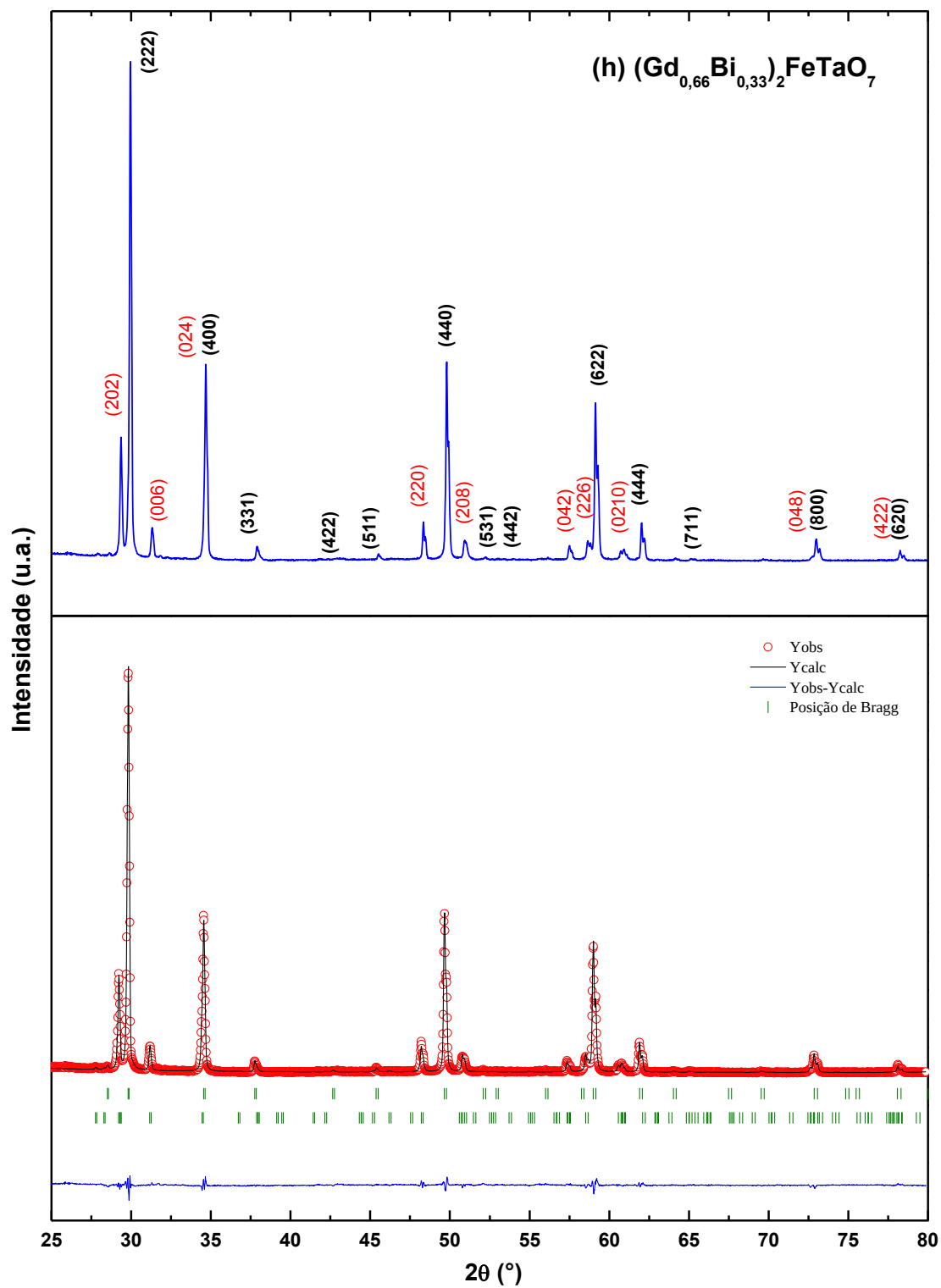


Figura 4.2 – continuação.

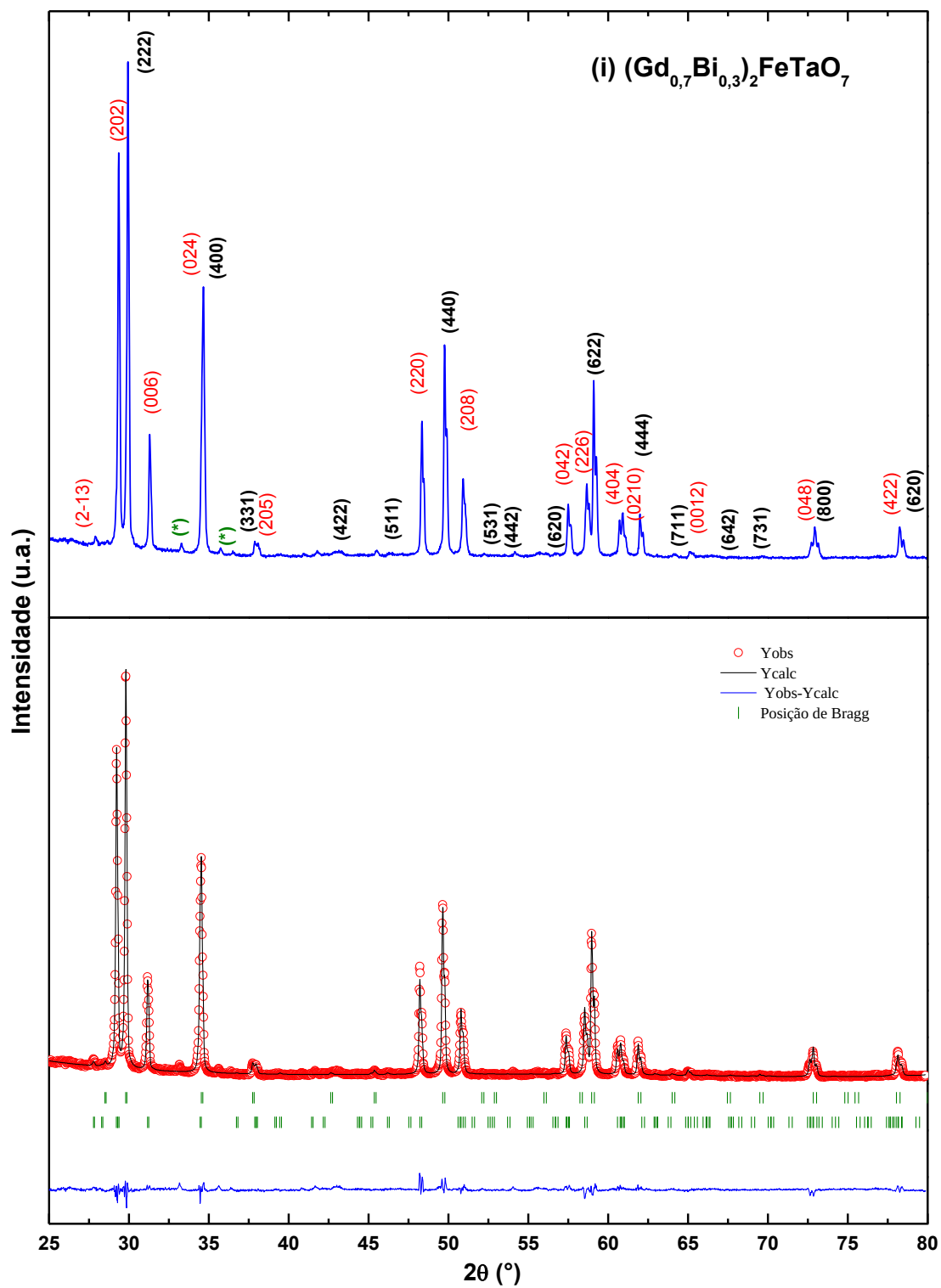


Figura 4.2 – continuação.

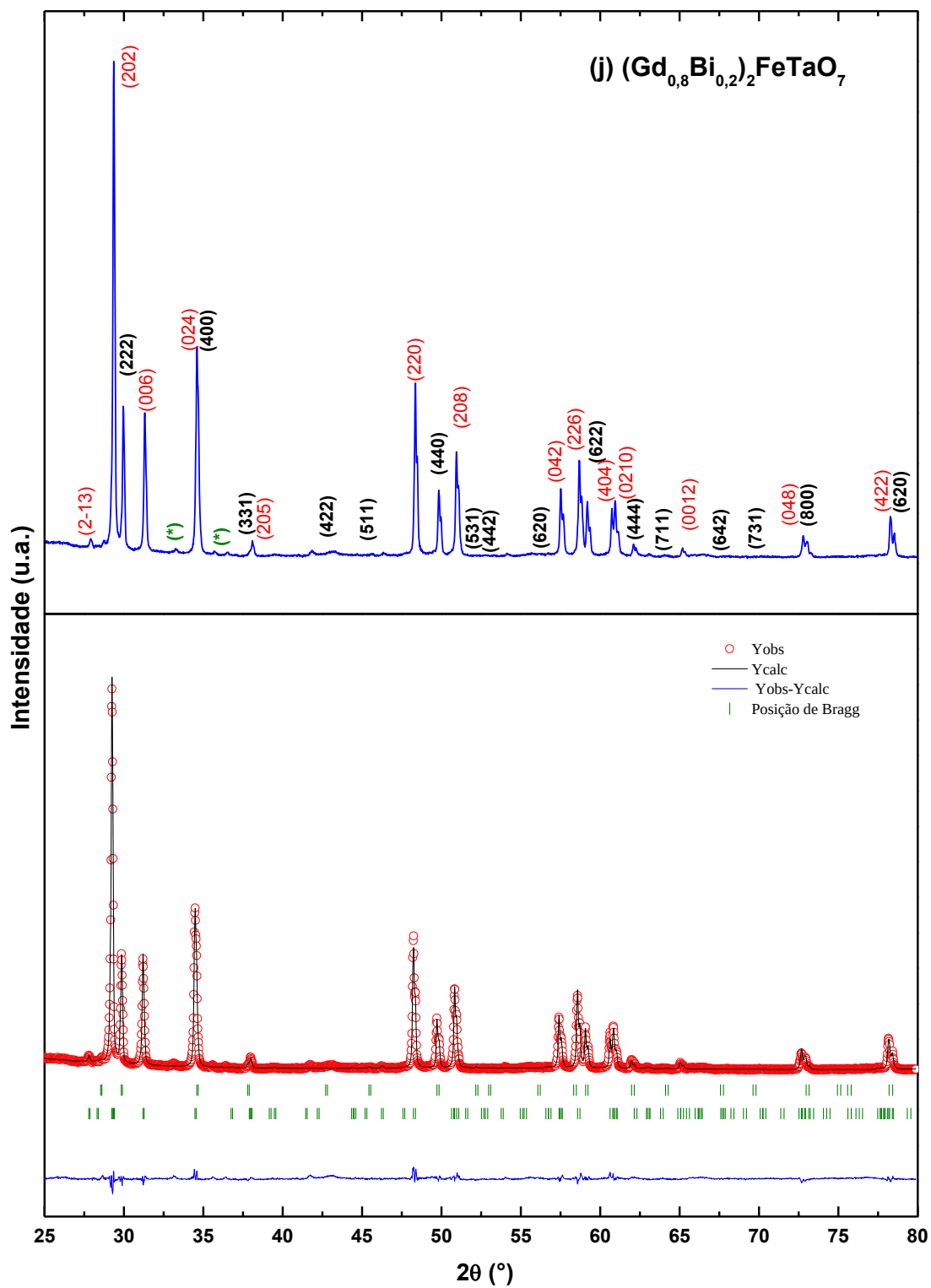


Figura 4.2 – continuação.

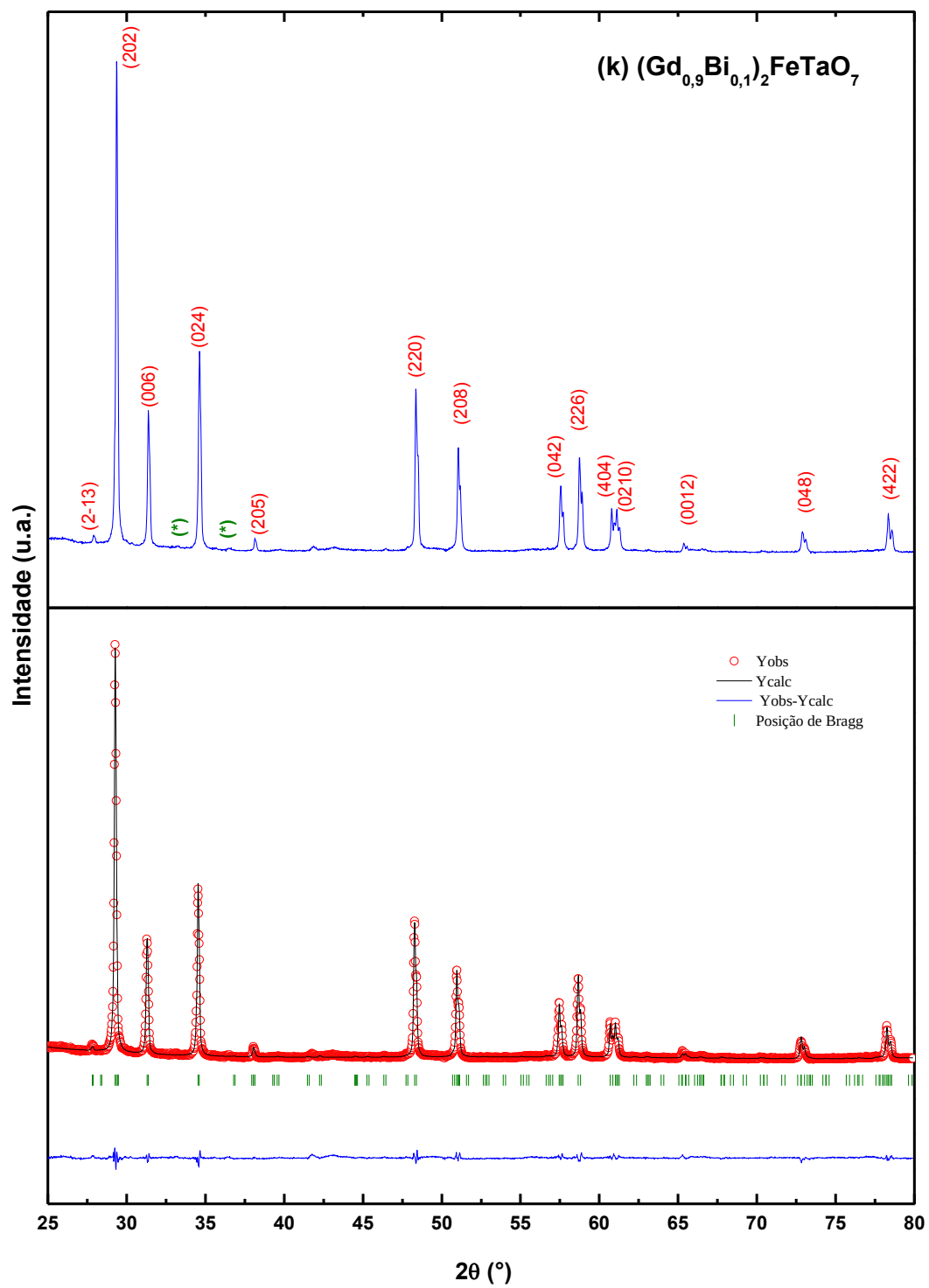
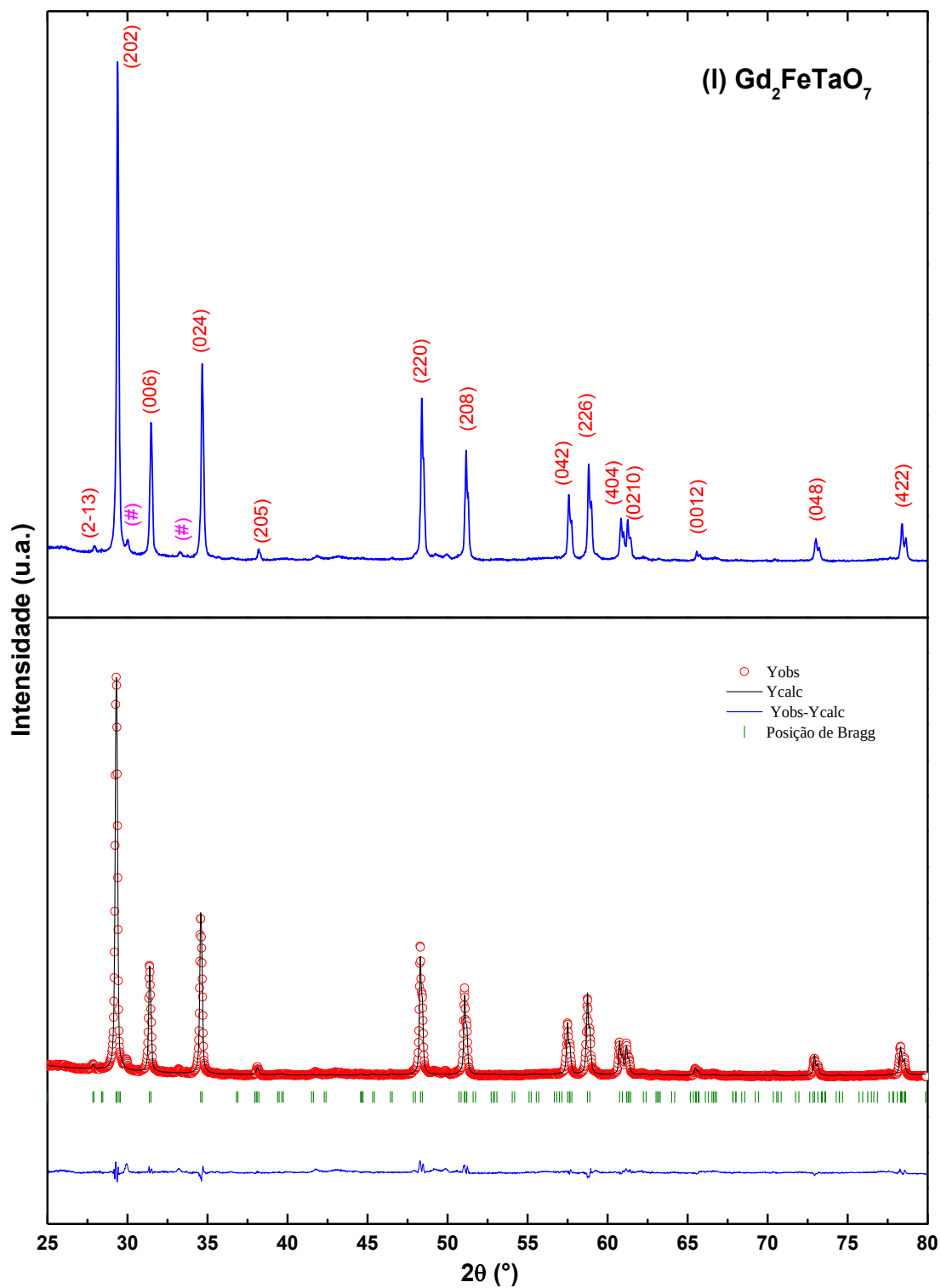


Figura 4.2 – continuação.



Padrões de difração de raios X da solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ e o refinamento Rietveld representativo estão mostrados na Figura 4.2. Todos os picos de difração correspondem à fase do tipo Pirocloro, sendo que para $0,0 \leq x \leq 0,6$ os difratogramas se mostraram monofásicos com estrutura cúbica e grupo espacial Fd-3m. Para $x > 0,8$ os difratogramas também se mostraram monofásico, porém com estrutura romboédrica e grupo espacial R-3, enquanto que, no intervalo de $0,66 \leq x \leq 0,8$ as duas estruturas (cúbica/romboédrica) coexistem, mostrando assim que existe um limite de solubilidade maior para a fase cúbica do que para a romboédrica. Uma inspeção mais detalhada revela que, em alguns casos, é possível observar a presença de uma segunda fase (*). Geralmente, esta fase residual, apresenta os picos mais intensos em torno de 33° e 36° , podendo, assim, ser atribuída ao óxido de ferro (hematita) [1]. Para $x = 1$, a fase residual ($\# \text{Gd}_2\text{O}_3$ -Precursor) é provavelmente devido ao fato do óxido de bismuto evaporar com facilidade quando submetido a altas temperaturas [2]. No entanto, o maior percentual observado de fase secundária é, ainda, muito pequeno nos resultados de difratometria de Raios X. Sendo assim, a combinação de mecano-síntese e tratamento térmico no processo de preparação dos pirocloros, sejam eles cúbicos ou romboédricos, resulta em uma solução sólida pura de $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, para os intervalos $0,0 \leq x \leq 0,6$ e $0,8 < x \leq 1,0$. Nota-se que métodos convencionais para preparação de pirocloros requerem tempo de tratamento térmicos prolongados e/ou métodos químicos complicados [3 – 6].

Na Figura 4.2, a curva sólida (em preto) representa o ajuste resultante do refinamento. Os círculos vazios (em vermelho) são os dados experimentais e, na parte inferior a diferença entre intensidades calculadas e observadas é mostrada (em azul). Informações sobre o refinamento Rietveld, para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$,

comodados cristalográficos e valores de resíduos (R_s) estão listados na Tabela 4.1 e Tabela 4.2.

Os refinamentos foram feitos considerando que as amostras não possuem nenhuma fase residual, visto que, quando apresentam, está em porcentagens muito pequenas. A análise Rietveld revela que os átomos de ferro e o tântalo estão aleatoriamente distribuídos sobre os sítios catiônicos de coordenação seis (octaédrica), para a estrutura cúbica, e coordenações seis (octaédrica) e oito (dodecaédrica) para a estrutura romboédrica. Além disso, o refinamento também mostra uma quantidade de íons de Fe entre 4-7% situado na posição dos íons de Bi/Gd (dodecaédrico). Isso acontece apenas para a fase com estrutura cúbica, pois o bismuto tende a evaporar quando submetido a altas temperaturas e tempos prolongados. Sendo assim, alguns íons de Fe ocupam esta posição, ou seja, faltam íons de bismuto na estequiometria [2]. Com relação aos pirocloros com estrutura romboédrica, a análise Rietveld revela uma leve preferência dos átomos de Bi a situar-se no sítio de coordenação oito (dodecaédrico), enquanto que os átomos de gadolínio são levemente deslocados para os sítios com coordenação seis (octaédrica), ver dados de refinamento na Tabela 4.1. Uma explicação para essa preferência pode ser o fato dos átomos de bismuto possuírem eletronegatividade, χ , maior do que os átomos de gadolínio ($\chi(\text{Bi}^{3+}) = 2,02 > \chi(\text{Gd}^{3+}) = 1,2$) [2], ou seja, o bismuto tem maior capacidade de ganhar elétrons, preferindo situar-se em sítios mais eletronegativos, sítio dodecaédrico, do que os átomos de gadolínio. Também vale salientar que, para o pirocloro de estrutura cúbica, os íons de Bi^{3+} ocupam apenas sítios de coordenação oito (dodecaédricos).

Os valores que refletem a qualidade dos refinamentos (i.e., χ^2 , R_p , R_{wp} e R_{exp}) são satisfatórios para todos os difratogramas.

Tabela 4.1: Dados do Refinamento para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	r_A/r_B	R_p	R_{wp}	R_{exp}	χ^2	A (%)
0	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,5143(2)$	1,8210	5,43	6,95	5,22	1,77	100
0,1	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,4856(3)$	1,8028	6,59	8,62	5,52	2,44	100
0,2	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,4610(3)$	1,7846	5,79	7,42	5,43	1,86	100
0,3	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,4314(4)$	1,7664	5,58	7,26	5,60	1,68	100
0,4	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,4060(4)$	1,7482	5,17	6,90	5,73	1,45	100
0,5	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,3893(3)$	1,7300	5,80	7,66	5,92	1,68	100
0,6	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,3808(3)$	1,7118	5,51	7,37	5,61	1,73	100
0,66	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,3767(5)$	1,7008	6,48	8,58	5,49	2,45	70,4
	<i>R-3H</i>	$a = 7,5458(4)$						29,6
		$c = 17,2019(10)$						
0,7	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,3803(4)$	1,6935	5,43	7,27	5,15	1,99	47,8
	<i>R-3H</i>	$a = 7,5447(3)$						52,2
		$c = 17,2040(8)$						
0,8	<i>Fd-3m</i>	$a = 10,3647(4)$	1,6753	6,09	8,19	5,29	2,4	15,6
	<i>R-3H</i>	$a = 7,5410(3)$						84,4
		$c = 17,1896(7)$						
0,9	<i>R-3H</i>	$a = 7,5348(3)$	1,6571	5,63	7,78	5,38	2,09	100
		$c = 17,1374(7)$						
1	<i>R-3H</i>	$a = 7,5308(4)$	1,6389	7,33	10,2	5,44	3,52	100
		$c = 17,0903(9)$						

Na Figura 4.3 são mostrados os parâmetros de rede da solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$ em relação a concentração de gadolínio. Para o intervalo de concentrações de $0,0 \leq x \leq 0,6$, onde o sistema foi considerado monofásico com estrutura cúbica, os parâmetros de rede diminuem linearmente com a concentração de gadolínio, o que pode ser explicado pelo fato dos íons de Gd^{3+} possuírem um raio iônico relativamente menor do que o raio iônico do Bi^{3+} . Na região entre $0,6 < x \leq 0,8$, onde coexistem as duas fases, cúbica e romboédrica, o parâmetro de rede “a” permanece

aproximadamente constante, com apenas uma leve diminuição. Para fase romboédrica, existe uma diminuição praticamente linear no parâmetro de rede “a”. Para o parâmetro de rede “c”, a variação é mais acentuada à medida que a concentração de gadolínio aumenta (ver *insert* na Fig. 4.3). A variação observada pode ser atribuída ao fato dos pares de elétrons solitários (*lone pairs*), $6s^2$, dos átomos de Bi^{3+} estarem direcionados ao longo do eixo c. Assim, a medida que átomos de bismuto vão sendo substituídos pelos de gadolínio, encurta-se a distância entre os planos perpendiculares ao eixo c.

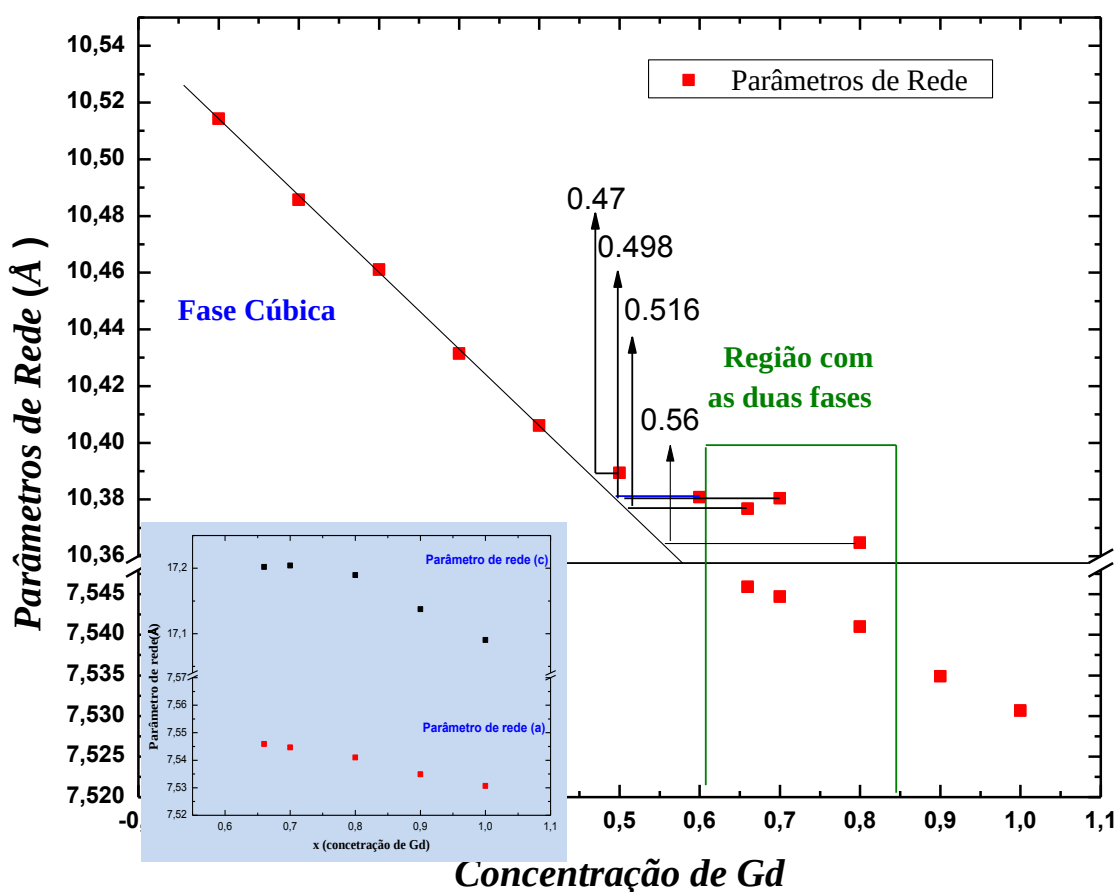


Figura 4.3: Parâmetros de rede do(s) composto(s) $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, em função da concentração nominal, x .

Tabela 4.2: Parâmetros refinados para a estrutura cúbica do $(\text{Gd}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_2\text{FeTaO}_7$. (x, y, z) representam as posições atômicas na célula unitária e Occ a ocupação química relativa para cada sítio.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,5}\text{Bi}_{0,5})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d - 3 m (227)			
a, Å	10,3893(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,985
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,015
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4204(8)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Como vimos na revisão bibliográfica deste trabalho, a estabilidade química dos óxidos $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$, depende da proporção (R_A/R_B) dos raios iônicos dos cátions A e B. Para os óxidos pirocloros pseudoternários estudados, esta relação deve estar entre 1,36 e 1,98, o que é mostrado na Tabela 4.1, onde podemos observar que para todos as concentrações de gadolínio este critério é satisfeito.

4.2 Espectroscopia Mössbauer

4.2.1 Espectroscopia Mössbauer ^{57}Fe

Os espectros Mössbauer dos pirocloros $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ utilizando a sonda nuclear do ^{57}Fe medidos em temperatura ambiente estão apresentados na Figura 4.4. Os respectivos parâmetros hiperfinos, obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer, estão na Tabela 4.3. As medidas foram realizadas com velocidade máxima de 10 mm/s, salvo para as amostras que não apresentaram componentes magnéticas (sextetos), onde foi utilizada a velocidade máxima de 4 mm/s, pois estas amostras não mostram nenhuma

fase residual, visível nos difratogramas de Raios X. As medidas em temperatura ambiente revelaram um comportamento paramagnético (doubletos) predominante para as duas estruturas pirocloros considerada (cúbica e romboédrica), como esperado. No entanto, em alguns casos, um desdobramento magnético hiperfino (sextetos) foi observado em quantidades razoáveis.

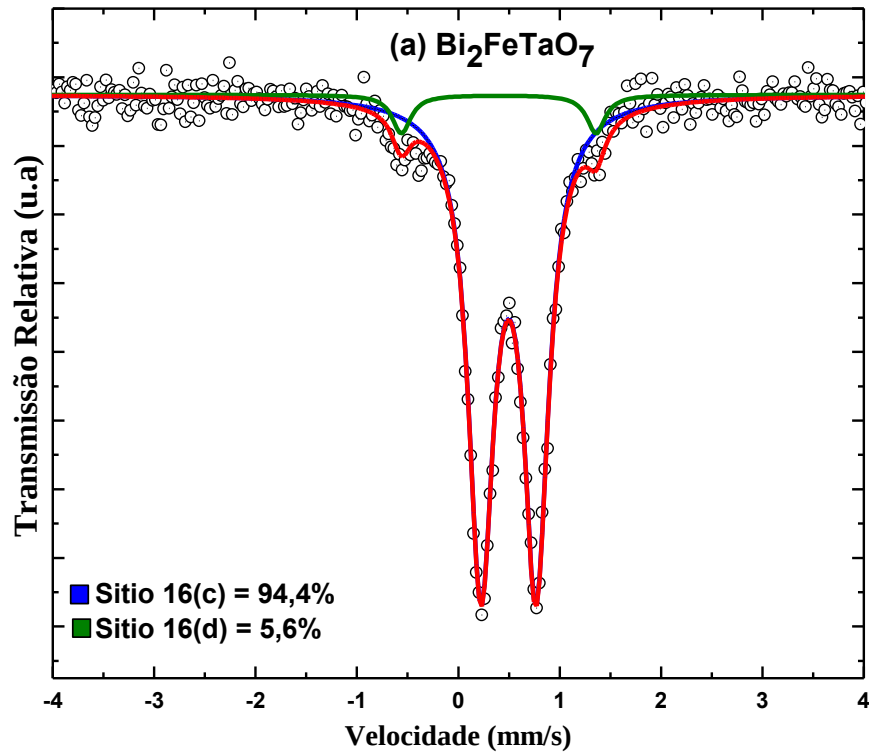


Figura 4.4: Espectros Mössbauer ^{57}Fe para solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, em temperatura ambiente, com $x = 0,0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c), $x = 0,3$ (d), $x = 0,4$ (e), $x = 0,5$ (f), $x = 0,6$ (g), $x = 0,66$ (h), $x = 0,7$ (i), $x = 0,8$ (j), $x = 0,9$ (k), $x = 1,0$ (l).

Figura 4.4 – continuação.

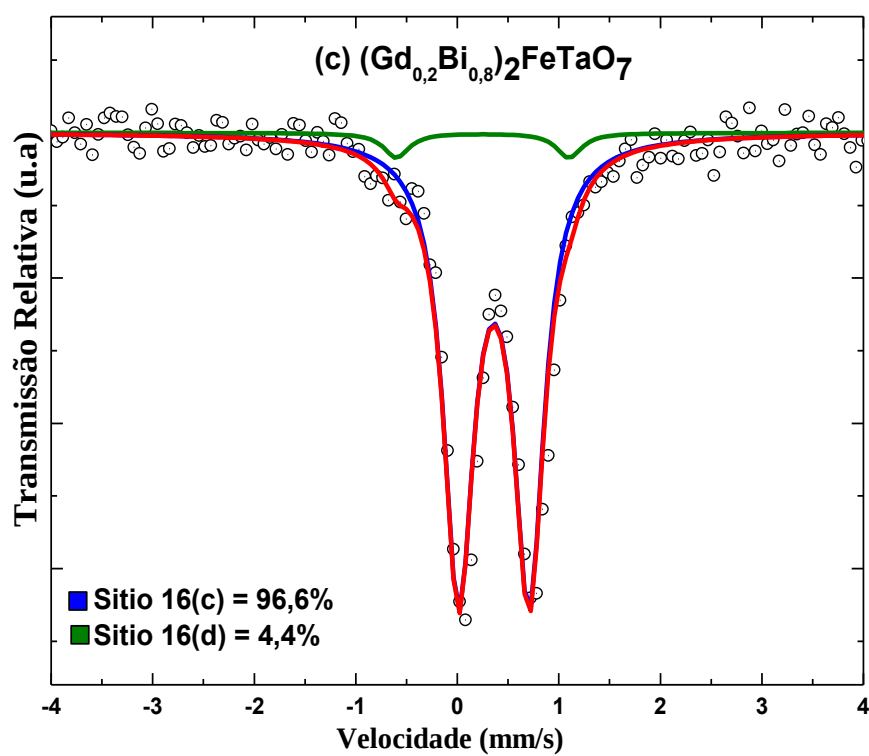
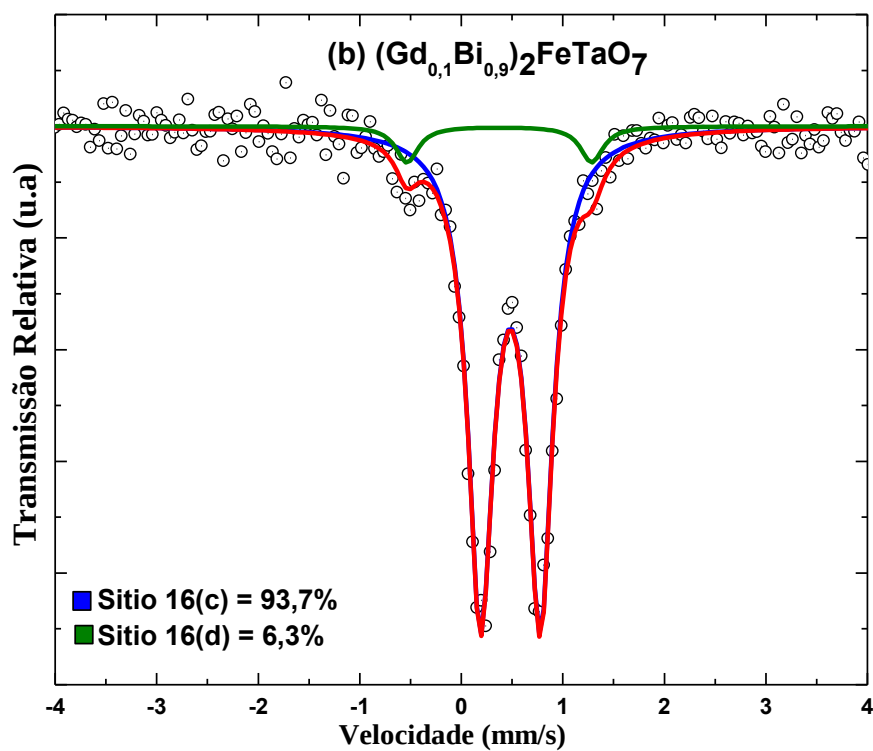


Figura 4.4 – continuação.

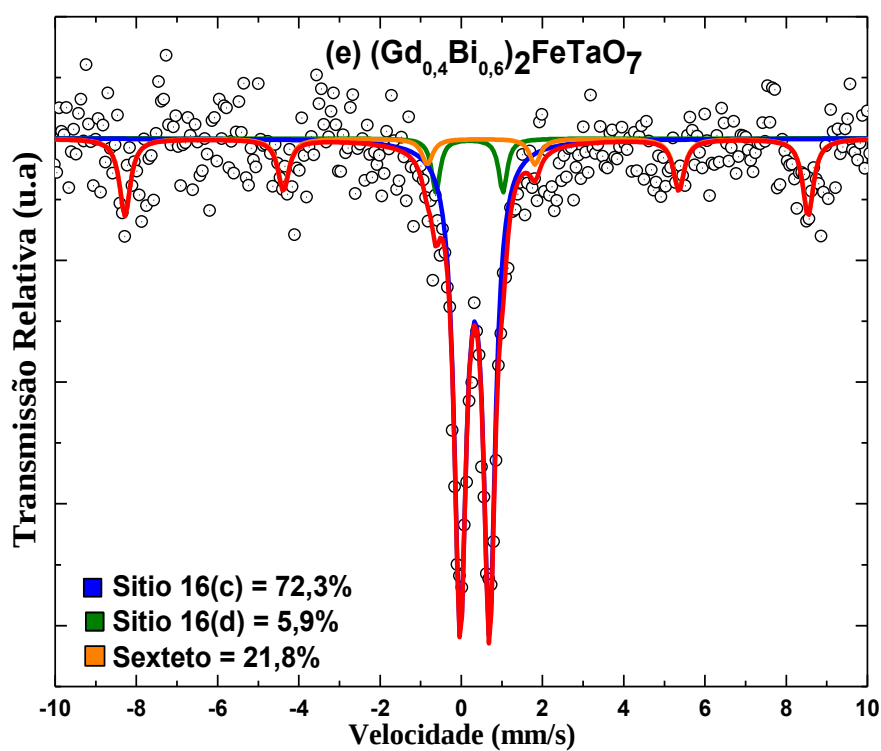
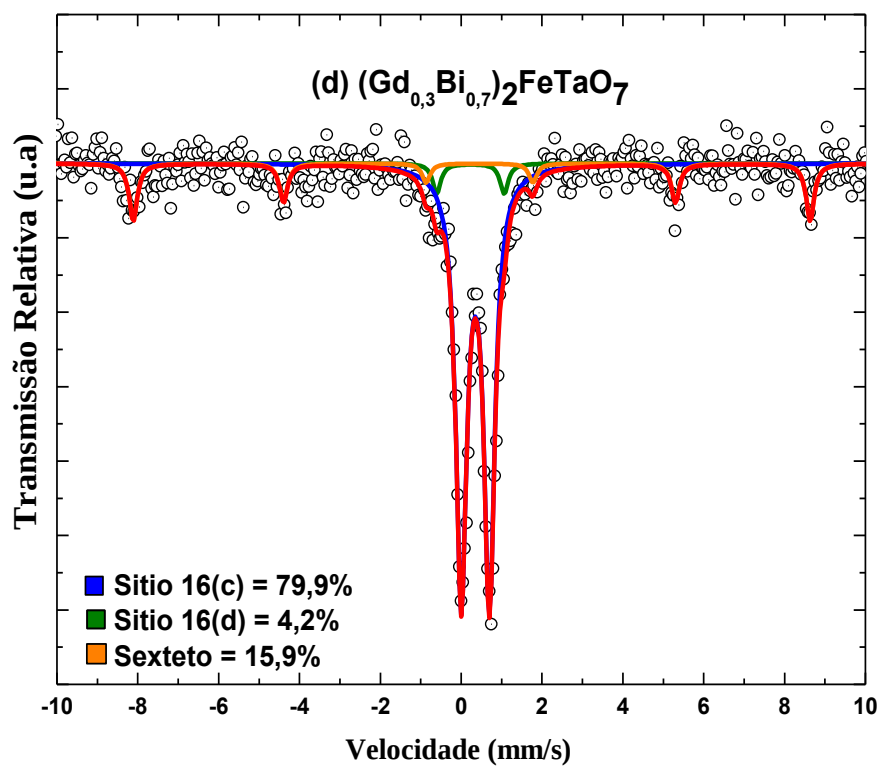


Figura 4.4 – continuação.

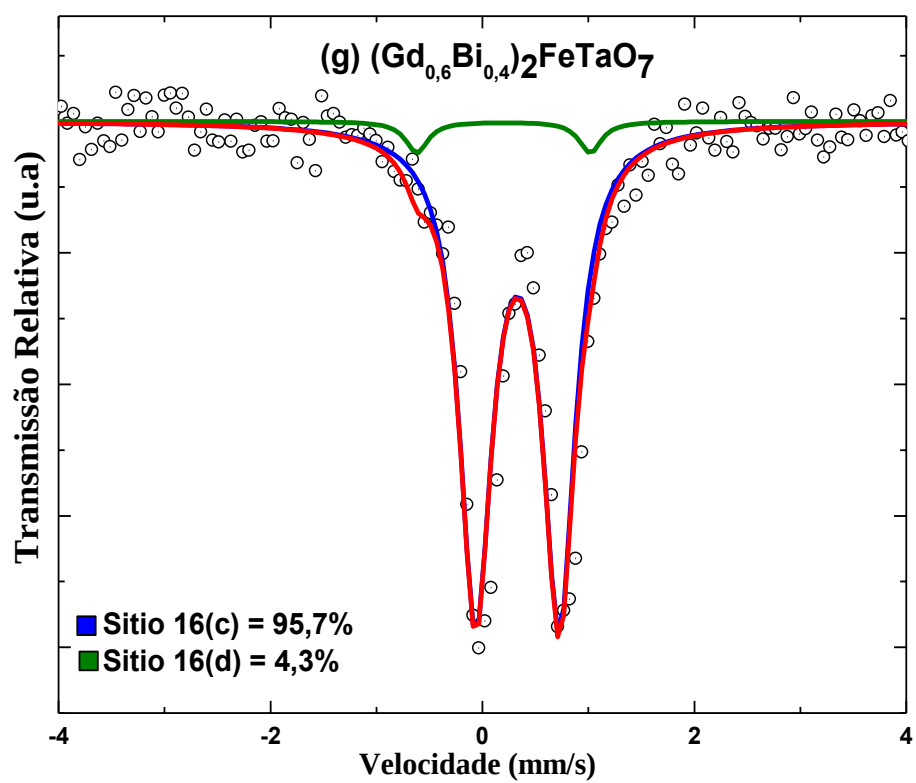
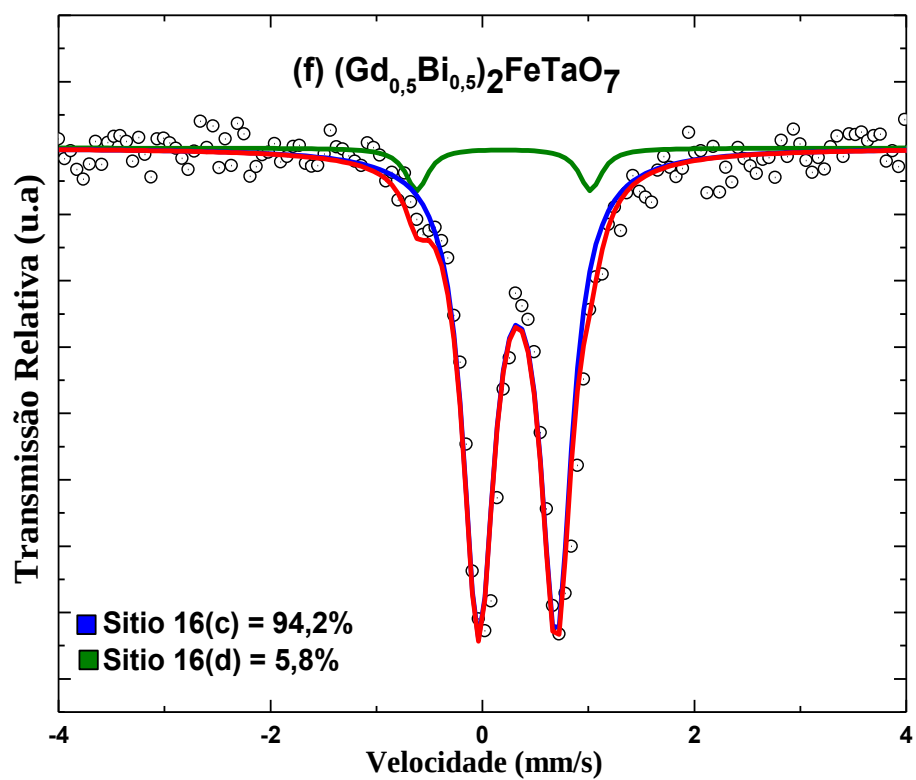


Figura 4.4 – continuação.

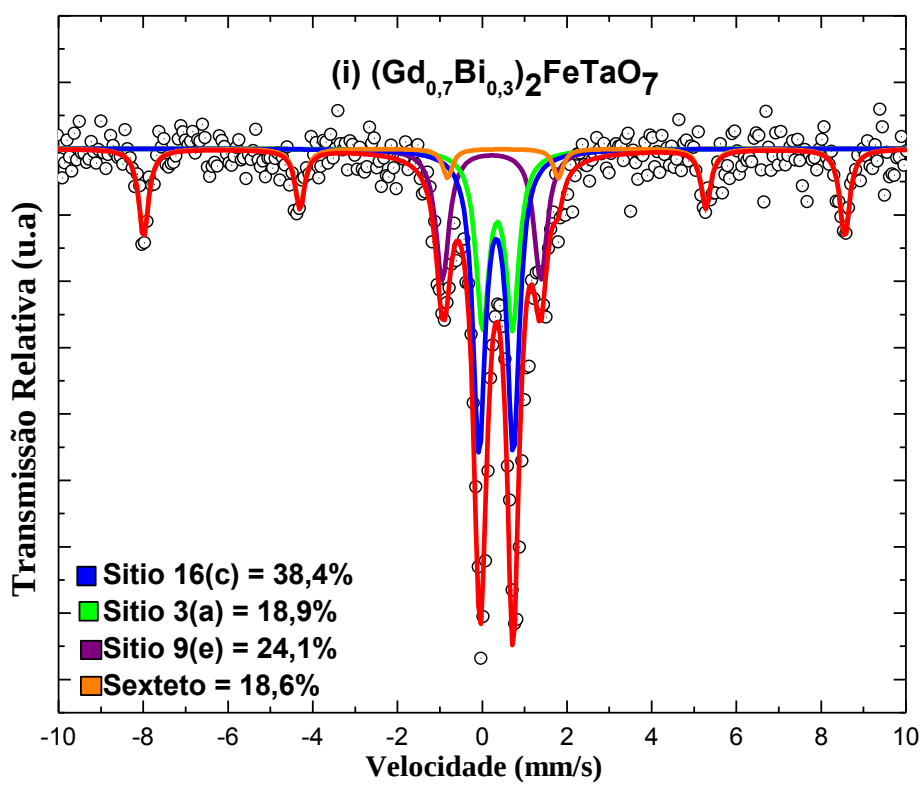
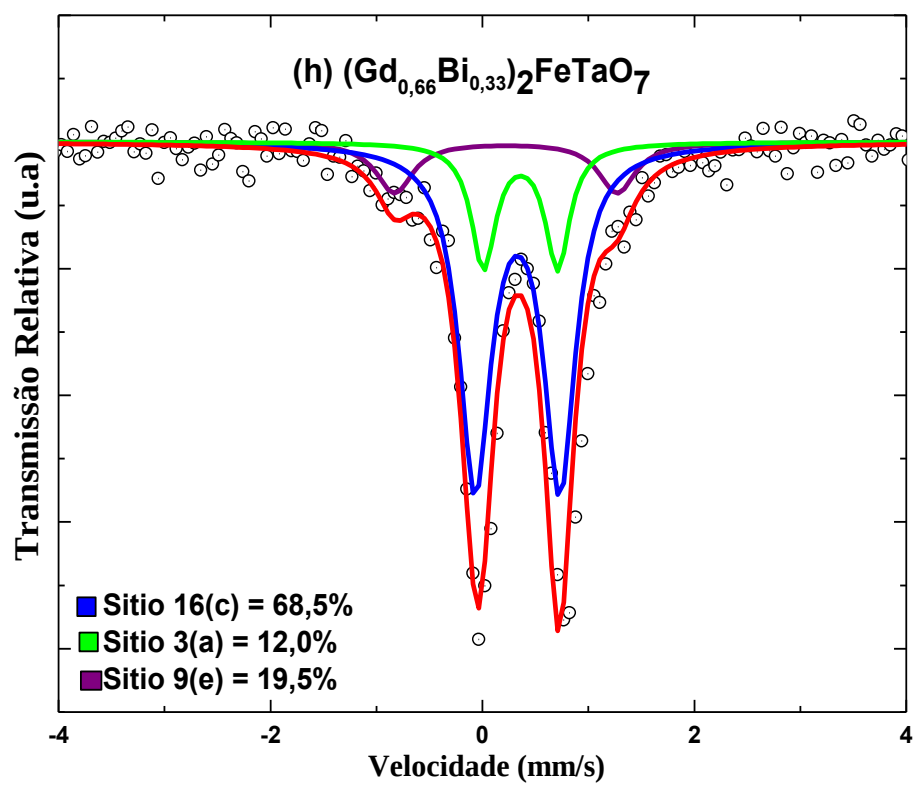


Figura 4.4 – continuação.

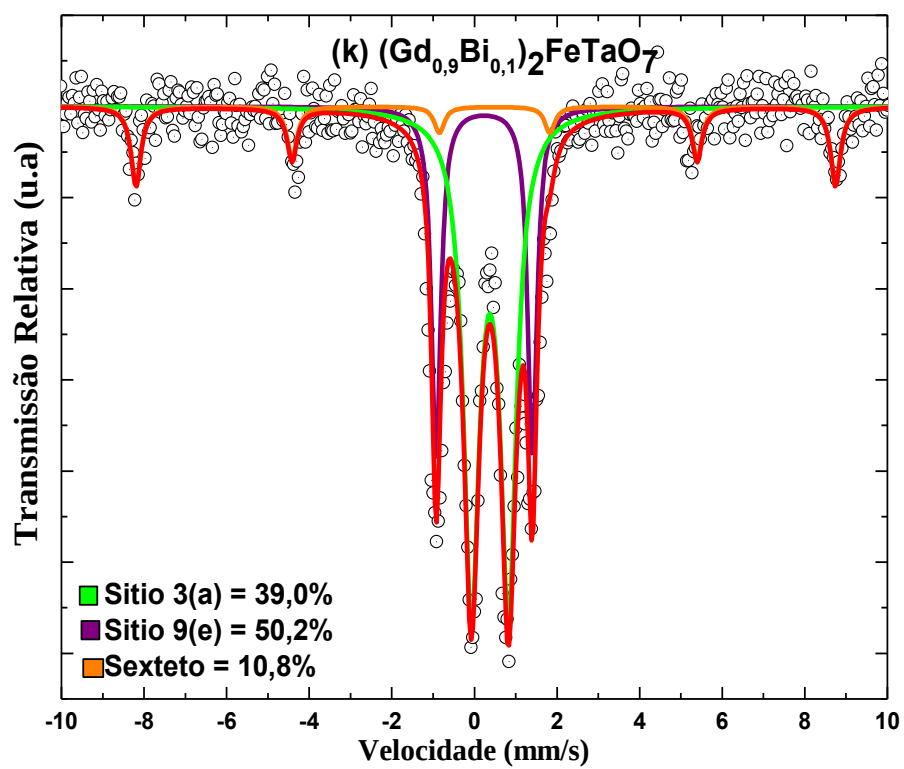
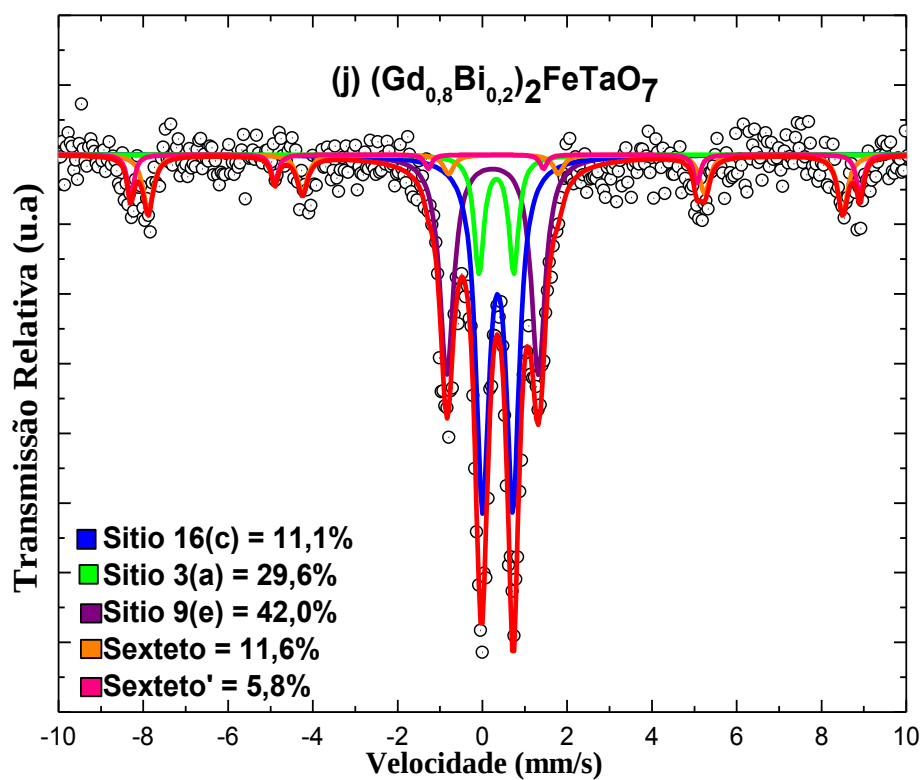
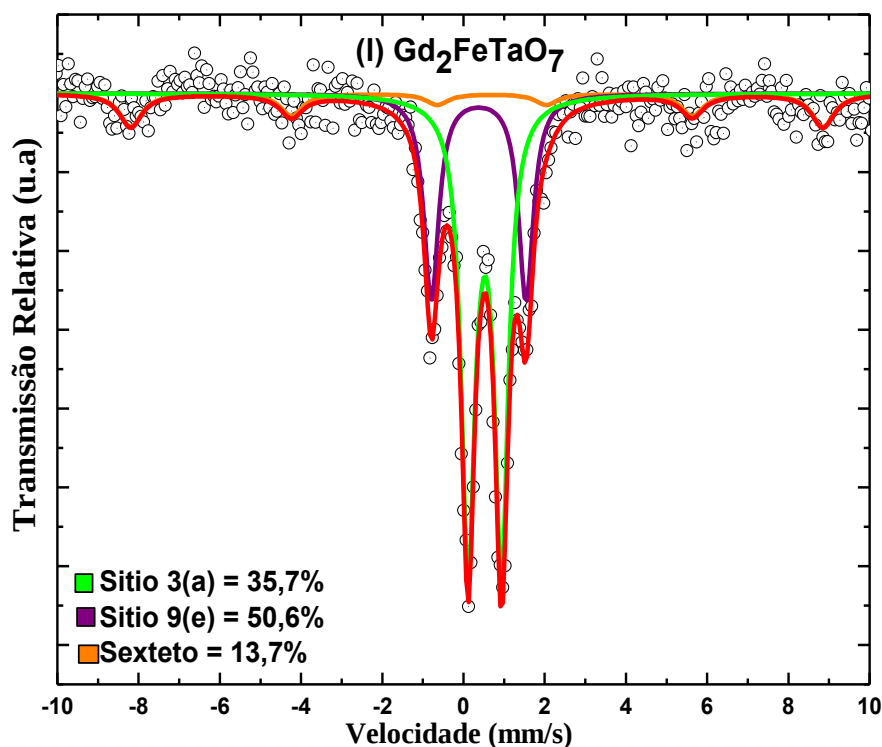


Figura 4.4 – continuação.



Os sítios octaédricos (16c), dodecaédricos (16d) e os sextetos, referente aos pirocloros cúbicos e/ou romboédricos, foram ajustados utilizando dubletos (paramagnéticos) e sextetos (apresentando ordem magnética), usando o método de mínimos quadrados. O deslocamento isomérico (referente ao $\alpha\text{-Fe}$ em temperatura ambiente) de, aproximadamente, $0,25 \text{ mm.s}^{-1}$ e $0,35 \text{ mm.s}^{-1}$ para os pirocloros com estrutura cúbica e romboédrica, são atribuídos aos íons de Fe^{3+} em coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente [7, 8]. No entanto, para a estrutura cúbica, a quantidade de ferro presente no sítio dodecaédrico é devido ao fato de uma quantidade pequena de óxido de bismuto evaporar quando submetido a altas temperaturas por tempos prolongados. Estas quantidades estão em torno de 4-7%. Estes ajustes estão consistentes com os resultados derivados do refinamento Rietveld, onde também foram considerados íons de Fe^{3+} no sítio dodecaédrico.

Tabela 4.3: Parâmetros hiperfinos para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, no ^{57}Fe .

Concentração (x)	Fase (Tipo)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)
0	<i>Fd-3m</i>	0,38	0,54	0,30	-	94,4
		0,29	1,92	0,22	-	5,6
0,1	<i>Fd-3m</i>	0,37	0,59	0,31	-	93,7
		0,27	1,75	0,27	-	6,3
0,2	<i>Fd-3m</i>	0,36	0,69	0,36	-	96,6
		0,25	1,70	0,30	-	4,4
0,3	<i>Fd-3m</i>	0,35	0,70	0,32	-	79,9
		0,23	1,67	0,24	-	4,2
		0,36	-0,19	0,24	51,9	15,9
0,4	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,71	0,35	-	72,3
		0,20	1,65	0,25	-	5,9
		0,31	-0,36	0,32	52,5	21,8
0,5	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,73	0,36	-	94,2
		0,20	1,67	0,25	-	5,8
0,6	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,79	0,36	-	95,7
		0,20	1,63	0,26	-	4,3
0,66	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,80	0,36	-	68,5
	<i>R-3H</i>	0,22	2,10	0,42	-	12,0
		0,36	0,70	0,28	-	19,5
0,7	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,81	0,34	-	38,4
	<i>R-3H</i>	0,22	2,32	0,38	-	18,9
		0,36	0,71	0,37	-	24,1
		0,39	-0,21	0,28	51,3	18,6
0,8	<i>Fd-3m</i>	0,33	0,82	0,28	-	11,1
	<i>R-3H</i>	0,24	2,16	0,40	-	29,6
		0,36	0,72	0,37	-	42,0
		0,40	-0,19	0,29	50,8	11,6
		0,20	0,22	0,20	53,4	5,8
0,9	<i>R-3H</i>	0,23	2,30	0,40	-	39,0
		0,36	0,86	0,38	-	50,2
		0,37	-0,22	0,29	52,5	10,8
1	<i>R-3H</i>	0,23	2,59	0,40	-	35,7
		0,40	1,01	0,42	-	50,6
		0,37	-0,25	0,44	52,1	13,7

Os sistemas monofásicos com estrutura romboédrica, ou seja, para $x = 1,0$ e $x = 0,9$, apresentam dois dubletos paramagnéticos, o qual vai de encontro com a análise de difratometria de Raios X, que apresentam o ferro ocupando dois sítios cristalográficos, nas posições 3a e 9e, respectivamente. De $0,66 \leq x \leq 0,8$, os espectros foram ajustados utilizando três dubletos paramagnéticos discretos. Um deles foi atribuído ao Fe no sítio octaédrico, referente ao pirocloro com estrutura cúbica, enquanto que os outros dois, correspondem ao Fe com coordenadas oito e seis, pertencentes à estrutura romboédrica. Vale ressaltar que os dados referentes as áreas espectrais (ver Tabela 4.3) estão em boa concordância com as áreas relativas derivadas do refinamento Rietveld (ver Tabela 4.1).

Algumas dessas amostras apresentam um sexteto (ou dois sextetos, no caso de $x = 0,8$) que poderiam pertencer à fase do $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (sexteto). Por outro lado, os dados de espectroscopia Mössbauer para essas amostras revelam áreas relativas para a componente magnética que não são consistentes com as quantidades das fases secundárias, como indicado nos respectivos difratogramas. Assim, outra explicação, além da ocorrência de hematita residual, seria que os sextetos poderiam ser atribuídos a um dos sítios cristalográfico do pirocloro. Assim, pode ser que um ou os dois sítios referente ao pirocloro cúbico e/ou romboédrico poderiam apresentar ordenamento magnético parcial em temperatura ambiente para algumas concentrações específicas. Por isso, faz-se necessário uma análise complementar para identificar se esse ordenamento magnético é devido a contaminação ou ao ordenamento magnético do sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

A análise Mössbauer revela que o deslocamento isomérico do sítio octaédrico é linearmente dependente da concentração de gadolínio para $0,0 \leq x < 0,6$ (ver Fig. 4.5), limite no qual o pirocloro com estrutura cúbica permanece monofásico (ver Fig. 4.2). Para $x > 0,5$, o deslocamento isomérico permanece constante (ver Fig. 4.5), ou seja,

começa a aparecer a estrutura romboédrica do pirocloro. A diminuição observada no deslocamento isomérico do sítio octaédrico de, aproximadamente $0,015 \text{ mm.s}^{-1}$, à medida que x aumenta, é devido a um aumento da densidade dos elétrons s no núcleo do ferro. Esse resultado está em concordância com a redução do volume da rede, obtida da análise Rietveld. (ver Fig. 4.2 e Tabela 4.1).

O aumento na densidade dos elétrons s no núcleo do ^{57}Fe pode ser atribuído como sendo devido a uma pressão crescente sobre a rede do ferro, com o aumento da concentração de gadolínio, pois o raio iônico deste, é menor do que o bismuto. Por outro lado, de acordo com Menil [2, 7], uma diminuição do deslocamento isomérico do ferro, está diretamente relacionada com uma eletronegatividade, χ , menor do átomo substituinte. No presente caso, de fato, a eletronegatividade é menor, i.e., $\chi(\text{Gd}^{3+}) < \chi(\text{Bi}^{3+})$ e, assim, explicando a diminuição do deslocamento isomérico com x .

A Figura 4.6 mostra a variação do desdobramento quadrupolar do sítio octaédrico em função da concentração x . O desdobramento quadrupolar aumenta de forma linear com o conteúdo de gadolínio. Esta variação crescente indica que a adição de íons de Gd^{3+} traz uma contração geral da rede (ver Fig. 4.3), a qual resulta em um grande gradiente de campo elétrico e, conseqüentemente, grandes desdobramentos quadrupolares.

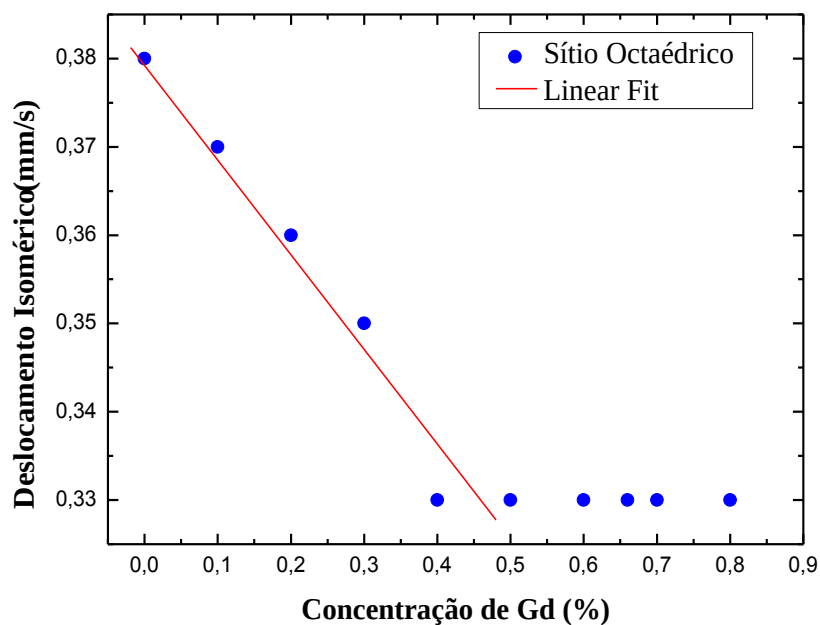


Figura 4.5: Deslocamento isomérico versus concentração de gadolínio para o sítio octaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com estrutura cúbica.

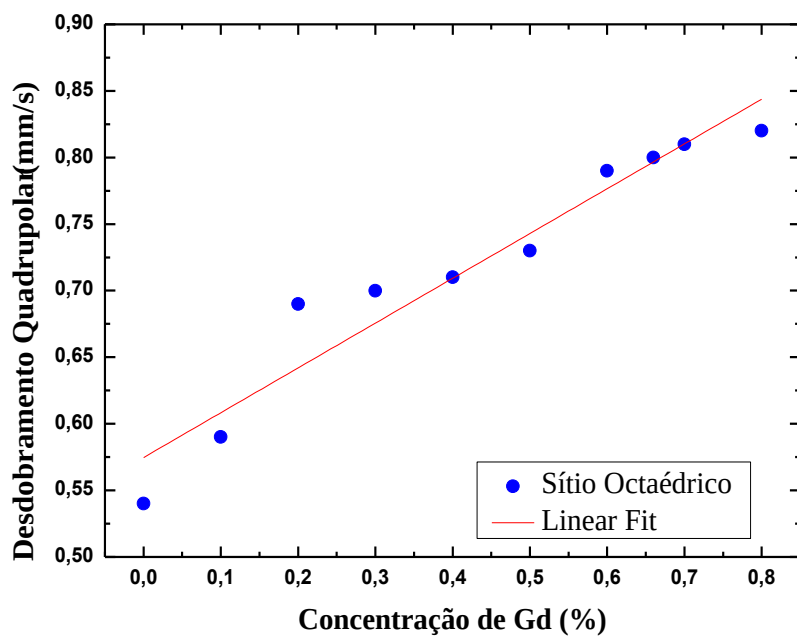


Figura 4.6: Deslocamento quadrupolar versus concentração de gadolínio, para o sítio octaédrico, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

Para a estrutura romboédrica, a análise Mössbauer revela que os deslocamentos isoméricos (ver Fig. 4.7) para as duas componentes espectrais, aumenta levemente com a concentração, x , de gadolínio. No entanto, essa variação linear só é observada para as concentrações de $x = 1,0$ e $x = 0,9$.

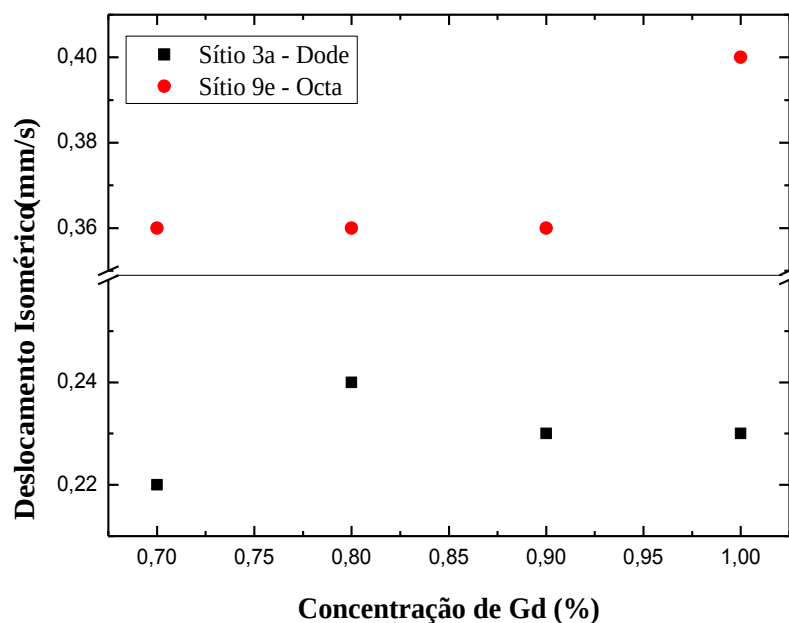


Figura 4.7: Deslocamento isomérico versus concentração de gadolínio, para os sítios 3a e 9e, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

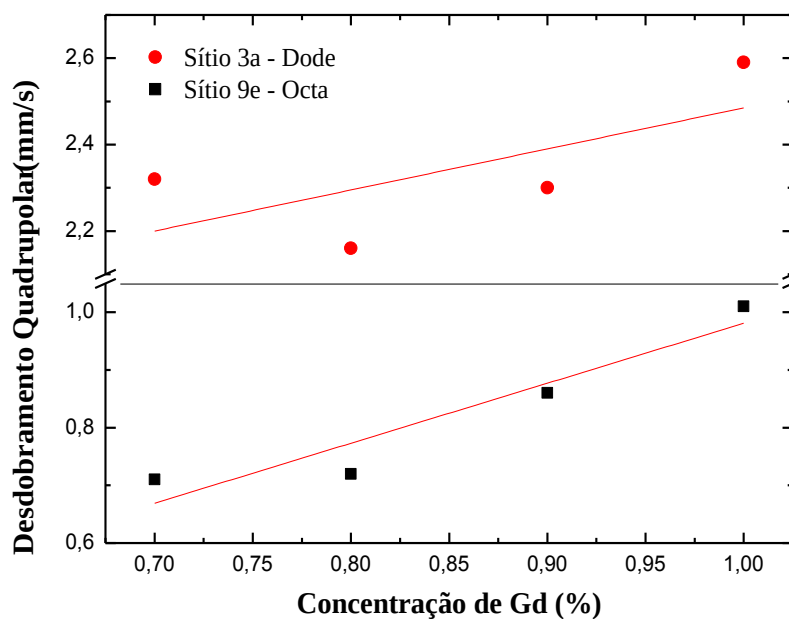


Figura 4.8: Deslocamento quadrupolar versus concentração de gadolínio, para os sítios 3a e 9e, na solução sólida $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

Já a Figura 4.8 mostra os desdobramentos quadrupolares dos dois subespectros. Ambos também apresentam um aparente aumento linear com o conteúdo de gadolínio. No entanto, a inclinação maior do gráfico é observada apenas para as concentrações monofásicas, ou seja, $x = 1,0$ e $x = 0,9$. Para $x < 0,9$, onde as duas fases (cúbica e romboédrica) coexistem, já não há linearidade, e sim uma constância. Vale salientar aqui, que as contribuições magnéticas não foram levadas em consideração para uma análise mais completa.

4.2.2 Espectroscopia Mössbauer ^{155}Gd

As medidas de Mössbauer no ^{155}Gd foram realizadas na temperatura de 8K utilizando um espectrômetro Mössbauer com uma fonte de $^{155}\text{Eu}(\text{SmPd}_3)$ na transição 86.5 KeV. Devido ao longo tempo de medida que as amostras precisam, em torno de duas semanas, foram selecionadas apenas algumas concentrações da série aqui estudada.

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros Mössbauer no ^{155}Gd do sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$. Em todos os ajustes, os espectros obtidos apresentaram sítios magnéticos. Para $x = 0,5$ (Fig. 4.9a), o espectro foi ajustado considerando um único sítio com campo hiperfino, o qual foi atribuído ao gadolínio situado no sítio dodecaédrico (pirocloro cúbico). Para $x = 0,9$ e $1,0$, (Fig. 4.9d e 4.9e) os espectros foram ajustados com dois subespectros do gadolínio, nas posições 3b e 9d (pirocloro romboédrico). Para essas concentrações, as amostras se mostraram monofásicas. Entretanto, as amostras $x = 0,66$ e $x = 0,8$, apresentam as duas fases pirocloro (cúbica e romboédrica). Dessa forma, o espectro foi ajustado com os sítios correspondentes a cada uma dessas fases. Os parâmetros hiperfinos, obtidos do ajuste desses espectros, estão listados na Tabela 4.4.

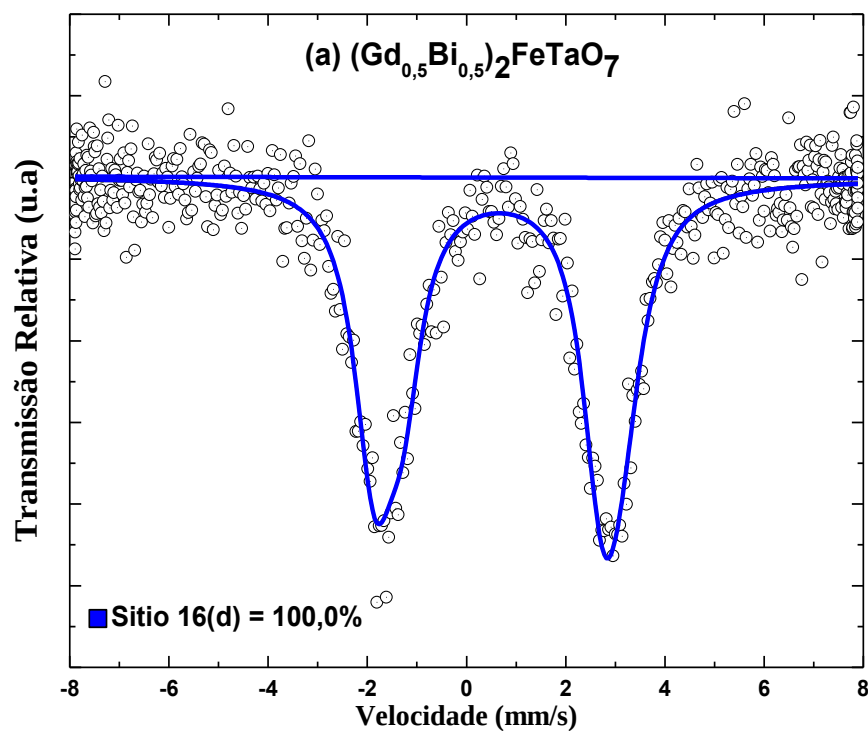


Figura 4.9: Espectros Mössbauer do ^{155}Gd obtidos em 8K, para as amostras com $x = 0,5$

(a), $x = 0,66$ (b), $x = 0,8$ (c), $x = 0,9$ (d), $x = 1,0$ (e).

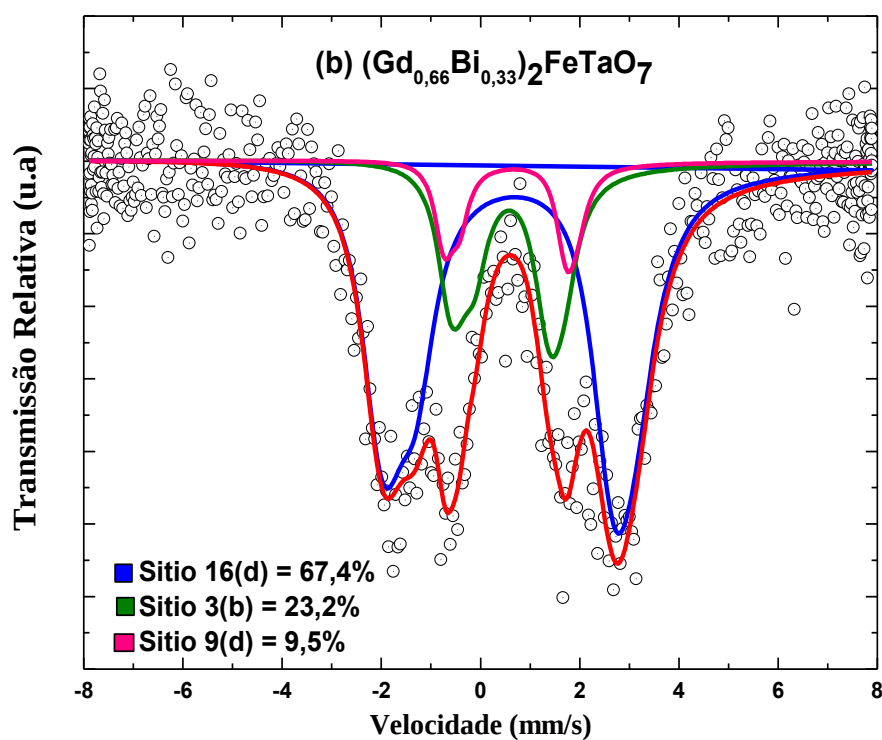


Figura 4.9 – continuação.

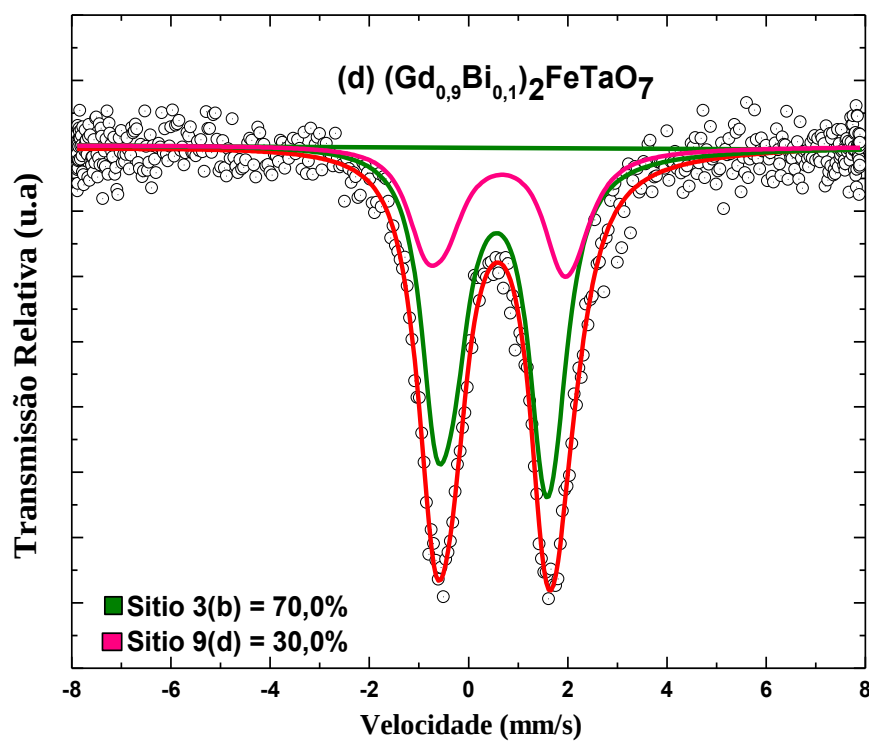
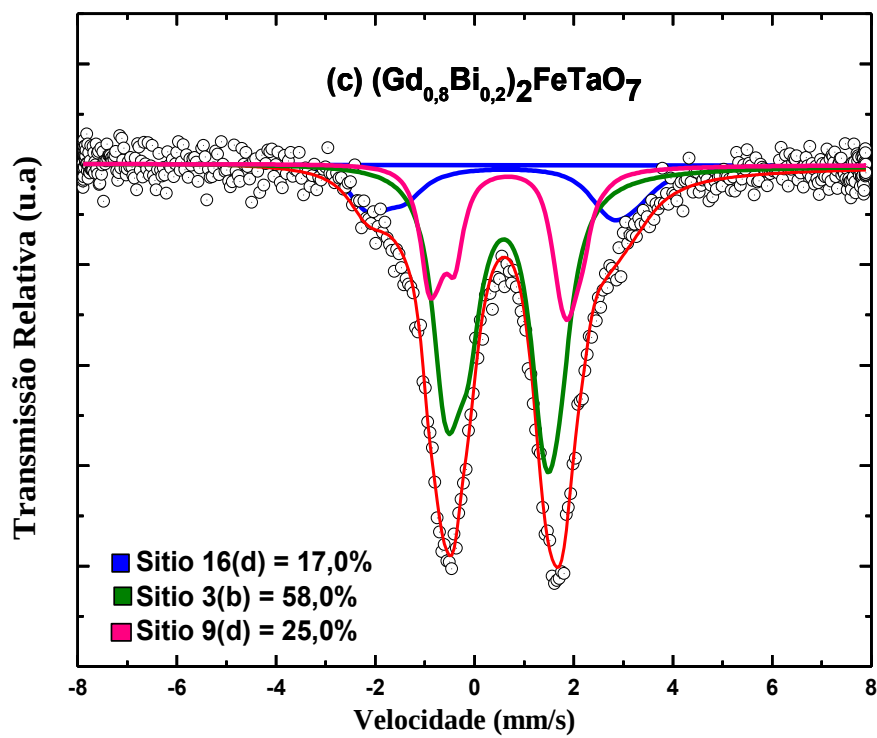
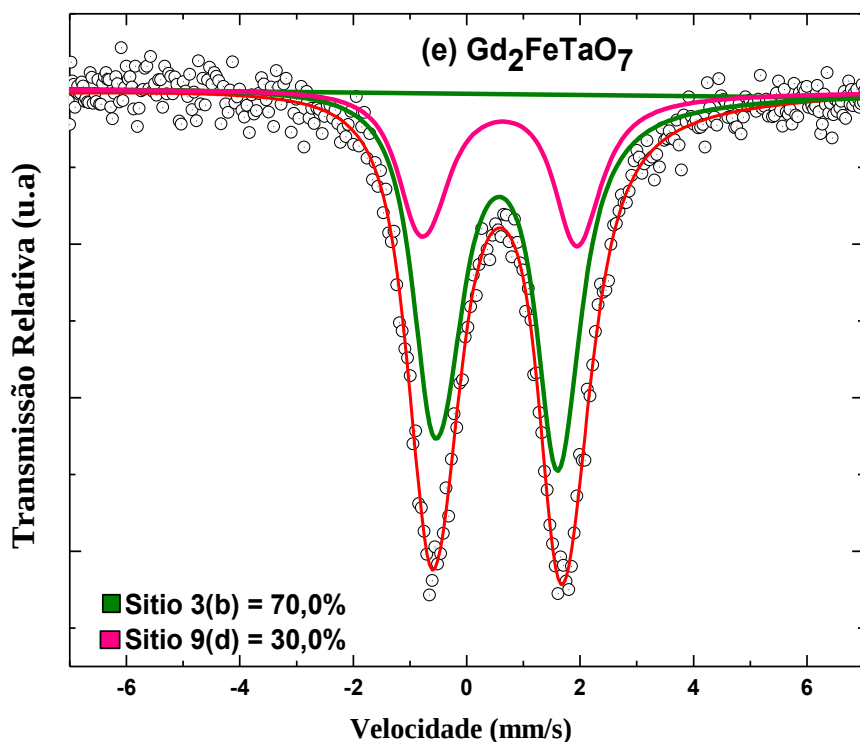


Figura 4.9 – continuação.



Na Figura 4.10 são mostrados o deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar em função da concentração de gadolínio para o sistema cúbico. Podemos observar que o deslocamento isomérico, assim como foi observado para o ^{57}Fe , diminui de forma não linear, a medida que a concentração nominal x aumenta (Fig. 4.10a). O mesmo comportamento também é observado para o gráfico do desdobramento quadrupolar (Fig. 4.10b), no entanto, essa variação é crescente. Este comportamento, pode ser explicado pelo fato do composto $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$, nas concentrações $x = 0,66$ e $x = 0,8$, apresentarem duas estruturas cristalinas do tipo pirocloro, ou seja, a concentração nominal x , não revela a composição real de cada estrutura. Vide resultados do refinamento Rietveld (ver Tabela 4.2), para as concentrações que apresentaram duas fases, onde os fatores de ocupação para cada átomo apresentam valores diferentes do nominal, e mais próximos daquilo que chamamos de real. O deslocamento isomérico

para o Mössbauer no ^{155}Gd , também mostra a mesma diminuição observada para o ^{57}Fe . Deste modo, podemos concluir que as medidas utilizando a fonte do ^{155}Gd , leva ao mesmo resultado observado para o Mössbauer no ^{57}Fe , ou seja, a densidade de elétrons aumenta com a concentração de gadolínio, indo em paralelo com o encolhimento da rede cristalina, derivado do refinamento Rietveld. O mesmo vale para o desdobramento quadrupolar (Figura 4.10b), onde a adição de cátions de gadolínio, leva a um aumento no gradiente de campo elétrico, assim como foi observado pela análise Mössbauer no ^{57}Fe .

Tabela 4.5: Parâmetros hiperfinos para o sistema $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ no ^{155}Gd .

Concentração (x)	Grupo Espacial	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	η	Bhf (T)	Área (%)
0,5	Fd-3m	0,62	4,19	0,90 ^b	0,95 ^b	9,67	100
0,66	Fd-3m	0,54	4,21	0,90 ^b	0,90 ^b	11,4	67,4
	R-3H	0,52	1,99	0,62 ^b	0,0 ^b	8,85	23,2
	R-3H	0,58	2,23	0,42 ^b	0,96 ^b	5,26	9,5
0,8	Fd-3m	0,53	4,47	0,91 ^b	0,90 ^b	12,5	17,0
	R-3H	0,54	2,02	0,62	0,0 ^b	8,39	58,0
	R-3H	0,60	2,40	0,42	0,96 ^b	8,26	25,0
0,9	R-3H	0,53	2,22	0,75	0,0 ^b	6,87	70,0
	R-3H	0,63	2,46	0,87	0,96 ^b	7,56	30,0
1	R-3H	0,53	2,24	0,84 ^b	0,0 ^b	5,86	70,0
	R-3H	0,57	2,50	0,87	0,96	5,19	30,0

^bParâmetros fixos

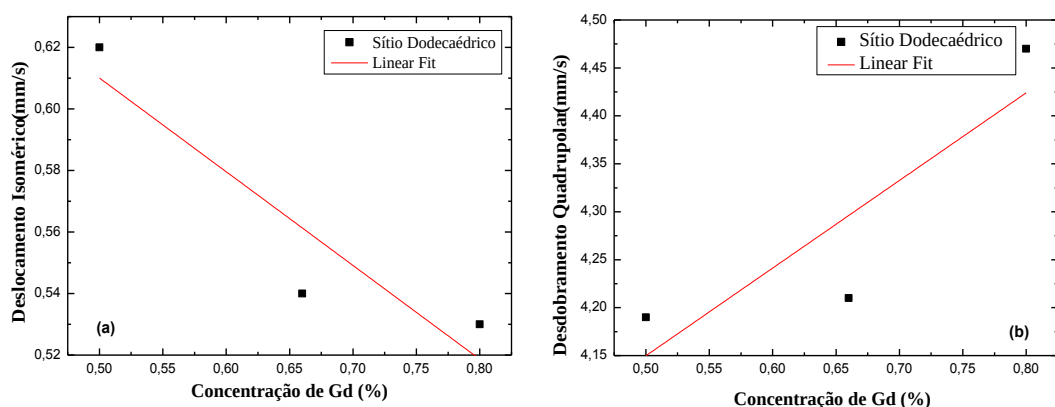


Figura 4.10: Deslocamento isomérico (a) e desdobramento quadrupolar(b) versus concentração de gadolínio, para o sítio dodecaédrico, na solução sólida $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$ do pirocloro cúbico.

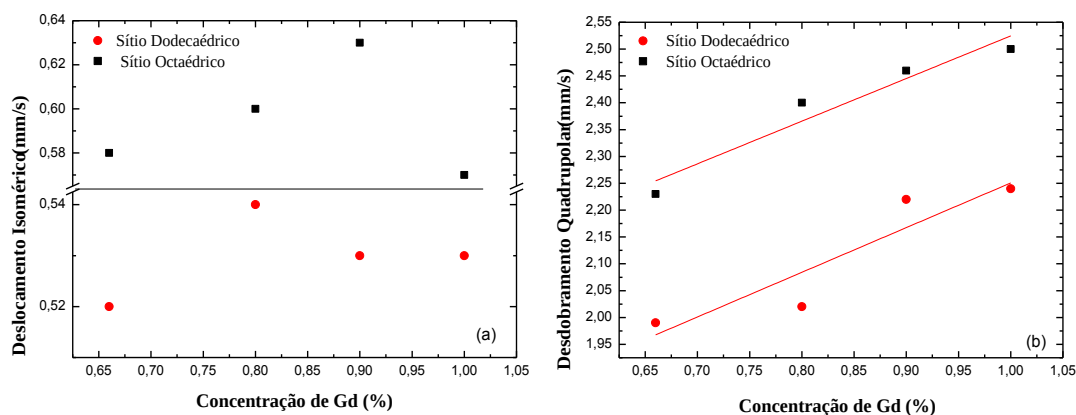


Figura 4.11: Deslocamento isomérico (a) e desdobramento quadrupolar(b) versus concentração de gadolínio, para o sítio dodecaédrico e octaédrico, na solução sólida $(Gd_xBi_{1-x})_2FeTaO_7$ do pirocloro romboédrico.

A Figura 4.11 apresenta a variação do deslocamento isomérico e desdobramento quadrupolar em função de x , para a estrutura romboédrica. Para $x = 1,0$, o deslocamento isomérico de 0,53 mm/s e 0,57 mm/s foram atribuídos aos íons Gd^{3+} nos sítios de coordenação dodecaédrica e octaédrica, respectivamente. Na Fig. 4.11a, existe uma variação decrescente apenas no sítio 3b, onde o sistema permanece monofásico (para $x > 0,8$). Enquanto que no sítio 9d não apresenta variação. Esse resultado é um indicativo de que os íons de Bi^{3+} preferem se situar na posição 3b (coordenação dodecaédrica), ao

invés da posição $9d$. Da análise Rietveld não foi possível obter tal resultado. No entanto, as medidas de espectroscopia Mössbauer são muito mais precisas. Já na Fig. 4.11b, observa-se que o desdobramento quadrupolar cresce aproximadamente linear, indicando que o aumento de íons de Bi^{3+} diminui a distorção nos dois sítios. Esses resultados são consistentes com os resultados do Mössbauer no ^{57}Fe . As áreas espectrais estão em concordância razoáveis com os resultados do refinamento cristalográfico.

Por fim, a espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd revelou um aumento no campo hiperfino a medida que a concentração de gadolínio aumenta nos sistemas de estrutura cúbica. Um aumento semelhante acontece para a estrutura romboédrica, porém, o campo hiperfino só aumenta quando a concentração de gadolínio diminui, ou seja, aumenta a concentração de bismuto. Esse comportamento ambíguo pode ser compreendido quando observamos a figura representativa das redes frustradas triangulares e Kagomé (Fig. 2.4), para a estrutura romboédrica e cúbica, respectivamente. Na rede Kagomé, os íons de bismuto são predominantes, então, com o aumento da concentração de gadolínio, é de se esperar um aumento no campo magnético hiperfino. Na rede triangular, para $x = 1,0$ a quantidade de gadolínio é máxima, no entanto, a interação de troca entre esses átomos é do tipo antiferromagnética, sendo assim, o aumento de átomos de bismuto resulta em um momento magnético diferente de zero e crescente.

REFERÊNCIAS

- [1] S.K. Sahoo 1, K. Agarwal, A.K. Singh, B.G. Polke and K.C. Raha, *International Journal of Engineering, Science and Technology*, 2010, 2, 118.
- [2] Klebson Lucenildo da Silva. *Propriedades Estruturais e Magnéticas de Soluções Sólidas do Tipo $Bi_2(M_xAl_{1-x})_4O_9$ ($M = Fe, Ga$)*. Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, 2011.
- [3] R. Martínez-Coronado, M. Retuerto, M. T. Fernández, J. A. Alonso, *Dalton Trans*, 2012, 41, 8575.
- [4] H. D. Zhou, C. R. Wiebe, A. Harter, N. S Dalal, J. S Gardner, *J.Phys. Condens. Matter*, 2008, 20, 1 – 5.
- [5] C. Kimie Matsuda, F. F. Ivashita, A Paesano, Jr., E. V. Pannunzio Miner, M. C. Blanco, R. E. Carbonio, J. B. Marimon da Cunha, L. Ghivelder, *Phys. Rev. B*, 2010, 81, 014417.
- [6] J. Gurgul, M. Rams, Ż. Świątkowska, R. Kmiec, K. Tomala, . *Review. B*, 2007, 75, 064426.
- [7] Célia Kimie Matsuda. *Síntese e caracterização estrutural e magnética de pirocloros de ferro. Tese de Doutorado*. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, 2008.

[8] Graciele Berndt. Análise estrutural e magnética de pirocloros $A_2(BFe)O_7$ ($B = Sb, Ta$). Tese de Doutorado. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. Maringá, 2012.

5. CONCLUSÕES

1 – Pirocloros do tipo $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$ com $0,0 \leq x \leq 1,0$, foram sintetizados por moagem de alta energia e tratamento térmico a 1100°C ; para alguns valores de x , uma fase secundária, possivelmente hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), foi identificada nas amostras preparadas.

2 – Os pirocloros sintetizados apresentam estrutura cristalina cúbica ($Fd\text{-}3m$) para $x \leq 0,6$ e romboédrica ($R\text{-}3$) para $x > 0,8$; no intervalo $0,66 \leq x \leq 0,8$ ambas as fases, cúbica e romboédrica, coexistem.

3 – O parâmetro de rede a da fase cúbica diminui linearmente com a concentração de gadolínio até $x < 0,6$; na região $0,66 \leq x \leq 0,8$ o parâmetro de rede permanece aproximadamente constante.

4 – Uma pequena fração dos íons de ferro ocupa o sítio $16d$ da fase cúbica.

5 – O parâmetro de rede a da fase romboédrica decresce linearmente com a concentração de gadolínio em todo o intervalo de ocorrência da fase, enquanto o parâmetro c mostra-se constante na região bifásica, para depois diminuir significativamente, também de forma linear.

6 – Os íons de ferro não se distribuem estatisticamente na estrutura romboédrica, mas têm preferência pelo sítio $3a$, enquanto os íons de gadolínio preferem o sítio $3b$.

7 – A distorção da simetria cúbica do sítio $16c$ do pirocloro cúbico aumenta com a concentração de gadolínio, como também o faz para os sítios $3a$ e $9e$ do pirocloro romboédrico.

8 – Os pirocloros sintetizados são paramagnéticos em TA, para as duas estruturas cristalizadas; componentes magnéticas reveladas por espectroscopia Mössbauer indicam a possibilidade de quebra da frustração magnética da rede do ferro nos pirocloros.

9 – Em 8 K a rede do gadolínio apresenta ordem magnética incipiente, para ambas as estruturas cristalizadas.

10 - O campo magnético hiperfino no ^{155}Gd aumenta com a concentração de gadolínio para a fase cúbica, mas diminui para a fase romboédrica, nos dois respectivos sítios.

APÊNDICE A

Nesta seção temos as tabelas obtidas do refinamento Rietveld que não foram adicionadas na parte de resultados e discussões dos pirocloros $(\text{Gd}_x\text{Bi}_{1-x})_2\text{FeTaO}_7$.

Tabela A1: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,1}\text{Bi}_{0,9})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,4856(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,395
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,605
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4237(8)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Tabela A2: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,2}\text{Bi}_{0,8})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,4610(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,589
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,411
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4368(8)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Tabela A3: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,3}\text{Bi}_{0,7})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,4314(4)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,684
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,316
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4175(7)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Tabela A4: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,4}\text{Bi}_{0,6})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,4061(4)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,884
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,116
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4226(7)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Tabela A5: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,6}\text{Bi}_{0,4})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,6}\text{Bi}_{0,4})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,3808(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,006
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,994
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4130(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000

Tabela A6: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,66}\text{Bi}_{0,33})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,66}\text{Bi}_{0,33})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a, Å	10,3771(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,333
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,667
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4215(6)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000
Sistema Cristalino	Romboédrico			
Grupo Espacial	R-3H (148)			
a, Å	7,5461(3)			
c, Å	17, 2027(8)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,300
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,200
Gd	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	1,228
Bi	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,272
Fe	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Ta	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Fe	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
Ta	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
O(2)	0,3491(0)	0,1993(0)	0,7888(0)	3,000
O(2)	0,6831(0)	0,7741(0)	0,9907(0)	3,000
O(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,8882(0)	1,000

Tabela A7: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3})_2\text{FeTaO}_7$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,7}\text{Bi}_{0,3})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a, Å	10,3800(2)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,325
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,675
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4008(5)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000
Romboédrico				
Sistema Cristalino	Romboédrico			
Grupo Espacial	R-3H (148)			
a, Å	7,5445(2)			
c, Å	17,2032(6)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,294
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,206
Gd	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	1,218
Bi	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,282
Fe	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Ta	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Fe	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
Ta	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
O(2)	0,3491(0)	0,1993(0)	0,7888(0)	3,000
O(2)	0,6831(0)	0,7741(0)	0,9907(0)	3,000
O(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,8882(0)	1,000

Tabela A8: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{FeTaO}_7$

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,8}\text{Bi}_{0,2})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Cúbico			
Grupo Espacial	F d -3 m (227)			
a , Å	10,3647			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	1,389
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,611
Fe	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
Ta	0,5000(0)	0,5000(0)	0,5000(0)	1,000
O(1)	0,1250(0)	0,1250(0)	0,1250(0)	1,000
O(2)	0,4008(43)	0,1250(0)	0,1250(0)	6,000
Sistema Cristalino				
Romboédrico				
Grupo Espacial	R-3H (148)			
a , Å	7,5411(3)			
c , Å	17,1894(7)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,457
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,043
Gd	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	1,314
Bi	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,186
Fe	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Ta	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Fe	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
Ta	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
O(2)	0,3491(0)	0,1993(0)	0,7888(0)	3,000
O(2)	0,6831(0)	0,7741(0)	0,9907(0)	3,000
O(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,8882(0)	1,000

Tabela A9: Parâmetro da estrutura cristalina do $(\text{Gd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1})_2\text{FeTaO}_7$

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$(\text{Gd}_{0,9}\text{Bi}_{0,1})_2\text{FeTaO}_7$			
Sistema Cristalino	Romboédrico			
Grupo Espacial	R-3H (148)			
a , Å	7,5349(3)			
c , Å	17,1374(7)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Gd	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,508
Bi	0,0000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,000
Gd	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	1,292
Bi	0,5000(0)	0,0000(0)	0,5000(0)	0,208
Fe	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Ta	0,0000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,250
Fe	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
Ta	0,5000(0)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,750
O(2)	0,3491(0)	0,1993(0)	0,7888(0)	3,000
O(2)	0,6831(0)	0,7741(0)	0,9907(0)	3,000
O(2)	0,0000(0)	0,0000(0)	0,8882(0)	1,000

A Tabela A.10 mostra as distâncias Interatômicas depois do refinamento Rietveld.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Átomo 1	Átomo 2	(d) – Å	Átomo 1	Átomo 2	(d) – Å
0	<i>Fd-3m</i>	Bi	2x O ₁	2,2764	Fe/Ta	6x O ₂	1,9697
			6x O ₂	2,7133			
0,1	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2702	Fe/Ta	6x O ₂	2,0189
			6x O ₂	2,5987			
0,2	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2649	Fe/Ta	6x O ₂	1,9639
			6x O ₂	2,6904			
0,3	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2585	Fe/Ta	6x O ₂	2,0350
			6x O ₂	2,5403			
0,4	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2530	Fe/Ta	6x O ₂	2,0082
			6x O ₂	2,5710			
0,5	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2493	Fe/Ta	6x O ₂	2,0142
			6x O ₂	2,5509			
0,6	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2475	Fe/Ta	6x O ₂	2,0453
			6x O ₂	2,4961			
0,66	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2466	Fe/Ta	6x O ₂	2,0236
			6x O ₂	2,5283			
	<i>R-3H</i>	Bi ₁ /Gd ₁	6x O ₂	2,3071	Fe ₁ /Ta ₁	2x O ₂	3,3162
		Bi ₂ /Gd ₂	2x O ₂	2,2168		6x O ₂	2,2624
			2x O ₂	2,2242	Fe ₂ /Ta ₂	2x O ₂	1,6667
			2x O ₂	2,4513		2x O ₂	2,0667
			2x O ₂	2,6381		2x O ₂	2,8558
0,7	<i>Fd-3m</i>	Bi/Gd	2x O ₁	2,2474	Fe/Ta	6x O ₂	2,0099
			6x O ₂	2,5531			
	<i>R-3H</i>	Bi ₁ /Gd ₁	6x O ₂	2,2166	Fe ₁ /Ta ₁	2x O ₂	1,7204
		Bi ₂ /Gd ₂	2x O ₂	2,0148		6x O ₂	1,7613
			2x O ₂	2,4615	Fe ₂ /Ta ₂	2x O ₂	2,1866
			2x O ₂	2,6006		2x O ₂	2,2907
			2x O ₂	2,7667		2x O ₂	2,7255
0,9	<i>R-3H</i>	Bi ₁ /Gd ₁	6x O ₂	2,2161	Fe ₁ /Ta ₁	2x O ₂	1,9158
		Bi ₂ /Gd ₂	2x O ₂	2,2097		6x O ₂	2,1353
			2x O ₂	2,3697	Fe ₂ /Ta ₂	2x O ₂	1,8290
			2x O ₂	2,5073		2x O ₂	2,1032
			2x O ₂	2,7458		2x O ₂	2,6789
1,0	<i>R-3H</i>	Gd ₁	6x O ₂	2,3388	Fe ₁ /Ta ₁	2x O ₂	1,6085
		Gd ₂	2x O ₂	2,1031		6x O ₂	1,9429
			2x O ₂	2,2886	Fe ₂ /Ta ₂	2x O ₂	1,9452
			2x O ₂	2,5027		2x O ₂	2,3088
			2x O ₂	2,6900		2x O ₂	2,8519