UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Curso Associado de Doutorado em Física

UEM/UEL

CELIA KIMIE MATSUDA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE PIROCLOROS DE FERRO

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDREA PAESANO JÚNIOR

Maringá – Novembro - 2008

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

Curso Associado de Doutorado em Física

UEM/UEL

CELIA KIMIE MATSUDA

Tese apresentada

ao Curso Associado de Doutorado em Física UEM/UEL

Para a obtenção do Título de Doutor em Física.

ORIENTADOR: PROF. DR. ANDREA PAESANO JÚNIOR

Maringá – Novembro - 2008

Dedicatória

Dedico este trabalho ao meu marido José Augusto Mormelo, pelo amor e incentivo nas horas mais difíceis ao qual agora compartilhamos. Aos meus pais Kioto e Toshie Inagaki Matsuda, à minha irmã Celi, ao meu cunhado Geraldo e às minhas sobrinhas Daniele, Larissa, Camila e à minha tia Missaka, pelo incentivo e compreensão a mim concedidos.

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pela dedicação, confiança e incentivo durante todos esses anos de orientação, pois sem a qual não seria possível o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. João Batista Marimon da Cunha, pelo apoio, confiança, desenvolvimento experimental e pelas valiosas discussões durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Bachir Hallouche, pela colaboração no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Ao Prof. Luis Ghivelder, pela colaboração no desenvolvimento experimental deste trabalho.

Aos professores do DFI/UEM, Dr. José Noboru Maki, Dr. José Carlos de Souza e sua esposa Maria Luiza pelo grande apoio a mim concedido.

À CAPES, pelo suporte financeiro deste trabalho.

Aos meus amigos: Reginaldo Barco e sua esposa Cláudia, Prof. Dr. Jurandir H. Rholing e Joceane, Valdecir, Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica (UNICENTRO),à minha amiga Marly Fugi, Élderi e Volmir (in memorian)..

Aos colegas do Grupo de Materiais Especiais do DFI/UEM: Flávio, Paulo, Rosemeire, Graciele e Shalimar.

Aos funcionários do DFI/UEM: Jurandir, Márcio, Marcos, Serginho e em especial à Akiko.

Agradecimentos especiais ao meu marido José Augusto Mormelo, que me deu força e apoio nas horas mais difíceis.

Agradecimentos aos meus pais e familiares.

A todos o meu sincero reconhecimento pelos seus esforços.

A todos que me ajudaram diretamente ou indiretamente e que estou esquecendo de mencionar neste momento.

ABSTRACT

In the present investigation, iron containing pyrochlores of the type $A_2Fe_nB_mO_7$ (A = Y, Gd, Eu and Dy; B = Sb , Ta and Nb, with n = m =1, or B = W, with n = 4/3 and m = 2/3) were synthesized - for the first time, for some of the above combinations - by solid state reaction. The compounds were structurally and magnetically characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and magnetization techniques. The aim was to determine the influence of the introduction of iron atoms into the (originally) ternary lattice of these compounds, known for presenting geometric magnetic frustration. The X-ray diffractograms were analyzed by the Rietveld method, identifying the structures originated by the iron introduction, as well as determining fundamental data such as lattice parameter, cationic site position and their respective population. It was shown that when B = Sb, the pyrochlores retains its conventional cubic (Fd3m) structure, but when B = Ta, Nb and W, the pyrochlores becomes rhombohedral (R-3). The Mössbauer spectroscopy showed that in the first case (i.e., for cubic pyrochlores), the iron atoms occupy only one site, whereas for rhombohedral pyrochlores they occupy two sites. A magnetic hyperfine field was observed at 5 K for cubic and rhombohedral pyrochlores. The magnetization measurements revealed a complex magnetic behavior for these compounds. However, in spite of the Mössbauer evidences for some magnetic orientation of the iron atoms, long order magnetic transitions were not observed down to 2 K.

RESUMO

Na presente investigação, pirocloros contendo ferro, do tipo $A_2Fe_nB_mO_7$ (A = Y, Gd, Eu e Dy; B = Sb , Ta e Nb, com n = m =1, ou B = W, com n = 4/3 e m = 2/3) foram sintetizados – pioneiramente, para algumas das combinações acima - por reação de estado sólido. Os compostos preparados foram estruturalmente e magneticamente caracterizados por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e técnicas de magnetização. O objetivo foi determinar a influência da introdução de átomos de ferro na rede originalmente ternária destes compostos, conhecidos por apresentar frustração magnética geométrica. Os difratogramas de raios X foram analisados pelo método de Rietveld, identificando as estruturas originadas pela introdução do ferro e, também, determinando propriedades cristalográficas fundamentais tais como parâmetro de rede, posição e população dos cátions. Verificou-se que quando B = Sb, os pirocloros permanecem com a estrutura cúbica (Fd3m), mas quando B = Ta, Nb ou W, tornam-se romboédricos (R-3). A espectroscopia Mössbauer revelou que no primeiro caso (i.e., para pirocloros cúbicos) os átomos de ferro ocupam apenas um sítio, enquanto que para pirocloros romboédricos ocupam dois sítios. Um campo magnético hiperfino foi observado a 5 K para pirocloros cúbico e romboédrico. As medidas de magnetização revelaram um comportamento magnético complexo para estes compostos. No entanto, apesar das evidências fornecidas pela espectroscopia Mössbauer, de uma orientação parcial dos átomos de ferro próximo a 5 K, transições magnéticas de longo alcance não foram observadas até 2 K,

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Parâmetros de rede e hiperfinos de pirocloros A_2FeSbO_7 medidos à temperatura ambiente [10].....pág. **20**

Tabela 2.2 - Parâmetros hiperfinos dos compostos pirocloros Bi_2NbFe (Fe-1.0) e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ (Fe-1.33), medidos em temperatura ambiente [13].....pág. **28**

Tabela 2.3 - Parâmetros hiperfinos dos compostos pirocloros Bi_2NbFe (Fe-1.0) e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ (Fe-1.33), medidos em 4,2 K [13].....pág. **29**

Tabela 2.4 - Parâmetros hiperfinos da amostra de Dy_2FeSbO_7 [11].....pág. **36**

Tabela 2.5 - Parâmetros hiperfinos da amostra de $Dy_2Sn_2O_7$ [11].....pág. **37**

Tabela 2.6 - Dados Cristalográficos e resultados do refinamento Rietveld para Ln_2FeMoO_7 [14].....pág. **39**

Tabela 2.7 - Parâmetros estruturais refinados para Ln_2FeMoO_7 (Ln = Dy e Ho) [14].....pág. **40**

Tabela 2.8 - Parâmetros hiperfinos do pirocloro $Ce_2Sn_2O_7$ medidos a 293 K e 78 K [29].....pág. **46**

Tabela 2.9 - Dados da difratometria de raios X para os pirocloros $La_2Bi_2O_7$ e $La_2Pb_{1.5}Bi_{0.5}O_7$ [39].....pág. **56**

Tabela 4.1 - Parâmetros de rede e microestruturais refinados para as amostras $TR_2Ti_2O_7$.....pág. **77**

Tabela 4.2 - Parâmetros de rede e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / Sb.....pág. **82**

Tabela 4.3 - Parâmetros hiperfinos para os pirocloros TR_2FeSbO_7.....pág. **87**

Tabela 4.4 - Parâmetros de rede e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / Ta e TR / Nb.....pág. **97**

Tabela 4.5 - Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para os pirocloros TR_2FeTaO_7 e TR_2FeNbO_7.....pág. **105**

Tabela 4.6 - Parâmetros cristalográficos e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / W.....pág. **116**

Tabela 4.7 - Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para as amostras TR / W.....pág. **119**

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Estruturas Frustradas: o triângulo eqüilátero (a), o tetraedro (b) [6].....pág. **08**

Figura 2.2 - Redes geometricamente frustradas: triangular (a); Kagome (b); cúbica de face centrada (c); pirocloro (d) [6].....pág. **09**

Figura 2.3 - Rede pirocloro como um empilhamento das camadas Kagome: Direção de empilhamento (Topo). Vista ao longo da direção de empilhamento [1, 1, 1] da célula cúbica pirocloro (abaixo) [5].....pág. **09**

Figura 2.4 - A estrutura cristalina do anhydrous alums, $A^{+}B^{3+}Fe(SO_4)_2$. As esferas pretas são os íons A^{+}, o tetraedro SO_4^{2-} estão em branco e o octaedro BO_6 estão em cinza; (esquerda) - vista normal ao eixo c, (direita) – vista paralela ao eixo c [5].....pág. **10**

Figura 2.5 - A estrutura trirutilo AB_2O_6 (a) e o caminho da interação de troca no plano AB (b) [5].....pág. **11**

Figura 2.6 - A estrutura jarosita, $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$: camada BO_6 (Topo); visão perpendicular ao eixo c; os íons A^{+} são as esferas pretas, o tetraedro SO_4^{-2} estão em branco e os octaedros BO_6 em cinza (abaixo) [5].....pág. **13**

Figura 2.7 - A estrutura do pirocloro ($A_2B_2O_7$).....pág. **13**

Figura 2.8 - Estruturas representadas isoladamente (i. e., sem a presença dos oxigênios), formadas pelo cátion (a) A e pelo cátion B (b) .....pág. **14**

Figura 2.9 - As redes tetraédricas na estrutura Fd3m do pirocloro, representadas isoladamente para ambos os sítios: 16c (a) e 16d (b) e combinadas (c) [5].....pág. **14**

Figura 2.10 - Uma camada do octaedro de composição BO_3, normal à direção [1 1 1] na estrutura pirocloro $A_2B_2O_7$ [5].....pág. **15**

Figura 2.11 - Diagrama do campo de estabilidade para os pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Dados de raios iônicos de Shannon [1, 23].....pág. **17**

Figura 2.12 - Diagrama de campo de estabilidade para pirocloros $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ [1]....pág. **18**

Figura 2.13 - A sub-rede magnética do SCGO [O (esferas brancas) e Sr (esferas pretas)], mostrando a característica das camadas do pirocloro [5].....pág. **19**

Figura 2.14 - A sub-rede do gadolínio no $Gd_3Ga_5O_{12}$ [5].....pág. **19**

Figura 2.15 - Desdobramento quadrupolar e parâmetro de rede dos pirocloros A_2FeSbO_7, em função de r(A^{3+}) (Templeton-Dauben) [10].....pág. **21**

Figura 2.16 - Espectro Mössbauer do Y_2FeSbO_7 medido à temperatura ambiente [10].....pág.**22**

Figura 2.17 - Parâmetros de rede do $A_2Sn_2O_7$ e A_2O_3, em função do raio r(A^{3+}) Ahrens e Goldschmidt [24].....pág. **23**

Figura 2.18 - Parâmetros de rede do $A_2Sn_2O_7$ e do A_2O_3, em função do raio r(A^{3+}) (Templeton-Dauben) [24].....pág. **24**

Figura 2.19 - Parâmetros de rede $A_2Sn_2O_7$, em função do número atômico de A [24].....pág. **25**

Figura 2.20 - Espectros Mössbauer para composto $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}\ O_7$ [13].....pág. **26**

Figura 2.21 - Espectros Mössbauer para o composto Bi_2NbFe [13] pág.**27**

Figura 2.22 - Espectros Mössbauer para o composto $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}\ O_7$ [13].....pág.**28**

Figura 2.23 - Espectros Mössbauer de $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}\ O_7$, Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$, medidos em temperatura ambiente [13].....pág. **29**

Figura 2.24 - Susceptibilidade *versus* temperatura (B = 0,1 T) para as amostras Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}$ [13].....pág. **30**

Figura 2.25 - Inverso da susceptibilidade *versus* temperatura (B = 5 T) para as amostras Bi_2NbFeO_7, $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ [13].....pág. **31**

Figura 2.26 - Espectros Mössbauer para o composto $Yb_2Ti_2O_7$, medidos em diferentes temperaturas [25].....pág. **32**

Figura 2.27 - Espectros Mössbauer para o $Gd_2Sn_2O_7$ (a) e o $Gd_2Ti_2O_7$ (b), medidos em diferentes temperaturas [25].....pág. **33**

Figura 2.28 - Magnetização *versus* campo aplicado para as amostras $Gd_2Sn_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [26].....pág. **34**

Figura 2.29 - Espectros Mössbauer (^{57}Fe) do Dy_2FeSbO_7: 78K (a), 48K (b), 43.8K (c), 39.7K (d) , 36.9K (e) e 10.2K (f) [11].....pág. **35**

Figura 2.30 - Espectros Mössbauer (^{119}Sn) do $Dy_2Sn_2O_7$: 70K (a), 52.5K (b), 35K (c) e 10.2 K (d) [11].....pág. **36**

Figura 2.31 - Espectros Mössbauer (^{151}Eu) dos compostos: $Eu_2Ti_2O_7$ (a), $Eu_2Ru_2O_7$ (b), $Eu_2Pb_2O_7$ (c) e $Eu_2Ti_2O_7$ (d) [27].....pág. **38**

Figura 2.32 - Refinamento Rietveld para o composto Dy_2FeMoO_7, com simetria R-3 [14].....pág. **40**

Figura 2.33 - Difratograma refinado para o composto $CaNbFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$ [17].....pág. **41**

Figura 2.34 - Espectro Mössbauer para o composto $CaNbFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$ [17].....pág. **42**

Figura 2.35 - Espectro Mössbauer (^{151}Eu) do $LaEuZr_2O_7$, medido à temperatura ambiente [16].....pág. **43**

Figura 2.36 - Difratogramas de raios X da mistura $2TiO_2$: Gd_2O_3 original (i. e., não moída) (a) e como-moída por diferentes períodos (b) [28].

CG = Gd_2O_3 cúbico; MG = Gd_2O_3 monoclínico; A = anatásio e GT = $Gd_2Ti_2O_7$.....pág. **44**

Figura 2.37 - Difratograma de raios X para o $Y_2Ti_2O_7$ obtido por 19 h de moagem (a). Difratograma de raios X para o $Y_2Ti_2O_7$ com 19 h de moagem, tratada termicamente a 1200ºC por 12 horas (b) [28].....pág. **45**

Figura 2.38 - Espectro Mössbauer (^{119}Sn) do $Ce_2Sn_2O_7$, obtida a 78 K [29]..... pág. **46**

Figura 2.39 - Difratograma de raios X do composto $Ce_2Sn_2O_7$ [29]..... pág. **47**

Figura 2.40 - Medidas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas em diferentes pressões para o $Gd_2Mo_2O_7$ [30].....pág. **48**

Figura 2.41 - Difratometria de raios X de $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$, obtidos em diferentes temperaturas [31].....pág. **49**

Figura 2.42 - Difratometria de raios X de $La_{1.95}Ca_{0.05}Ce_2O_{7-\delta}$, obtidos em diferentes temperaturas [31].....pág. **49**

Figura 2.43 - Difratogramas de raios X da mistura de $2TiO_2$:Dy_2O_3 original (i. e., não-moída) (a) e como-moída por diferentes períodos (b); [32].

CD = Dy_2O_3 cúbico; MD = Dy_2O_3 monoclínico; A = anatásio e DT = $Dy_2Ti_2O_7$..... pág. **50**

Figura 2.44 - Difratogramas de raios X para os pirocloros $Gd_2Zr_{2-x}Ce_xO_7$ (x= 0, 0.1, 1, 1.9 e 2) [33].....ág. **51**

Figura 2.45 - Difratogramas de raios X das amostras (tratadas termicamente) preparadas com (a) e sem (b) surfactante [34].....pág. **52**

Figura 2.46 - Difração de nêutrons para o $Er_2Ru_2O_7$: medida a 300 K (a) e a 3 K (b) [35].....pág. **53**

Figura 2.47 - Difratogramas de raios X para os pirocloros $Ln_2B_2O_7$: Ln = Sm (a), Eu (b) Gd (c) e Tb (d) [36].....pág. **54**

Figura 2.48 - Difratograma de raios X para a amostra Bi_2FeNbO_7 [37]..... pág. **55**

Figura 2.49 - Difratogramas de raios X para o composto Bi_2InNbO_7, sinterizadas em diferentes temperaturas [38]. As flechas indicam a presença de fases espúrias..... pág. **56**

Figura 2.50 - Difratometria de raios X para os compostos: $La_2Pb_2O_7$ (a), La_2PbSnO_7 (b), $La_2Pb_{1.5}Bi_{0.5}O_7$ (c) e $La_2Bi_2O_7$ (d) [39]. .....pág. **57**

Figura 2.51 - Difratometria de raios X para o $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ [40].....pág. **58**

Figura 2.52 - Parâmetros de rede para o $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ [40].....pág.**58**

Figura 2.53 - Inverso da susceptibilidade *versus* temperatura (B = 0,01 T) para a amostra $Gd_2Ti_2O_7$ [41].....pág. **59**

Figura 3.1 - Moinho do tipo planetário da marca Fritsch – modelo Pulverisette 6, juntamente com o vaso de moagem.....pág. **61**

Figura 3.2 - Forno resistivo utilizado para os tratamentos térmicos.....pág. **63**

Figura 3.3 - Representação esquemática de um sistema PPMS.....pág. **64**

Figura 3.4 - Representação esquemática de um espectômetro Mössbauer.....pág. **65**

Figura 3.5 - Esquema de desintegração do ^{57}Co.....pág. **66**

Figura 3.6 - Criostato utilizado nas medidas em baixas temperaturas.....pág. **67**

Figura 4.1 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras ternárias $Gd_2Ti_2O_7$ (a), $Eu_2Ti_2O_7$ (b), $Dy_2Ti_2O_7$ (c) e $Y_2Ti_2O_7$ (d).....pág. **73**

Figura 4.2 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Sb (a), Eu / Sb (b), Dy / Sb (c) e Y / Sb (d).....pág. **78**

Figura 4.3 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para as amostras Gd / Sb (a), Eu / Sb (b), Dy / Sb (c) e Y / Sb (d).....pág. **84**

Figura 4.4 - Espectro Mössbauer do pirocloro Gd_2FeSbO_7, medido a 5 K.....pág. **87**

Figura 4.5 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta (c) e Y / Ta (d).....pág.**89**

Figura 4.6 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Nb (a), Eu / Nb (b), Dy / Nb (c) e Y / Nb (d).....pág. **93**

Figura 4.7 - Célula unitária do composto Gd_2FeTaO_7 (a), átomos de gadolínio no plano (001) (b) e os sítios 3(a) (dodecaedral) e 9(e) (ocatedral) do ferro na estrutura R-3(c).....pág.**99**

Figura 4.8 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta (c) e Y /Ta (d).....pág. **101**

Figura 4.9 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as amostras Gd / Nb (a), Eu / Nb (b), Dy / Nb (c) e Y / Nb (d).....pág. **103**

Figura 4.10 - Espectros Mössbauer obtidos em 80 K, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta e Y / Ta (d).....pág. **108**

Figura 4.11 - Espectros Mössbauer obtidos em 5 K, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b).....pág. **110**

Figura 4.12 - Cone sobre cuja superfície repousa a direção do campo magnético hiperfino, para os sítios octaedral / 9(e) (a), e para o sítio dodecaedral / 3(a) (b).....pág. **112**

Figura 4.13 - Difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos, para as amostras Gd / W (a), Dy / W (b) e Y / W (c).....pág. **113**

Figura 4.14 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as amostras Gd / W (a), Dy / W (b) e Y / W (c).....pág. **118**

Figura 4.15 - (a) Curvas de magnetização *versus* temperatura, com campo aplicado de 1 T, para o sistema ternário $TR_2Ti_2O_7$, onde TR = Gd e Eu; e para o sistema pseudo-ternário TR_2FeTaO_7, onde TR = Gd, Eu, Dy e Y; (b) Curvas do inverso da susceptibilidade ($1/\chi$) para os mesmos sistemas e (c) "zoom" das mesmas, na região de mais baixas temperaturas.....pág. **123**

Figura 4.16 - "Curvas" de Magnetização *versus* Campo Aplicado, para o sistema ternário $TR_2Ti_2O_7$ - onde TR = Gd e Eu - e para o sistema pseudo-ternário TR_2FeTaO_7 , obtidas nas temperaturas de 50 K (a), 10 K (b) e 2 K (c).....pág.**126**

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO **01**

2 ÓXIDOS PIROCLOROS.....**06**

2.1 INTRODUÇÃO.....06

2.2 MATERIAIS MAGNÉTICOS FRUSTRADOS GEOMETRICAMENTE..06

2.2.1 Definição …….07

2.3 REDES GEOMETRICAMENTE FRUSTRADAS.....08

2.4 EXEMPLOS DE MATERIAIS COM REDE BIDIMENSIONAL.....10

2.4.1 O Anhydrous Alums…….10

2.4.2 Rede quadrada frustrada……..….11

2.4.3 A rede Kagome……..…12

2.5 A REDE PIROCLORO.....12

2.5.1a Piroclоros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$ 16

2.5.1b Piroclоros $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ 16

2.5.2 Espinélios…….18

2.5.3 EXEMPLOS DE MATERIAIS COM REDE TRIDIMENSIONAL..18

2.6 ÓXIDOS PIROCLOROS – CARACTERIZAÇÕES PRÉVIAS.....20

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....60

3.1 INTRODUÇÃO.....60

3.2 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....60

3.3 AS CARACTERIZAÇÕES.....63

3.4 O método de Rietveld 68

3.5 O método Profile Matching.....71

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....**72**

4.1 INTRODUÇÃO.....72

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER 72

4.3 MAGNETIZAÇÃO 121

5 CONCLUSÕES.....**129**

APÊNDICE A 130

APÊNDICE B 139

APÊNDICE C.....142

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....144

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Pirocloros são óxidos com fórmula ideal $A_2B_2O_7$, onde os cátions A e B são, em geral, trivalentes e tetravalentes, respectivamente. Estes compostos são predominantemente cúbicos e iônicos por natureza, e constituem uma família de fase isoestruturais ao mineral pirocloro - (NaCa) $(NbTa)O_6F/(OH)$. Os compostos $A_2B_2O_7$ exibem uma variedade de propriedades físicas interessantes, sendo a frustração magnética a mais espetacular [1-7].

Ambas as sub-redes, A (normalmente um elemento Terra-Rara - TR) e B (mais frequentemente um Metal de Transição - MT), formam individualmente redes de tetraedros conectados pelos vértices, onde cada cátion encontra-se no centro de uma estrutura bi-piramidal [1, 2, 6]. Via de regra, apenas a sub-rede A possui átomos magnéticos, como o gadolínio ou o európio, que só se orientam magneticamente em baixíssimas temperaturas, tipicamente ≤ 1 K. Estas ordens apresentam caráter exótico [5, 6] e, por isto, têm atraído a atenção de pesquisadores da área de magnetismo. Os pirocloros mais estudados têm sido os sistemas $TR_2M_2O_7$ (com M = Ti, Zr e Sn), geralmente caracterizados quanto à susceptibilidade (ou seu inverso) e ao calor específico em função da temperatura, e por difração de nêutrons. A magnetoresistência do pirocloro $Tl_2Mn_2O_7$ [8] e, também, o efeito magnetocalórico nestes sistemas frustrados [9] também foram examinados.

Também é possível sintetizar estes compostos em versões pseudo-ternários ou pseudo-quaternários, através de substituições químicas nos sítios A e B, desde que alguns critérios relativos aos raios iônicos dos substituintes e à neutralidade eletrônica sejam garantidos [1, 10-15]. Isto levanta a possibilidade de introduzir um átomo magnético na sub-rede B, investigando o efeito da mesma na sub-rede A e, com isto,

trazendo mais elementos que permitam compreender a frustração geométrica que ocorre nos sistemas ternários.

Um candidato a substituinte extremamente interessante é o ferro, o qual, além de magnético, constitui uma sonda nuclear conveniente para ser estudado por espectroscopia Mössbauer (EM). No entanto, o ferro dificilmente adquire caráter tetravalente e, assim, não pode ocupar exclusivamente a sub-rede B. O obstáculo pode ser contornado reunindo o ferro com um parceiro pentavalente, na razão de 1 : 1, por exemplo. Também é plausível a utilização de um cátion hexavalente, mas na razão Fe^{3+} : M^{6+} igual a 4/3 : 2/3 .

Apesar de promissor, o estudo de sistemas deste tipo ainda é incipiente. De acordo com minuciosa pesquisa bibliográfica, um trabalho pioneiro foi publicado em 1968 sobre os compostos TR_2FeSbO_7 [10]. O artigo reporta resultados de EM obtidos em temperatura ambiente, com A representando vários Terras-Raras, e de difratometria de raios X, sem mostrar, no entanto, difratogramas ou resultados de refinamentos. Quase uma década depois, foi divulgado um estudo dos campos hiperfinos supertransferidos e da relaxação do íon Dy^{3+} no pirocloro Dy_2FeSbO_7, também investigado por EM [11]. Nos anos 80, os parâmetros cristalográficos do pirocloro Gd_2FeSbO_7 foram publicados e incorporados ao PDF (ficha nº. 772215) [12].

Por outro lado, sistemas pirocloros com átomos A não-magnéticos só foram estudados, quanto a propriedades magnéticas e hiperfinas, a partir do fim dos anos 90. A EM em baixas temperaturas foi aplicada sistematicamente na caracterização dos sistemas $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}O_7$, Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ [13]. Recentemente, as técnicas de XAS e XANES foram aplicadas no estudo dos compostos Ln_2FeMoO_7 (Ln = Y, Dy, Ho), também caracterizados quanto ao transporte elétrico (i.e., ρ *versus* T) [14].

Algumas combinações mais complexas entre estes pirocloros possuem propriedades como ativadores catalíticos [16] para a oxidação do monóxido de carbono [17], podendo ser também utilizadas em células combustíveis e sensores de hidrogênio [18-21].

A escolha para estudo destes sistemas, em particular, justifica-se, em primeiro lugar, por serem os óxidos magnéticos a principal linha de trabalho desenvolvida nos últimos anos pelo Grupo de Materiais do DFI – UEM. Além disto, são poucos os pirocloros de ferro sintetizados até então, como atesta o reduzido número de trabalhos na literatura que dizem respeito a estes compostos pseudo-ternários. Isto torna instigante a investigação, já que se pode sintetizar pioneiramente vários compostos. Plausivelmente, novas propriedades estruturais e magnéticas, envolvendo ou não frustração, podem ser reveladas nestes óxidos.

Também o fato de terem ferro em sua estrutura, como apontado anteriormente, os torna extremamente interessantes para caracterização, já que se dispõe localmente da técnica de espectroscopia Mössbauer. Esta é uma das técnicas de "resistência" do grupo de Materiais do DFI (ao qual este trabalho está vinculado) e é especialmente conveniente para o estudo de fases que contém elementos como estanho, ouro, antimônio, Terras-Raras e, evidentemente, o ferro. A EM, que é altamente susceptível aos campos hiperfinos no núcleo sonda, torna-se uma poderosa ferramenta no estudo desses sistemas, desde que o material contenha em sua composição um isótopo Mössbauer. Assim, devido à alta resolução em energia e ao seu caráter de detecção em tempos de relaxação muito pequenos, ela fornece informações relevantes com relação à identificação de fase que contém ferro, gadolínio ou európio, por exemplo. Na verdade, é muito mais sensível nesta identificação do que a maioria das técnicas de caracterização estrutural. Ela permite a observação de transições de fase magnéticas e o

estudo de propriedades estruturais e eletrônicas, fornece uma medida direta da densidade eletrônica nuclear, aponta a valência do íon Mössbauer a as propriedades de ligação, defeitos estruturais e possíveis estados distorcidos da rede cristalina. Tudo isto pode ser fornecido pelos parâmetros hiperfinos do sítio onde se encontra a sonda Mössbauer. [22].

Pelos motivos acima, optou-se neste trabalho por preparar através de rotinas específicas, como moagem de alta-energia seguida de tratamento térmico, pirocloros que contém ferro, caracterizando-os através da difração de raios X, da espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe e por técnicas de magnetização. Assim, a força motora foi estender o número de pirocloros TR_2FeBO_7 existentes (obs. adiante são arrolados os pirocloros pseudo-ternários previamente sintetizados), determinando suas propriedades mais interessantes.

Por envolver caracterizações estruturais e cristalográficas detalhadas, empregou-se como uma ferramenta igualmente importante o refinamento estrutural de difratogramas de raios X através do método de Rietveld. O método consiste basicamente em ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental, por meio do método dos mínimos quadrados, de modo que o procedimento de ajuste resulte no refinamento dos parâmetros inicialmente utilizados.

Neste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido objetivando:

1. Sintetizar pirocloros de ferro dos tipos TR_2FeBO_7 e $TR_2Fe_{4/3}B_{2/3}O_7$;

2. Identificar as estruturas cristalinas resultantes, determinando o parâmetro de rede dos pirocloros obtidos, bem como as posições catiônicas na célula unitária;

3. Analisar o efeito (da introdução) do ferro nas propriedades magnéticas destes sistemas, em particular sobre a frustração magnética geométrica da sub-rede do elemento Terra-Rara;

4. Descrever a nova ordem magnética, se existente, induzida pela presença do ferro no pirocloro;

5. Caracterizar as propriedades hiperfinas dos pirocloros sintetizados.

Saliente-se que, por tratar-se de um estudo no qual a maioria dos compostos foi sintetizada pela primeira vez, a perfeita homogeneidade das amostras preparadas não constituiu um objetivo rigoroso. Isto será o empenho de futuras investigações, especialmente quanto às rotinas de síntese. No decorrer do trabalho, admitiu-se que muitos dos compostos preparados pudessem ter pequenas variações quanto à composição nominal, o que não invalidou as principais conclusões do trabalho.

Observação semelhante vale para algumas caracterizações (à exceção da difratometria de raios X), que não foram aplicadas a todas as amostras, por restrições de tempo para execução e término desta tese. Como proposto ao fim deste documento, esta é uma linha de trabalho que terá forte continuidade dentro do Grupo, onde pirocloros novos ou já sintetizados continuarão a ser caracterizados e analisados.

Como elemento auxiliar na compreensão de todo este trabalho, apresenta-se no Capítulo 2 uma revisão bibliográfica sobre os pirocloros, onde são comentados resultados reportados na literatura, que podem constituir informações importantes na análise dos resultados presentes.

Os procedimentos experimentais, de preparação de amostras, as especificações dos equipamentos utilizados e as técnicas de caracterização, estão sumariamente descritos no capítulo 3.

Os resultados e as discussões sobre os pirocloros aqui preparados, são apresentados no capítulo 4, particularizados por técnicas de análise.

As conclusões do presente trabalho são, finalmente, arroladas no capítulo 5.

CAPÍTULO 2

ÓXIDOS PIROCLOROS

2.1 - INTRODUÇÃO

Materiais magnéticos geometricamente frustrados (*Geometrically Frustrated Magnetic Materials* / GFM) tem sido objeto de estudos intensivos nos últimos anos. A frustração surge quando sítios magnéticos estão sujeitos à competição ou interação de troca que pode não ser satisfeita. Na frustração geométrica a competição surge devido à topologia das sub-redes magnéticas. As sub-redes frustradas podem ser construídas por tetraedros conectados pelos vértices.

Entre os compostos que apresentam frustração magnética estão os óxidos metálicos ternários de fórmula geral $A_2B_2O_7$, onde os cátions A e B são, em geral, trivalentes e tetravalentes, respectivamente. Ambas as sub-redes, A (normalmente um elemento Terra-Rara - TR) e B (mais frequentemente um Metal de Transição - MT), pertencem aos óxidos conhecidos por pirocloros, que formam uma família de compostos isoestruturais ao mineral pirocloro, $(NaCa)(NbTa)O_6F/(OH)$. Esses compostos, aproximadamente 150 em número, são predominantemente cúbicos e iônicos por natureza, e aceitam uma grande variedade de substituições químicas nos sítios A, B e O, desde que critérios relativos aos raios iônicos e à neutralidade eletrônica dos íons sejam satisfeitos. Esses compostos podem também apresentar vacâncias nos sítios A e O, como resultado de uma migração de cátions entre as sub-redes da estrutura. Em sua grande maioria, os pirocloros exibem propriedades físicas extremamente interessantes, algumas das quais serão descritas adiante .

2.2 - MATERIAIS MAGNÉTICOS FRUSTRADOS GEOMETRICAMENTE

2.2.1 - Definição:

A palavra frustração foi introduzida para descrever a situação onde um spin (ou certo número de spins) no sistema não encontra uma orientação que satisfaça inteiramente a todas as interações com os seus spins vizinhos. Em geral, a frustração é causada por interações competitivas ou por estruturas de rede tais como as redes triangulares, a rede cúbica de face centrada (fcc) e a rede hexagonal (hcp), com interações antiferromagnéticas entre os próximos vizinhos.

Levando-se em consideração dois spins S_i e S_j, onde J é a interação entre os spins, podemos escrever o hamiltoniano para a interação entre quaisquer dois spins como o produto escalar dos spins operadores:

$$H_{ex}=-2J\mathbf{S_1}.\mathbf{S_2} \qquad (1)$$

onde a energia de interação é :

$$E = -J\,(\mathbf{S_i} \,.\, \mathbf{S_j})$$

Se J é positivo (interação ferromagnética), então o mínimo de E é –J, correspondente à configuração em que $\mathbf{S_i}$ é paralela a $\mathbf{S_j}$. Se J é negativo (interação antiferromagnética), o mínimo de E corresponde a uma configuração onde $\mathbf{S_i}$ é antiparalela a $\mathbf{S_j}$. Tendo-se um sistema de spins com n interações ferromagnéticas, o estado fundamental do sistema corresponde à configuração de spins onde todos os spins são paralelos: as interações entre todos os pares de spins podem ser completamente satisfeitas. Este caso pode ser constatado em várias estruturas de rede. Considerando-se J como uma interação

antiferromagnética, a configuração de spins do estado fundamental depende da estrutura da rede: i) para redes contendo elementos não-triangulares, tais como redes quadradas, rede cúbica simples, o estado fundamental é a configuração em que cada spin é antiparalelo aos vizinhos, isto é, todas as interações são satisfeitas completamente. ii) para redes contendo triângulos elementares, tais como as redes triangulares e a rede fcc (cúbica de face centrada), não é possível construir um estado fundamental onde todas as interações sejam completamente satisfeitas (Figura 2.1). Diz-se, então, que o sistema é frustrado. Neste caso, o estado fundamental não corresponde ao mínimo de interação entre todos os pares de spins.

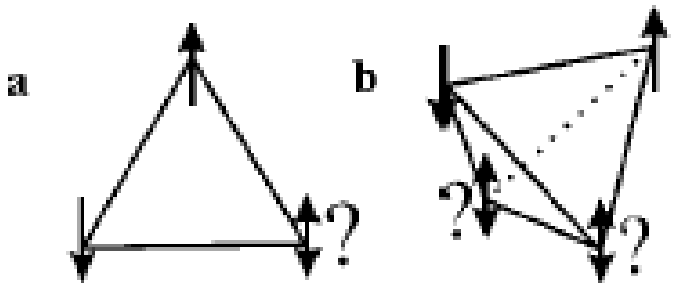


Figura 2.1 – Estruturas Frustradas: o triângulo eqüilátero (a), o tetraedro (b) [6].

2.3 - Redes geometricamente frustradas

Alguns exemplos de redes triangulares e tetraédricas frustradas são mostrados na Figura 2.2. Nestas configurações termos especializados para três das redes são tomadas como padrão, entre elas encontram-se, a rede Kagome, a rede tetraédrica que é também conhecida como a rede f.c.c. (cúbica de face centrada) e a rede de tetraedros pirocloro propriamente dita. Na estrutura da rede pirocloro estão localizados os sítios 16c e 16d pertencentes ao grupo espacial Fd3m.

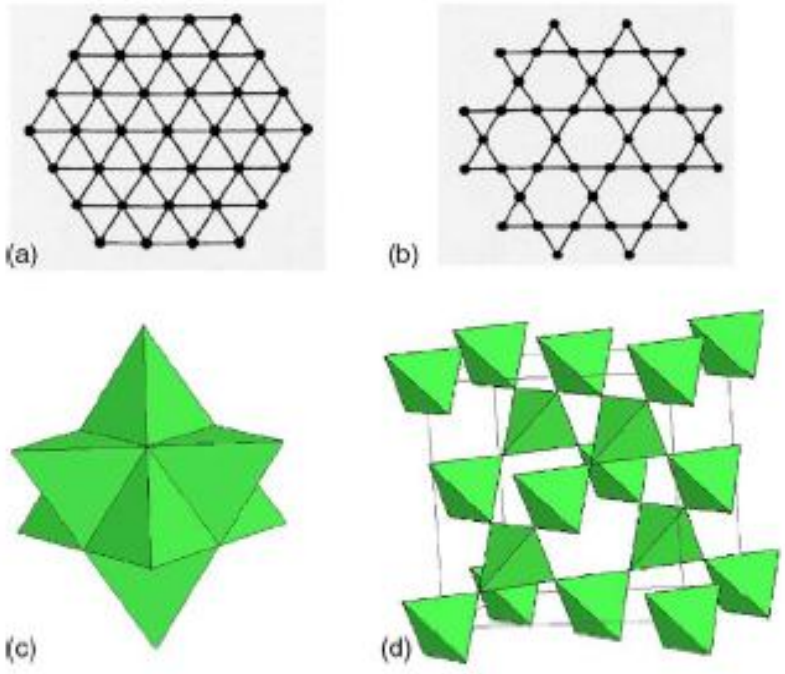


Figura 2.2 – Redes geometricamente frustradas: triangular (a); Kagome (b); cúbica de face centrada (c); pirocloro (d) [6].

Na Figura 2.3, é mostrado o empilhamento das camadas da rede Kagome na rede pirocloro.

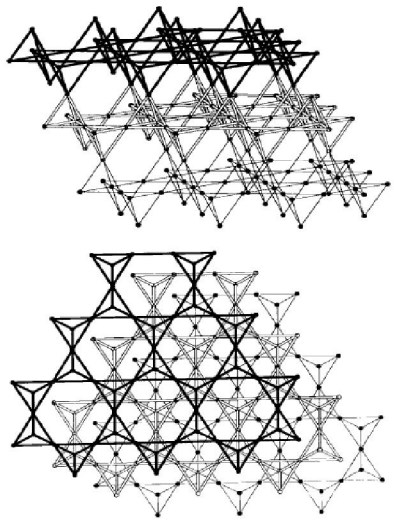


Figura 2.3 – Rede pirocloro como o empilhamento das camadas Kagome. Direção de empilhamento (Topo). Vista ao longo da direção de empilhamento [1, 1, 1] da célula cúbica pirocloro (abaixo) [5].

Em geral, os materiais magnéticos geometricamente frustrados se dividem em duas classes de materiais: as redes bidimensionais e tridimensionais.

2.4 – Exemplos de materiais com rede bidimensional

2.4.1 – O anhydrous alums

O *anhydrous alums* é o nome atribuído ao mineral conhecido ordinariamente como yavapaiita, cuja composição ideal é $A^{I}M^{III}(SO_4)_2$, onde A é um elemento de valência 1+ e M é um metal de transição trivalente. A estrutura é mostrada na (Figura 2.4). Para esta estrutura, o grupo espacial pode ser trigonal, $P\bar{3}$, quando A = Cs e Rb, ou distorcido para monoclínico, C2/m, onde A = K ou Na. A sub-rede M é um triângulo eqüilátero perfeito, para a forma trigonal. Para o caso do alums monoclínico, a sub-rede é um triângulo isósceles. Podemos ainda citar como exemplo ângulos de 64.60, 57.70 e 57.70º para o $KFe(SO_4)_2$.

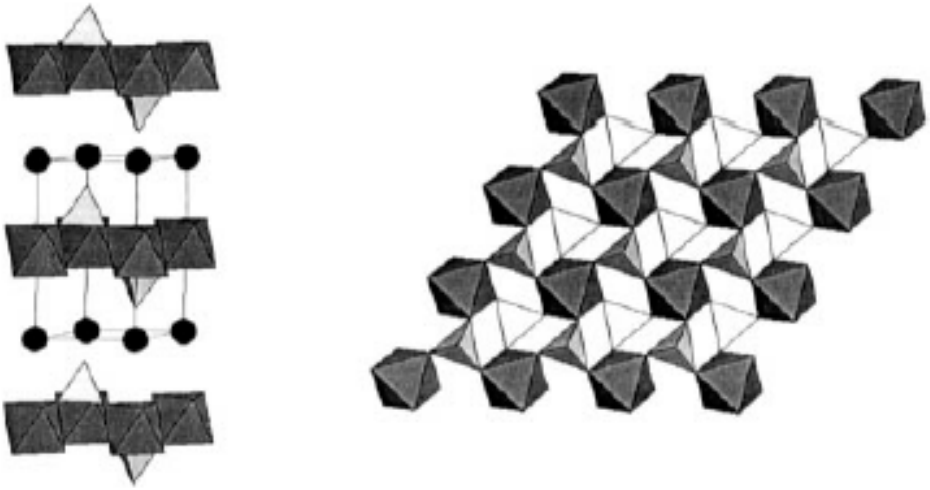


Figura 2.4 – A estrutura cristalina do anhydrous alums, $A^{+}B^{3+}Fe(SO_4)_2$. As esferas pretas são os íons A^{+}, o tetraedro SO_4^{2-} estão em branco e o octaedro BO_6 estão em cinza; (esquerda) - vista normal ao eixo c, (direita) – vista paralela ao eixo c [5].

2.4.2 - Rede quadrada frustrada

Os materiais que possuem rede quadrada frustrada são os óxidos com estrutura trirutilos, $A^{II}B_2{}^{V}O_6$, onde A é um metal de transição divalente e B é Ta ou Sb, Figura 2.5(a). A condição de interação $J_{nnn}>J_{nn}$ (onde nn é o vizinho mais próximo e nnn é o próximo, vizinho mais próximo) pode ser obtida, devido ao posicionamento dos óxidos ligantes no plano AO, como mostrada na Figura 2.5(b). O empilhamento do plano AO resulta em uma sub-rede A (I centrada), que pode conduzir a uma frustração interplanar. No entanto, a distância atual entre os íons A é de 6.5 Å, bem menor quando comparado aos alums por exemplos, onde a distância é de aproximadamente 8 Å.

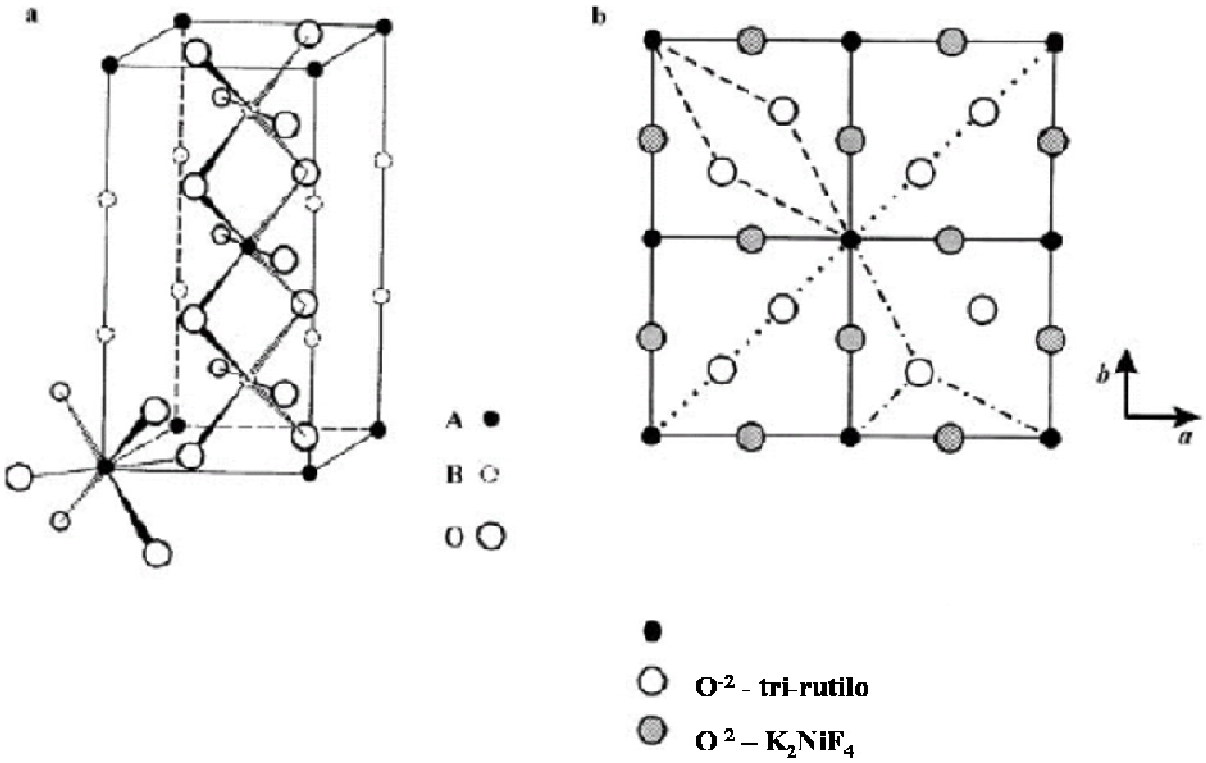


Figura 2.5 – A estrutura trirutilo AB_2O_6 (a) e o caminho da interação de troca no plano AB (b) [5].

2.4.3 - A rede Kagome

Como exemplo desta estrutura, cite-se o óxido magneto-plumbita, $SrGa_{12-x}Cr_xO_{19}$, o qual pode ser descrito como um pirocloro Kagome híbrido, com ocupação incompleta da rede Kagome.

Um outro exemplo é a jarosita, mineral com composição nominal $AFe_3(SO_4)_2(OH)_6$, onde $A=Na^+$, K^+, Rb^+, Ag^+, Tl^+, NH_4^+, H_3O^+, $1/2Pb^{2+}$ ou $1/2Hg^{2+}$, e Cr^{3+}, In^{3+}, Al^{3+} ou Ga^{3+} podendo substituir o Fe^{3+}. Esta é uma forma idealizada, onde os sítios OH^- podem ocorrer como resultado de vacâncias na rede do ferro. A estrutura cristalina pertence ao grupo espacial $R\bar{3}m$, como mostrado na Figura 2-6. As camadas Kagome (Figura 2.6), consistem de octaedros de FeO_6 conectados pelos vértices, podendo envolver "furos" triangulares e hexagonais, que também podem ser encontrados na estrutura pirocloro. Quando os octaedros de FeO são bastante residuzidos, os íons de Fe formam uma rede Kagome perfeitamente plana. A seqüência das camadas de empilhamento, são ...ABCABC..., ao longo do eixo c, e as camada de FeO são separadas por uma distância de 6 Å por sulfato, hidróxido e íons do sítio A (Figura 2.6).

2.5 – A Rede Pirocloro

A fórmula ideal do óxido pirocloro é $A_2B_2O_7$ a sua estrutura é cúbica do tipo Fd3m (Figura 2.7). Os cátions A e B estão representados separadamente nas Figuras 2.8(a) e 2.8(b). A representação esquemática dos dois sítios 16d e 16c, que constituem a rede pirocloro, é mostrada na Figura 2.9. Os pirocloros são de grande interesse por apresentarem frustração magnética, já definida anteriormente.

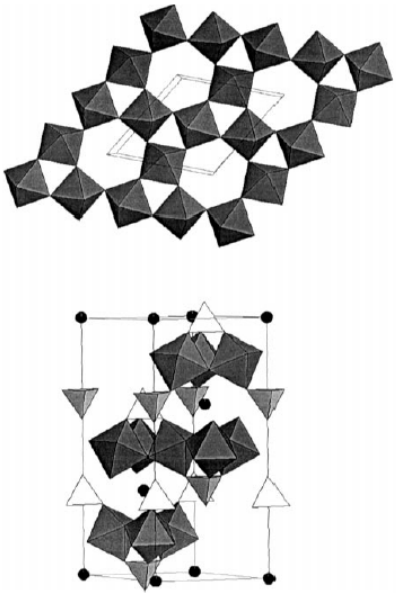


Figura 2.6 – A estrutura jarosita, $AB_3(SO_4)_2(OH)_6$: camada BO_6 (Topo); vista perpendicularmente ao eixo c; os íons A^+ são as esferas pretas, o tetraedro SO_4^{-2} estão em branco e os octaedros BO_6 em cinza (abaixo) [5].

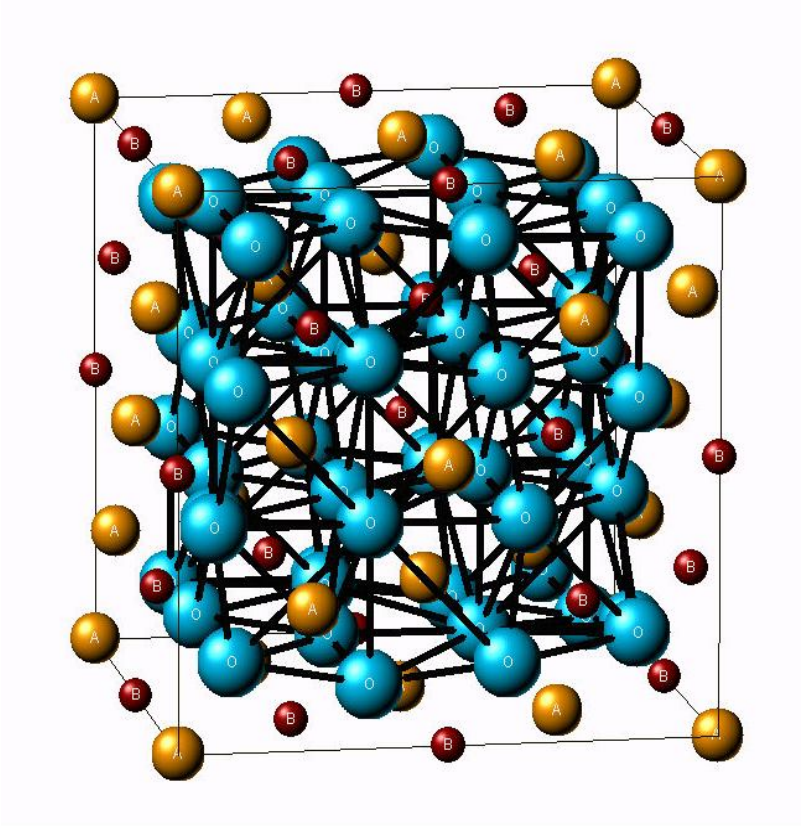
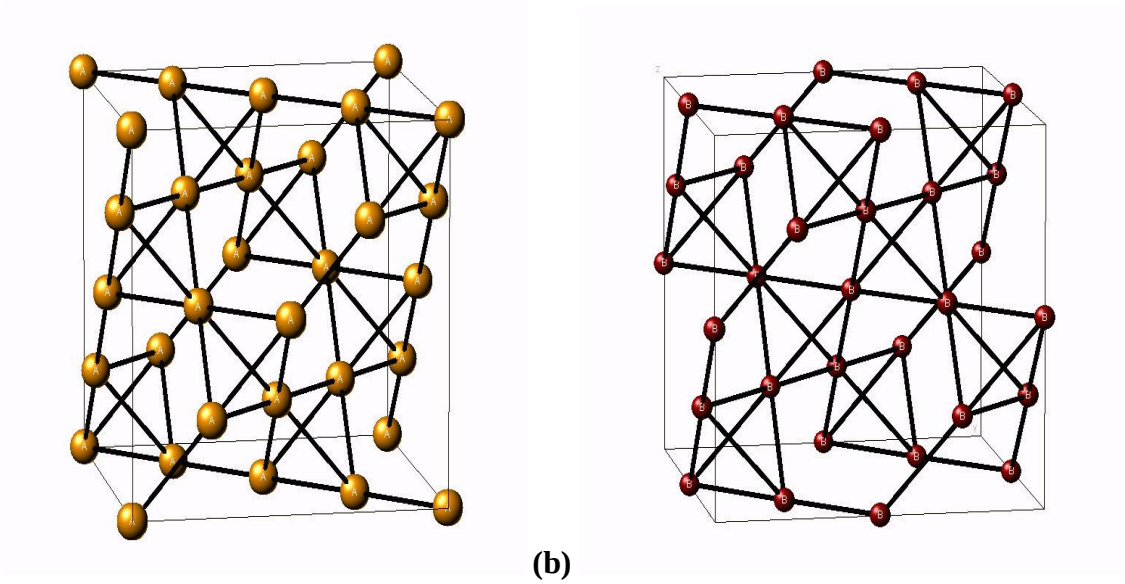


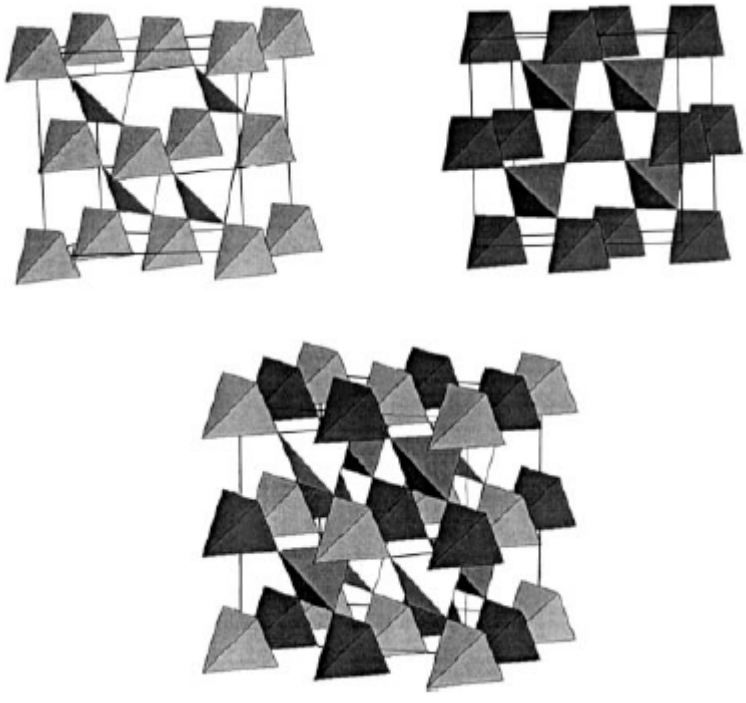
Figura 2.7 - A estrutura do pirocloro ($A_2B_2O_7$).



(a) **(b)**

Figura 2.8 - Estruturas representadas isoladamente (i. e., sem a presença dos oxigênios), formadas pelo cátion A (a) e pelo cátion B (b).

(a) **(b)**



(c)

Figura 2.9 – As redes tetraédricas na estrutura Fd3m do pirocloro, representadas isoladamente para ambos os sítios: 16c (a), 16d (b) e combinadas (c) [5].

Normalmente, para um pirocloro, o sítio A (16d) é ocupado por um terra-rara trivalente e o sítio B (16c) por um metal de transição tetravalente. Além disso, a fórmula pode ser escrita como $A_2O'(B_2O_6)$, para ilustrar o fato de que são duas sub-redes independentes, A_2O' e (B_2O_6). A sub-rede (B_2O_6) é formada por octaedros conectados pelos vértices das camadas BO_3 já vistas na estrutura jarosita. A Figura 2.10 mostra uma camada simples de BO_3 vista ao longo da direção <111> na célula unitária pirocloro e a correspondência com a camada jarosita (Figura 2.6 (topo)). Por outro lado, a estrutura jarosita pode ser vista como um pirocloro modificado, onde as camadas BO_3 são intercaladas pelo sulfato e grandes cátions monovalentes. A seqüência de empilhamentos para as camadas BO_3 é a mesma para ambas as estruturas (jarosita e pirocloro), ...ABCABC... e certamente, $R\bar{3}m$ é um subgrupo de Fd3m.

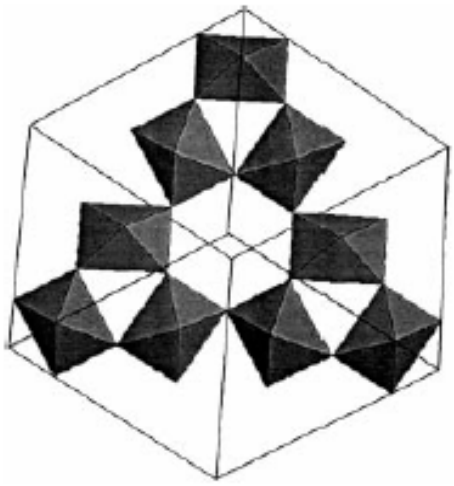


Figura 2.10 – Camada formada por octaedros de composição BO_3, normal à direção [1 1 1] na estrutura pirocloro $A_2B_2O_7$ [5].

A fase pirocloro pode, ainda, ser sintetizada com diferentes fórmulas, tais como $A_2^{+3}B_2^{+4}O_7$ e $A_2^{+2}B_2^{+5}O_7$, as quais serão descritas adiante.

2.5.1a - Pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$

Existência e campo de estabilidade

Neste caso, há um grande número de pirocloros reportados na literatura. Isto deve-se à existência de muitos cátions A^{3+} e B^{4+} com raios iônicos adequados para a formação da estrutura do pirocloro. O íon A^{3+} pode ser um elemento Terra-Rara (ou, ainda, Sc, Y, Bi, Tl ou In) e B^{4+}, normalmente, pode ser um metal de transição ou elementos tais como Si, Ge, Sn, Pb.

Um estudo dos compostos $Ln_2B_2O_7$ foi realizado para elucidar o intervalo de estabilidade dos pirocloros, considerando a mudança sistemática nos raios iônicos dos cátions Ln^{3+} devido à contração lantanídica [1].

Na Figura 2.11 é mostrado um gráfico do campo de estabilidade para os pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, obtidos localizando-se os pontos r_{Ln}^{3+}, r_B^{4+} com raios iônicos dados por Shannon [23]. Da Figura 2.11 obtém-se o raio iônico relativo (ou a razão entre raios iônicos, r_A^{3+}/r_B^{4+}) que governa a formação e a estabilidade dos pirocloros em atmosfera livre. Verifica-se que os pirocloros podem ser formados com raios iônicos no intervalo $1{,}46 \leq r_A^{3+}/r_B^{4+} \leq 1{,}80$.

2.5.1b - Pirocloros $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$

Formação e campo de estabilidade

Os pirocloros conhecidos do tipo $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ são em número relativamente menor quando comparado aos pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$. Isto se deve ao fato de haver poucos cátions A^{2+} e B^{5+} onde, A^{2+} é Hg, Ca, Pb, Sn ou Mn e B^{5+} é V, Nb, Ru, Rh, Ta, Re, Os, Ir, U ou Sb; que satisfazem critérios de estabilidade, baseados em raios iônicos como mostrado na Figura 2.12.

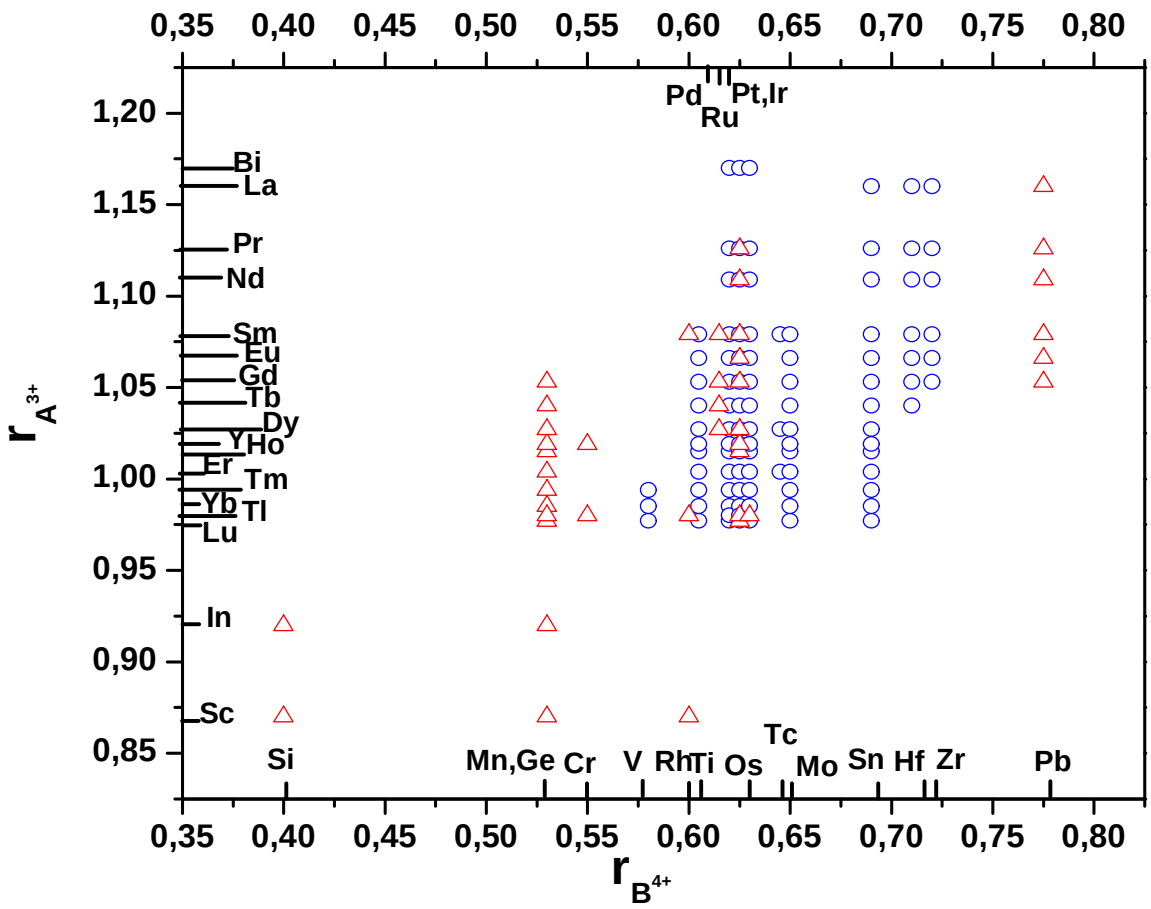


Figura 2.11 - Diagrama do campo de estabilidade para os pirocloros $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, de acordo com os raios iônicos de Shannon [1, 23].

A razão entre os valores dos raios está entre 1.4 e 2.2. Ou seja, não é possível definir estritamente o campo de existência em termos da razão raio iônico devido à ausência de elementos com raio iônico similar. Portanto, cada pirocloro (2+, 5+) é único quanto às ligações covalentes, polarizabilidade e eletronegatividade dos íons constituintes e, por isso, apresentam várias propriedades físicas de interesse.

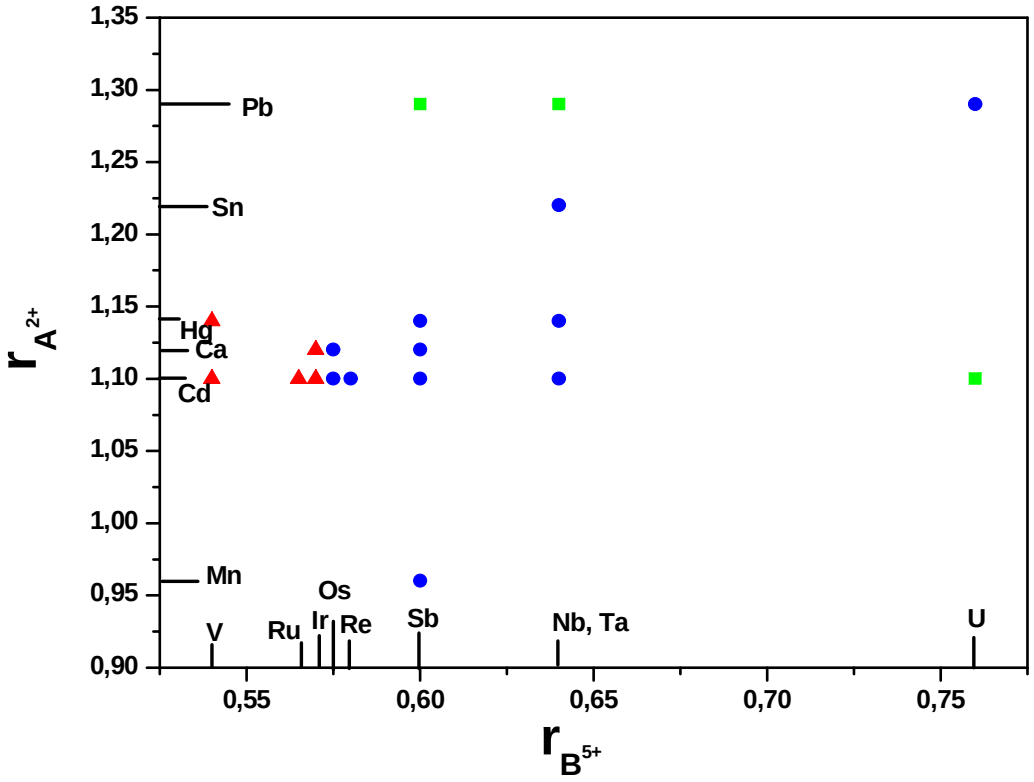


Figura 2.12 - Diagrama de campo de estabilidade para pirocloros $A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$ [1].

2.5.2 - Espinélios

A representação do sítio B na estrutura espinélio, AB_2O_4, corresponde ao sítio 16d no grupo espacial Fd3m, sendo então, uma sub-rede para os pirocloros. O sítio B no espinélio é também coordenado octaedricamente como é o sítio B no pirocloro. Isto significa que a distância entre os cátions B, é consideravelmente menor nos espinélios do que nos pirocloros.

2.5.3 – Exemplos de materiais com rede tridimensional

Dois materiais discutidos extensivamente são o $SrCr_{12-x}Ga_xO_{19}$ (SCGO) e o $Gd_3Ga_5O_{12}$ [granada de gadolínio gálio (GGG)]. Possuem redes frustradas distintas, que para o SCGO é descrita como camadas da rede pirocloro (Figura 2.13) e para o GGG

(Figura 2.14) consiste em uma disposição 3d do ângulo de divisão do triangular. Os materiais SCGO mostraram-se recentemente, como as camadas da rede pirocloro, compreendendo os sítios 12k e 2a na Figura 2-13, sendo magneticamente desacopladas de outras camadas paralelas devido à formação de um spin de difícil entendimento envolvendo o sítio Cr $4f_{vi}$. Esses sítios fornecem então a conectividade para as camadas pirocloros.

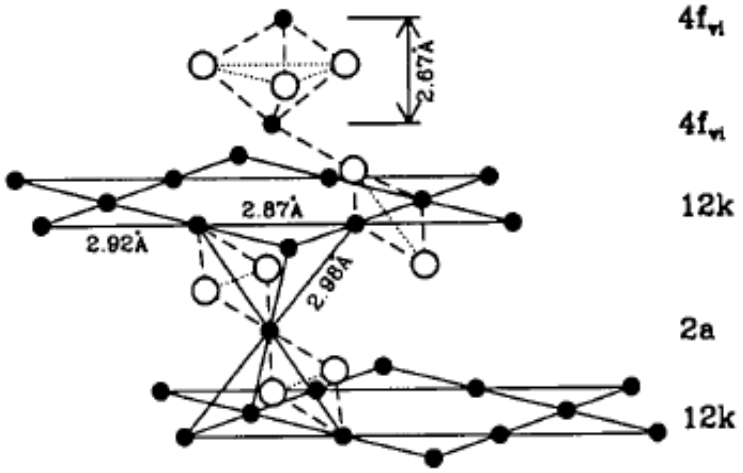


Figura 2.13 - A sub-rede magnética do SCGO [O (esferas brancas) e Sr (esferas pretas)], mostrando a característica das camadas do pirocloro [5].

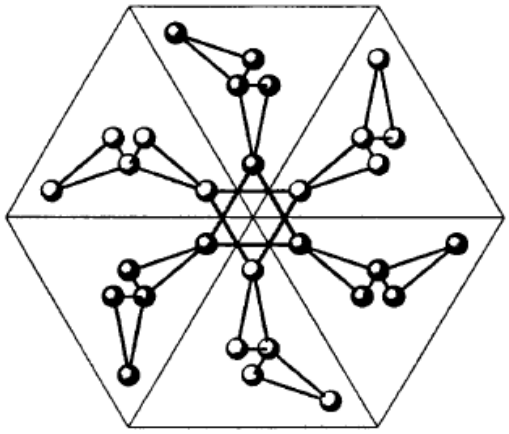


Figura 2.14 - A sub-rede do gadolínio no $Gd_3Ga_5O_{12}$ [5].

2.6 – Óxidos Pirocloros – Caracterizações prévias

Nesta seção serão apresentados os principais trabalhos encontrados na literatura sobre óxidos pirocloros preparados por diferentes processos, e cujo foco tenha sido a espectroscopia Mössbauer, a difração de raios X e as propriedades magnéticas. A intenção é reunir dados reportados em trabalhos anteriores e que possam auxiliar na interpretação dos resultados do presente trabalho.

Naquele que foi um dos primeiros trabalhos sistemáticos sobre pirocloros, **Knop *et al.*** [10], prepararam pirocloros do tipo A_2FeSbO_7 onde (A= Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb e Y) formados pela mistura de A_2O_3 e $FeSbO_4$ em 1300ºC.

O desdobramento quadrupolar destes pirocloros (Tabela 2.1) varia linearmente com $r(A^{3+})$, assim como o parâmetro de rede dos compostos (Figura 2.15). De acordo com o critério do raio iônico relativo $r(A^{3+}):r(B^{4+})$ [24], não é comum sintetizar compostos $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$, com valores maiores que 1,61 (Ahrens) ou 1,55 que possuam estrutura cúbica.

Tabela 2.1. Parâmetros de rede e hiperfinos para os pirocloros A_2FeSbO_7 medidos à temperatura ambiente [10].

A	**a_0 (Å)**	**Deslocamento isomérico (± 0,02 mm/s)**	**Desdobramento quadrupolar (± 0,005 mm/s)**
Sm	10,3389±15	0,38	0,759
Eu	10,3051±20	0,38	0,790
Gd	10,2914±11	0,38	0,801
Tb	10,2669±20	0,36	0,848
Y	10,2122±11	0,36	0,919
Er	10,1914±7	0,36	0,925
Lu	10,1375±7	-	-

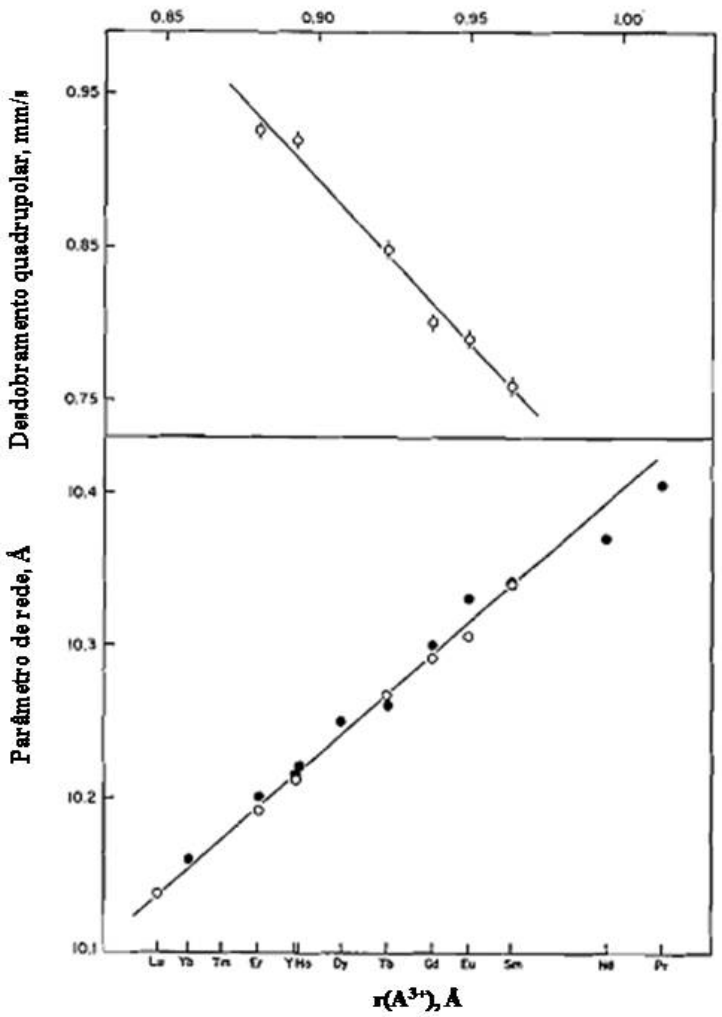


Figura 2.15 - Desdobramento quadrupolar e parâmetro de rede dos pirocloros A_2FeSbO_7, em função de r(A^{3+}) (Templeton-Dauben) [10].

Um espectro Mössbauer típico obtido pelos autores é mostrado na Figura 2.16 e os resultados Mössbauer à temperatura ambiente são apresentados na Tabela 2.1. O deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar são característicos do Fe^{3+} em coordenação octaédrica.

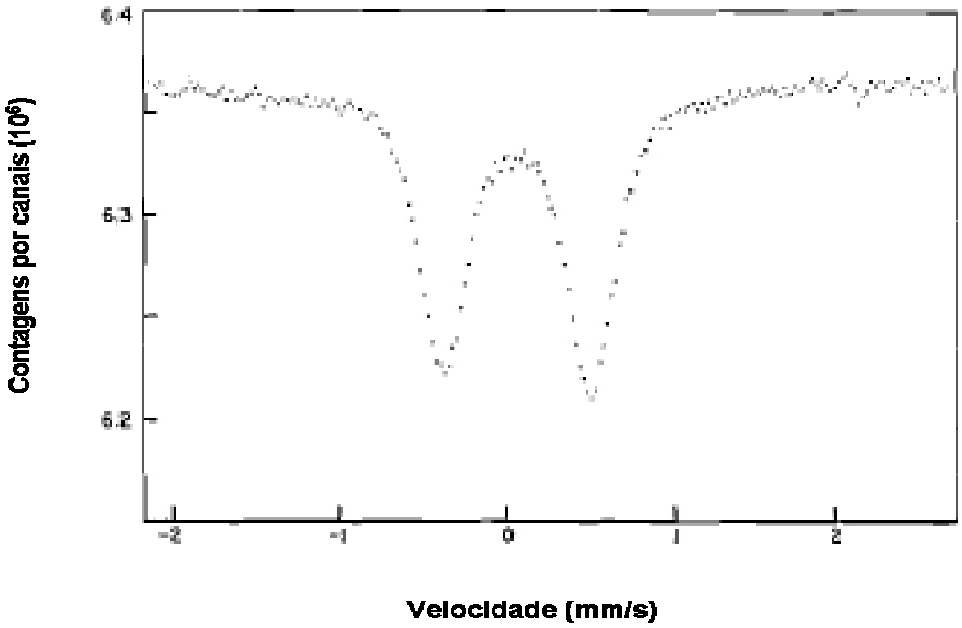


Figura 2.16 - Espectro Mössbauer do Y_2FeSbO_7 medido à temperatura ambiente [10].

Em outro trabalho **F. Brisse *et al*.** [24], prepararam pirocloros do tipo $A_2^{3+}Sn_2^{4+}O_7$, onde A= La até Lu e Y. A preparação das amostras foi feita utilizando-se SnO_2, óxidos de lantanídeos e óxido de ítrio. Os óxidos foram misturados, prensados e tratados termicamente no ar. Todos os pirocloros obtidos são cúbicos. Os parâmetros de rede dos compostos $A_2Sn_2O_7$ e A_2O_3, em função do raio do lantanídeo, estão representados nas Figuras 2.17 a 2.19.

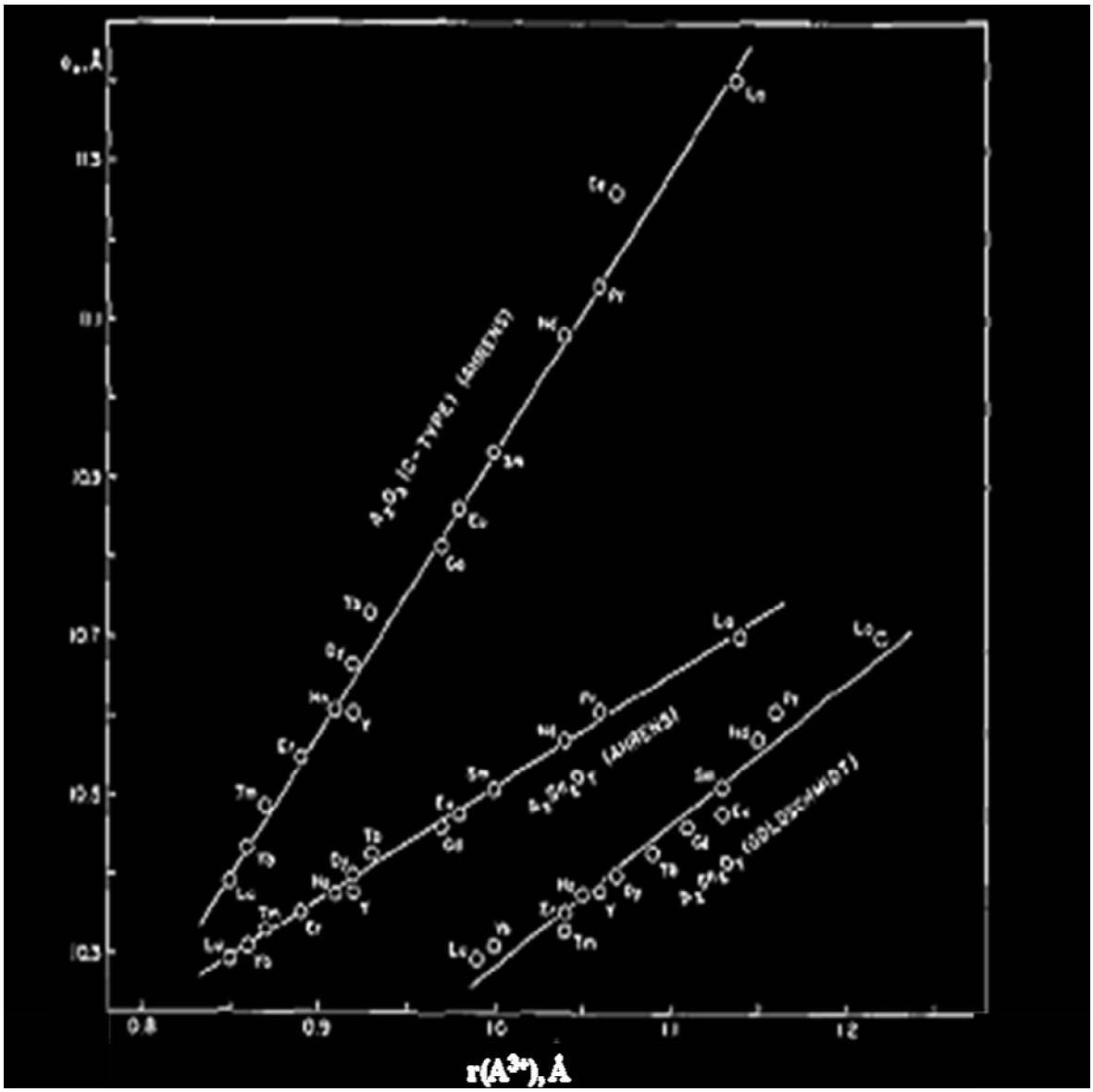


Fig. 2.17 – Parâmetros de rede do $A_2Sn_2O_7$ e A_2O_3, em função do raio r(A^{3+}) Ahrens e Goldschmidt [24].

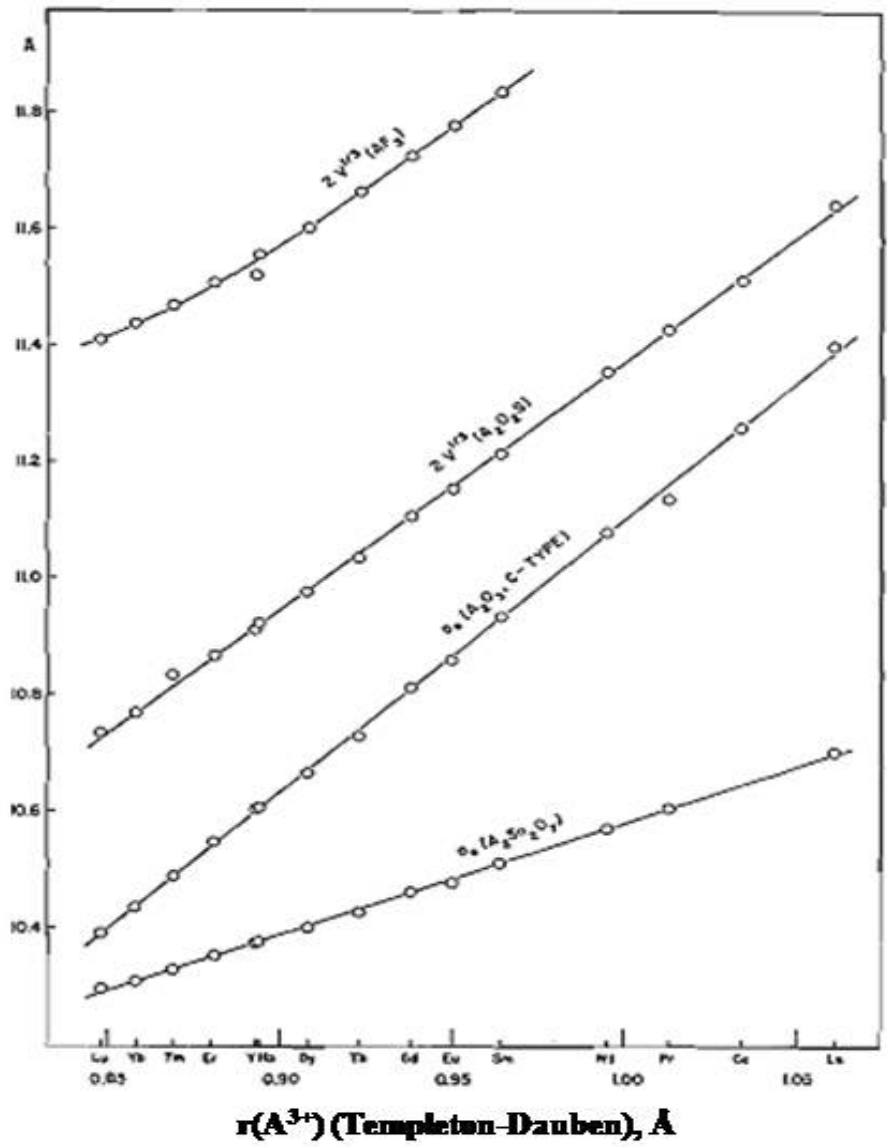


Figura 2.18 - Parâmetros de rede do $A_2Sn_2O_7$ e do A_2O_3, em função do raio r(A^{3+}) (Templeton-Dauben) [24].

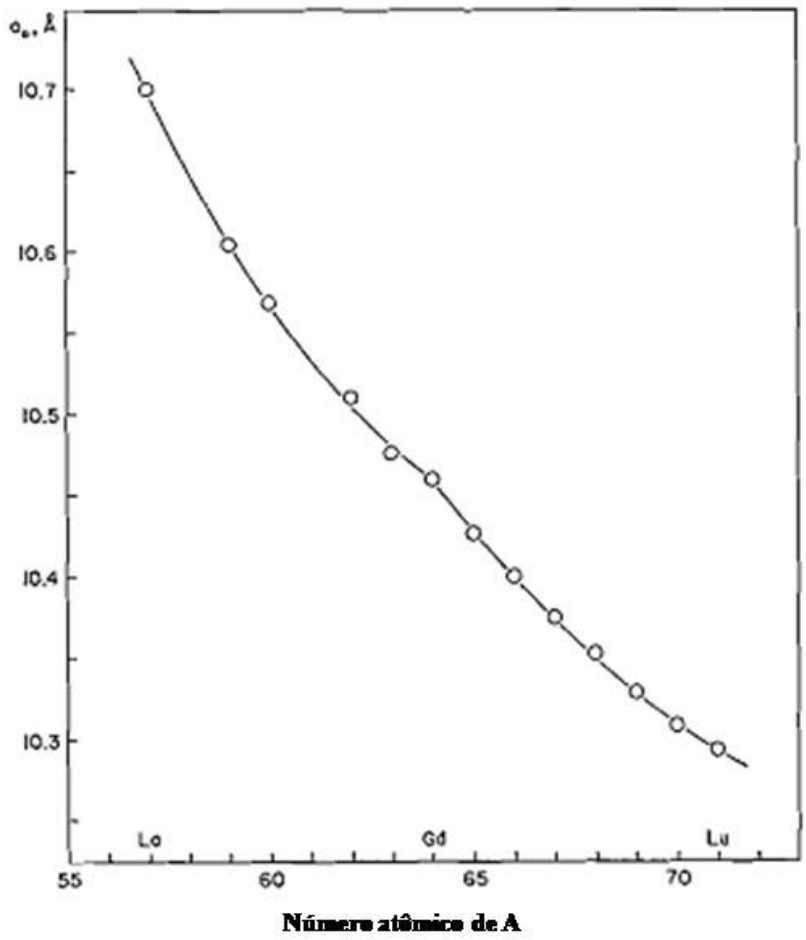


Figura 2.19 - Parâmetros de rede $A_2Sn_2O_7$, em função do número atômico de A [24].

Resultados pioneiros de Espectroscopia Mössbauer foram reportados por **G. Filoti *et al.*** [13]**,** que prepararam pirocloros do tipo $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}$ O_7 da solução de $Bi(NO_3)_3$, $6H_2O$, $Pt(NO_3)_2$ e Fe H_2O/HNO_3 por precipitação em NaOH. Foi feito a secagem a 110 ºC e aquecido em 500-525ºC/60h em atmosfera livre. Foram ainda preparadas amostras Bi_2NbFe de 800-950ºC/190 h e $Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}$ O_7 de 800–1250ºC/300h.

Os resultados obtidos por espectroscopia Mössbauer são mostrados nas Figuras 2.20 a 2.23, Tabelas 2.2 e 2.3.

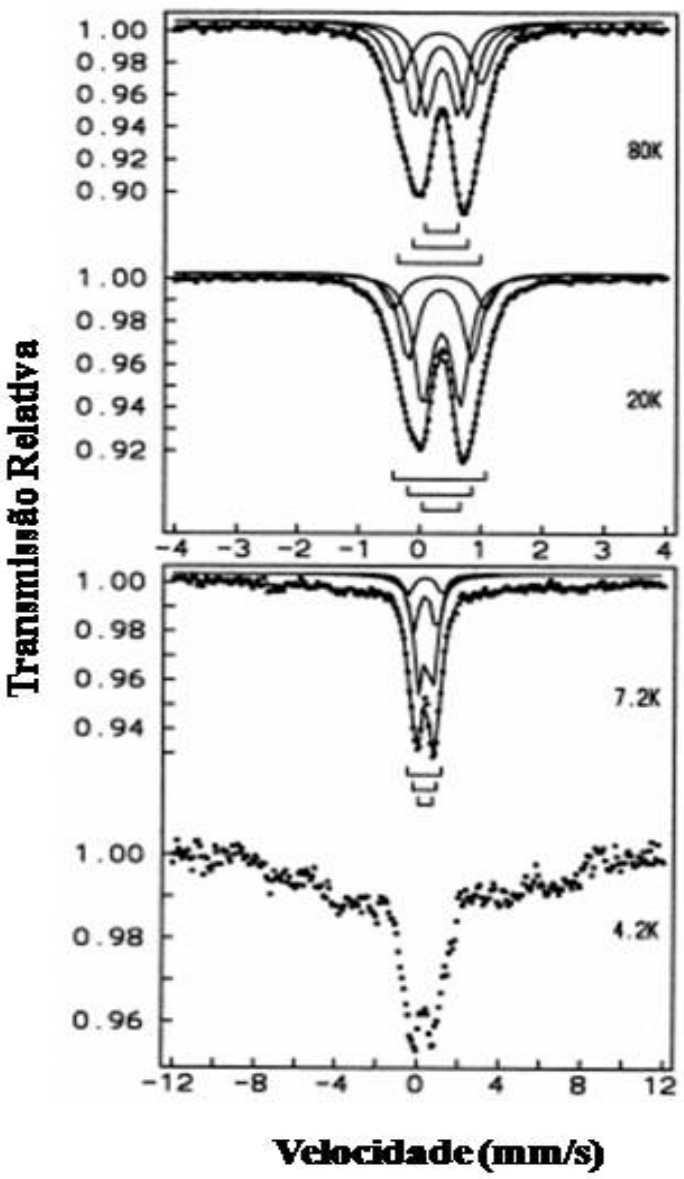


Figura 2.20 - Espectros Mössbauer para o composto $Bi_2Pt_{1,5}Fe_{0,5}O_7$ [13].

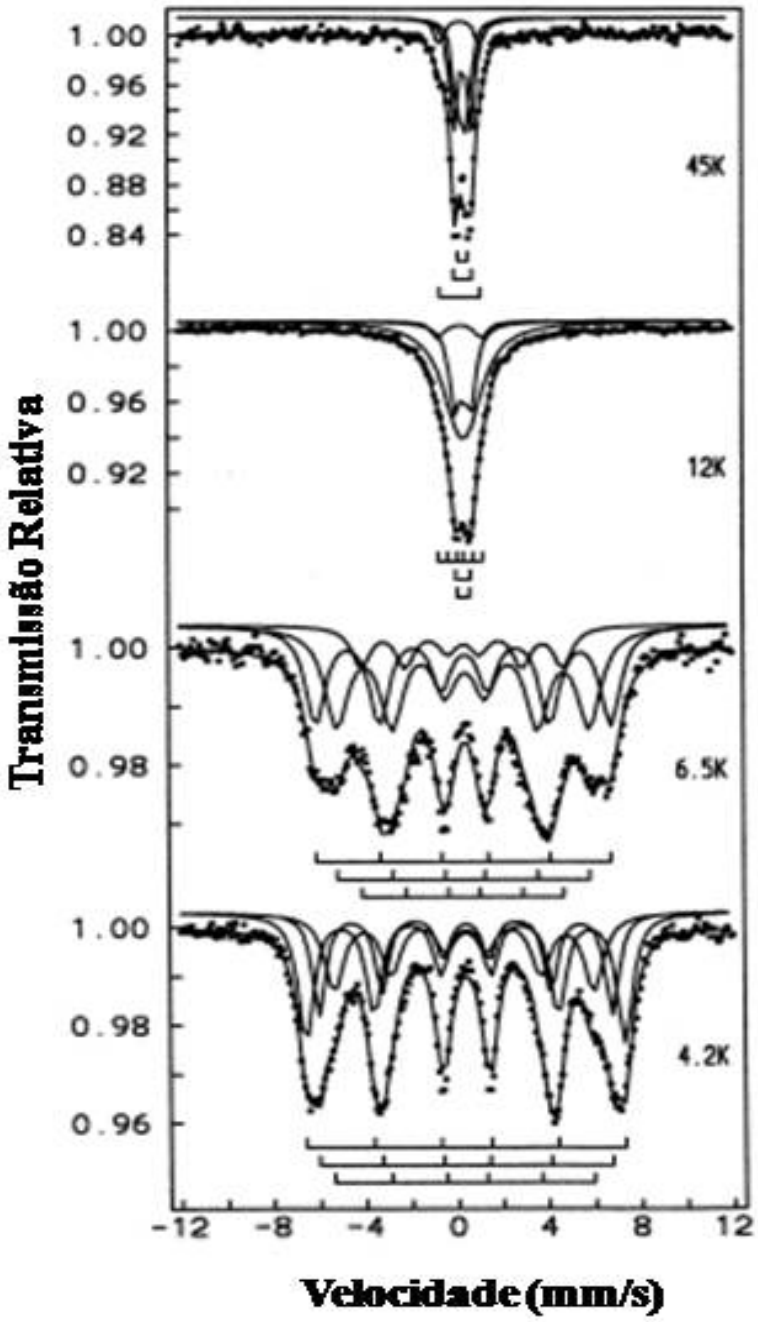


Figura 2.21 - Espectros Mössbauer para o composto Bi_2NbFeO_7 [13].

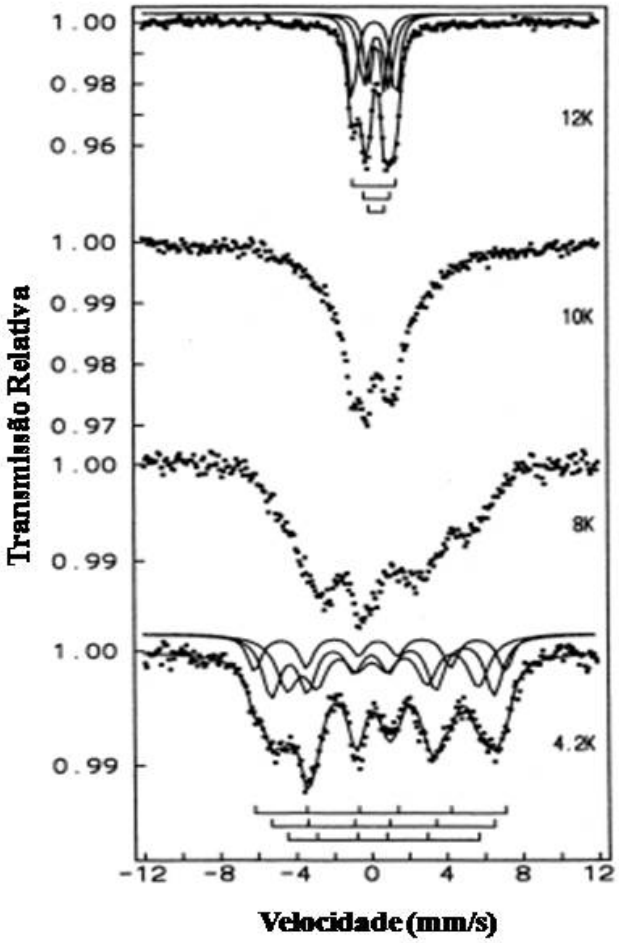


Figura 2.22 - Espectros Mössbauer para o composto $Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}O_7$ [13].

Tabela 2.2 – Parâmetros hiperfinos dos compostos Bi_2NbFe (Fe-1,0) e $Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}O_7$ (Fe-1,33), medidos em temperatura ambiente [13].

Amostra	Sítio	QS (mm/s)	IS (mm/s)	C (%)
Fe-1,0	1	1,82	0,18	7
	2	0,66	0,27	48
	3	0,41	0,27	42
Fe-1,33	1	2,24	0,11	34
	2	1,25	0,25	38
	3	0,87	0,25	28

Tabela 2.3 – Parâmetros hiperfinos dos compostos Bi_2NbFe (Fe-1,0) e $Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}O_7$ (Fe-1,33), medidos em 4,2 K [13].

Amostra	Sítio	H (T)	QS (mm/s)	IS (mm/s)	W (mm/s)	C (%)
Fe-1,0	1	43,3	-0,04	0,37	0,82	42
	2	39,8	-0,04	0,38	0,69	28
	3	35,2	-0,10	0,34	1,00	30
Fe-1,33	1	40,5	0,15	0,41	1,14	33
	2	36,3	0,68	0,29	1,01	29
	3	31,6	0,56	0,32	1,29	38

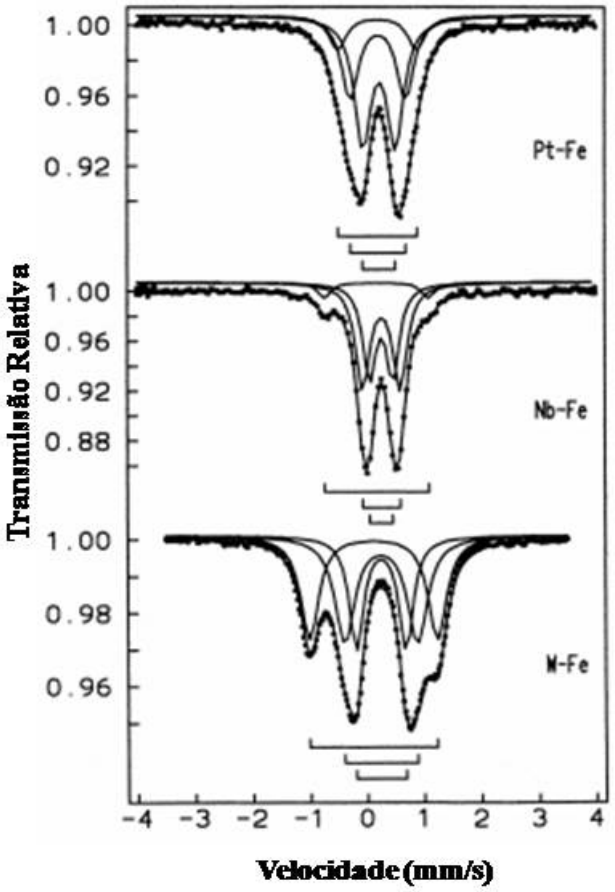


Figura 2.23 - Espectros Mössbauer de $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}O_7$, Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$, medidos em temperatura ambiente [13].

Medidas de susceptibilidade magnética *versus* temperatura, com campo aplicado de 0,1 T, para as amostras de Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$, evidenciaram uma temperatura crítica no intervalo entre 10 K a 15 K, como mostra a Figura 2.24. Segundo os autores, as curvas do inverso da susceptibilidade *versus* temperatura, com campo aplicado de 5 T, evidenciaram uma interação de super-troca antiferromagnética (Figura 2.25).

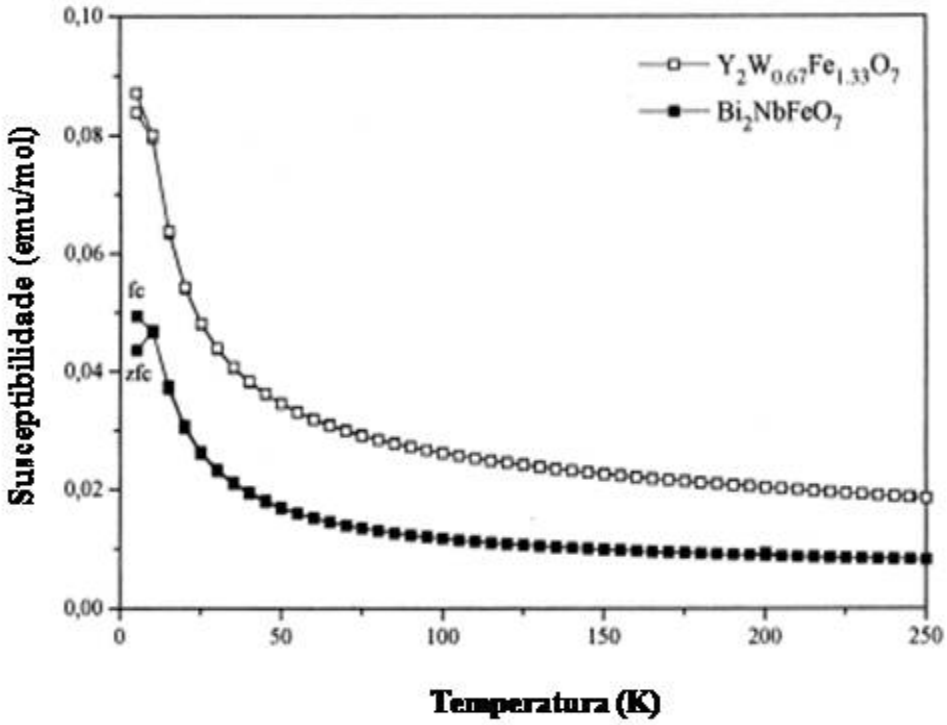


Figura 2.24 – Susceptibilidade *versus* temperatura (B = 0,1 T) para as amostras Bi_2NbFeO_7 e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ [13].

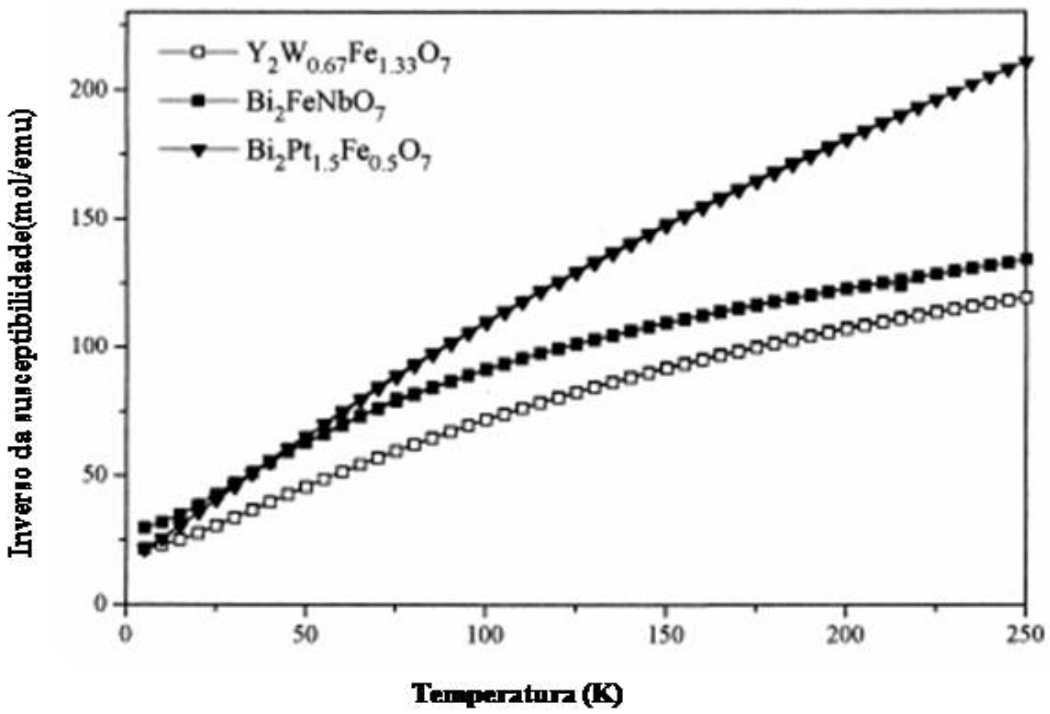


Figura 2.25 – Inverso da susceptibilidade *versus* temperatura (B = 5T) para as amostras Bi_2NbFeO_7, $Bi_2Pt_{1.5}Fe_{0.5}O_7$ e $Y_2W_{0.67}Fe_{1.33}O_7$ [13].

Hodges *et al.* [25], prepararam amostras policristalinas de $Yb_2Ti_2O_7$, calcinando os óxidos precursores acima de 1400ºC. Foram realizadas medidas de Espectroscopia Mössbauer, utilizando-se uma fonte de ^{170}Y em diferentes temperaturas onde observa-se, que a temperatura de transição para esse composto está em torno de 0.24 K, conforme observa-se na Figura 2.26.

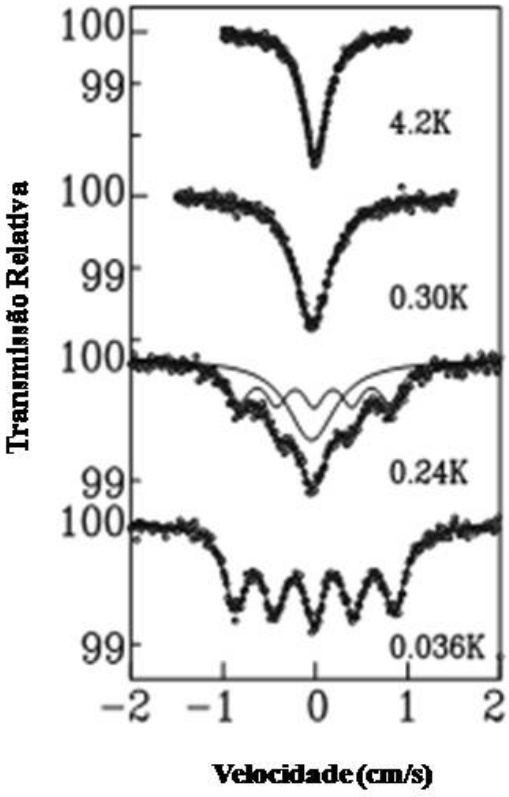


Figura 2.26 - Espectros Mössbauer para o composto $Yb_2Ti_2O_7$, medidos em diferentes temperaturas [25].

P. Bonville *et al*. [26] investigou as propriedades magnéticas dos pirocloros à baixa-temperatura; preparando amostras de $Gd_2Sn_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$, misturando-se os óxidos constituintes, e sinterizando-as em tempos diferentes, em temperatura acima de 1300ºC. Os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer (^{155}Gd) são mostrados na Figura 2.27onde observa-se que a temperatura de transição para o pirocloro $Gd_2Sn_2O_7$ é de 1.05 K, e para o pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$ é de aproximadamente 0.75 K.

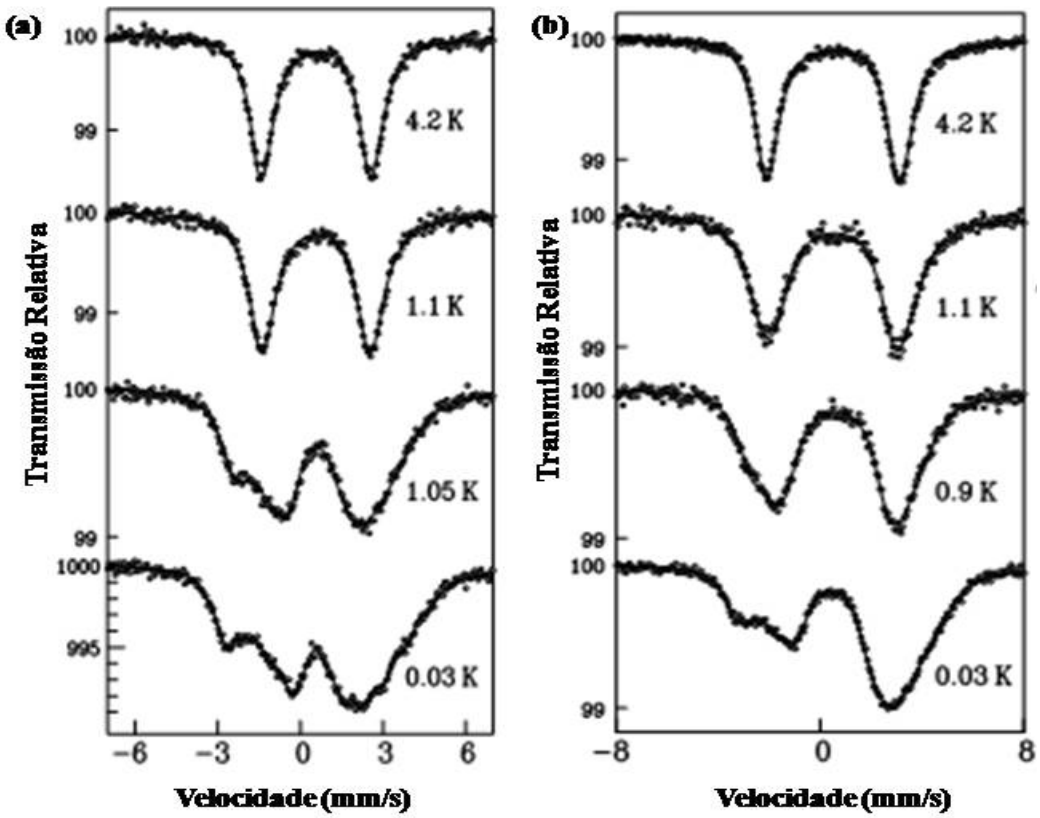


Figura 2.27 - Espectros Mössbauer para o $Gd_2Sn_2O_7$ (a) e o $Gd_2Ti_2O_7$ (b), medidos em diferentes temperaturas [26].

As medidas de magnetização *versus* campo aplicado revelaram, segundo o autor, propriedades antiferromagnéticas para os pirocloros $Gd_2Sn_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$, como mostra a Figura 2.28.

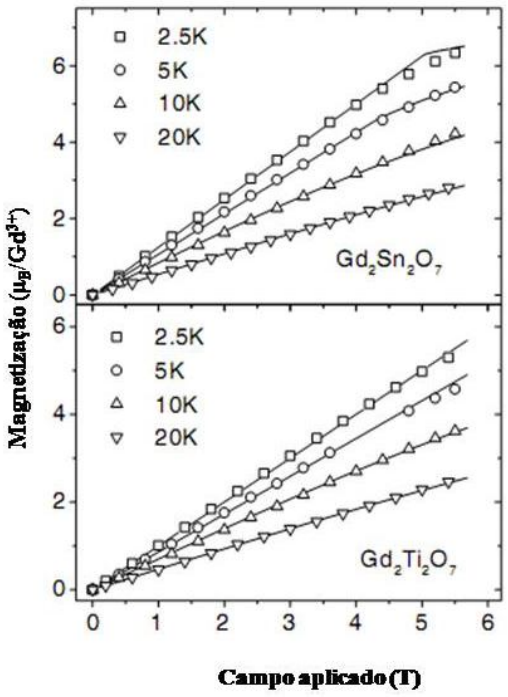


Figura 2.28 – Magnetização *versus* campo aplicado para as amostras $Gd_2Sn_2O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [26].

Snee *et al.* [11], estudaram o comportamento dos óxidos $R_2Sn_2O_7$ e R_2FeSbO_7, prepararando os pirocloros $Dy_2Sn_2O_7$, Dy_2FeSbO_7 e também Y_2FeSbO_7. Primeiramente foi feita a calcinação das misturas dos óxidos Fe_2O_3 e Sb_2O_3 no ar para formar o rutilo $FeSbO_4$, após a formação do mesmo, foram feitos pastilhas do rutilo com Dy_2O_3 e os mesmos tratados termicamente a uma temperatura acima de 1300ºC.

Amostras de $Dy_2Sn_2O_7$ foram similarmente preparadas. Os materiais obtidos foram medidos por Espectroscopia Mössbauer. As medidas para as amostras de Dy_2FeSbO_7 e Y_2FeSbO_7 foram feitas utilizando uma fonte de ^{57}Fe. As medidas para a amostra $Dy_2Sn_2O_7$ foi feita utilizando-se uma fonte de ^{119}Sn. Todas as medidas foram feitas, variando-se a temperatura entre 77K e 4.2K. Para o Dy_2FeSbO_7 foi observado um dubleto a 77 K. Abaixo de T ~ 78 K há um aumento na largura de linha e abaixo de aproximadamente 12 K

o espectro se desdobra magneticamente. Para a amostra de Dy_2FeSbO_7 (Figura 2.29) os resultados dos parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 2.4, onde o ordenamento magnético que é um sexteto mal resolvido ocorre em torno de 12 K com um campo magnético de aproximadamente 50 T. O gráfico das medidas de Espectroscopia Mössbauer para a amostra $Dy_2Sn_2O_7$ são apresentados na Figura 2.30 e os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 2.5.

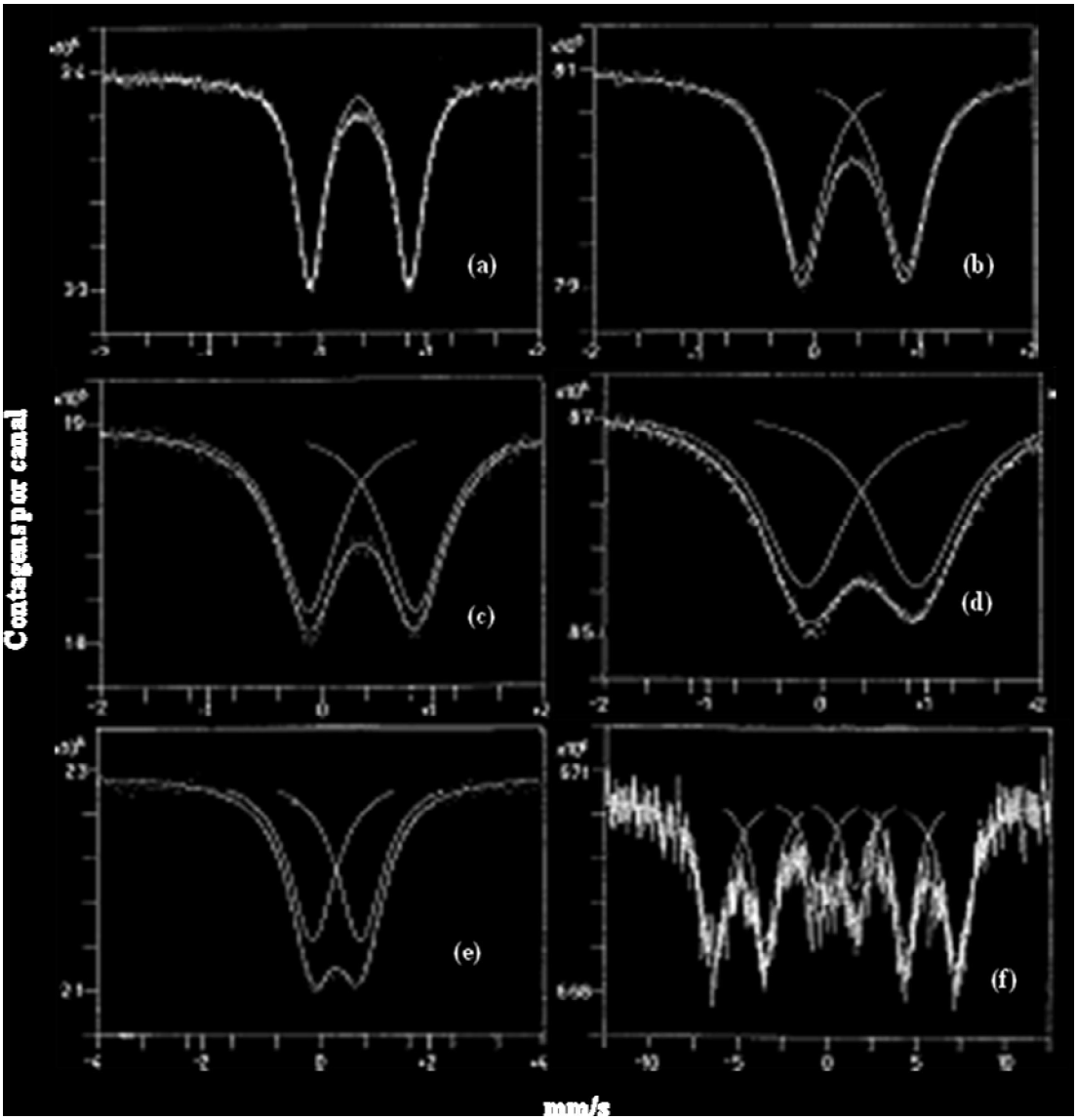


Figura 2.29 - Espectros Mössbauer (^{57}Fe) do Dy_2FeSbO_7: 78 K (a), 48 K (b), 43.8 K (c), 39.7 K (d), 36.9 K (e) e 10.2 K (f) [11].

Tabela 2.4 – Parâmetros hiperfinos para o Dy_2FeSbO_7 [11].

T (K)	Deslocamento Isomérico* (mm/s) (±0,01)	Desdobramento Quadrupolar (mm/s) (±0,005)	Largura de Linha (mm/s) (±0,005)
300,0	0,369	0,888	0,303
78,0	0,481	0,913	0,313
70,0	0,481	0,946	0,354
52,5	0,481	0,925	0,415
48,0	0,488	0,947	0,515
43,8	0,488	0,962	0,661
39,7	0,487	1,016	0,994
36,9	0,478	1,047	1,242

*Relativo ao α-Fe.

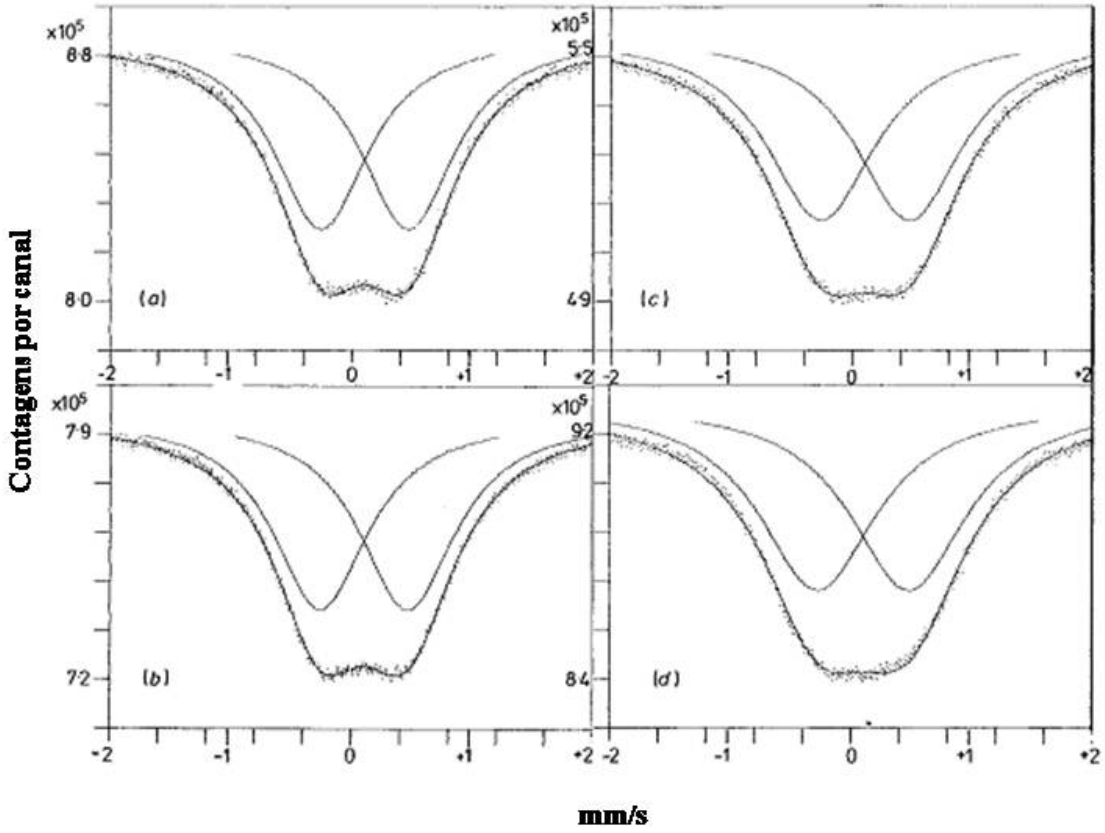


Figura 2.30 - Espectros Mössbauer (^{119}Sn) do $Dy_2Sn_2O_7$: (a) 70 K, (b) 52,5 K, (c) 35 K, (d) 10,2 K. [11]

Tabela 2.5 – Parâmetros hiperfinos para o $Dy_2Sn_2O_7$ [11].

T (K)	Deslocamento Isomérico* (mm/s) (±0,001)	Desdobramento Quadrupolar (mm/s) (±0,005)	Largura de Linha (mm/s) (±0,005)
300,0	**0,064**	**0,693**	**0,966**
70,5	**0,094**	**0,726**	**0,964**
65,0	**0,095**	**0,717**	**0,967**
52,5	**0,097**	**0,721**	**0,978**
48,0	**0,098**	**0,727**	**1,002**
43,8	**0,098**	**0,759**	**1,043**
39,7	**0,101**	**0,752**	**1,086**
35,0	**0,101**	**0,748**	**1,102**
25,1	**0,092**	**0,768**	**1,171**
10,2	**0,100**	**0,775**	**1,176**

*Relativo ao estanhato de bário.

C. L. Chien *et al.* [27], objetivando o estudo do gradiente de campo elétrico, sintetizaram pirocloros do tipo $R_2Z_2O_7$ (onde R é um elemento terra-rara e Z= Ti, Sn, Mo, Pb, etc), amostras estas preparadas por reação do estado sólido. Os resultados de Espectroscopia Mössbauer dos pirocloros $Eu_2Ti_2O_7$, $Eu_2Ru_2O_7$ e $Eu_2Pb_2O_7$ são mostrados na Figura 2.31.

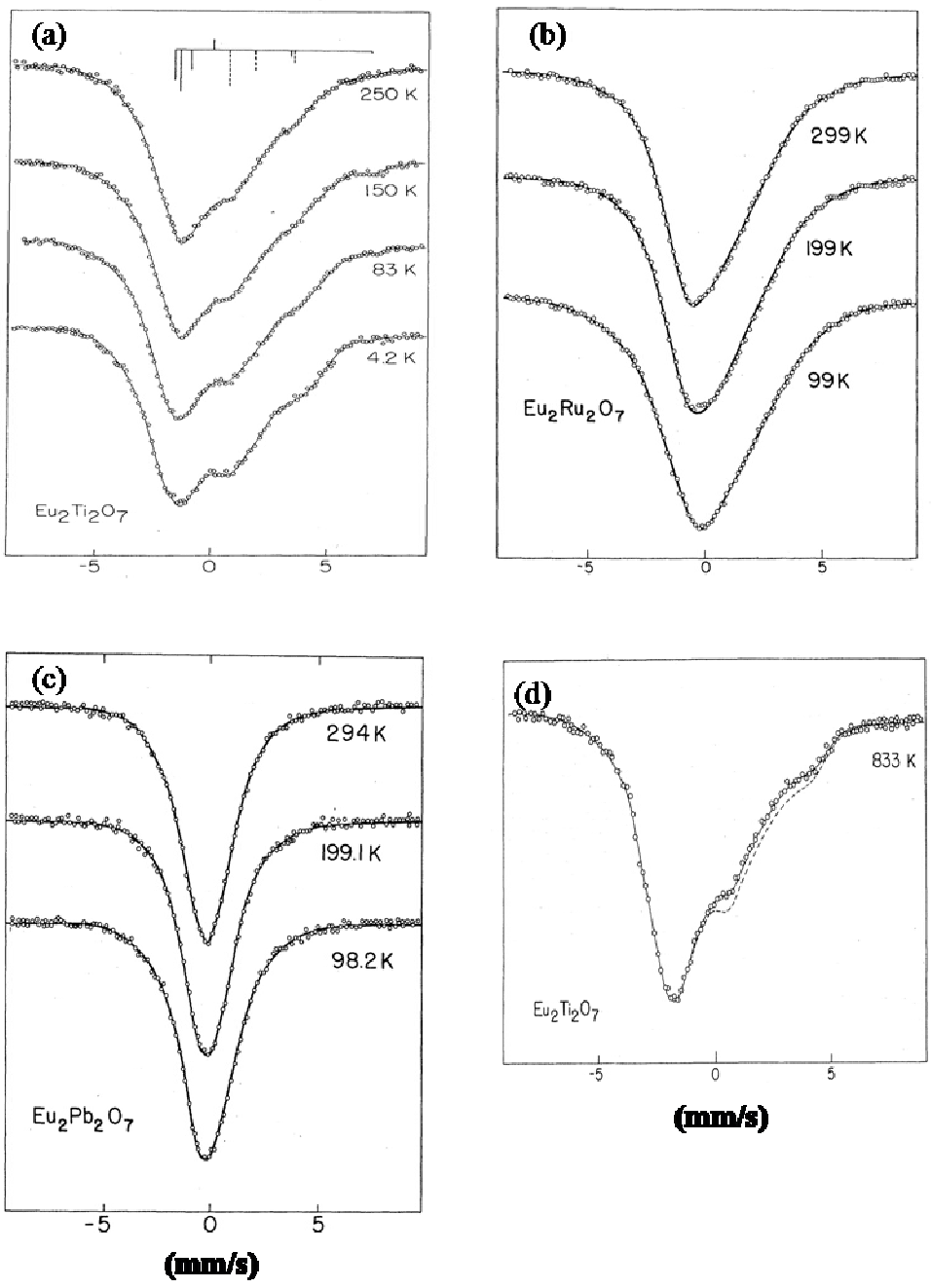


Figura 2.31 - Espectros Mössbauer (^{151}Eu) dos compostos: $Eu_2Ti_2O_7$ (a), $Eu_2Ru_2O_7$ (b), $Eu_2Pb_2O_7$ (c) e $Eu_2Ti_2O_7$ (d) [27].

P. G. Casado *et al.* [12] prepararam amostras policristalinas Gd_2MSbO_7 (M = Cr, Mn, Fe e In) com M_2O_3 (M = Cr, Fe e In), metal Mn e Sb_2O_3em proporções M:Sb:Gd = 1:1:2, onde foram tratadas termicamente no ar por 24h em diferentes temperaturas abaixo de 1470 K, objetivando a preparação e dados cristalográficos destes pirocloros. Os resultados por eles obtidos foram pirocloros cúbicos, grupo espacial Fd3m com Z = 8.

Recentemente **G. M. Veith *et al.*** [14], sintetizaram e caracterizaram novos compostos Ln_2FeMoO_7 (Ln = Y, Dy e Ho). O trabalho recebeu atenção especial em relação à modificação da interação entre os íons Fe – Mo, de ferrimagnética para ferromagnética, mudando da estrutura tipo perovskita para pirocloro.

As amostras foram preparadas de forma estequiométricas e tratadas termicamente por 24h em 1050^0 C. Os resultados por eles obtidos são apresentados na Tabela 2.6 e 2.7, Figura 2.32.

Tabela 2.6 - Parâmetros refinados pelo método Rietveld para os compostos Ln_2FeMoO_7 [14].

	Dy	**Ho**	**Y**
a/Å	7,4361(1)	7,4117(2)	12,8276(7)
b/Å	-	-	7,4062(4)
c/Å	16,9464(3)	16,9197(6)	11,4938(3)
$\beta/^0$	-	-	100,662(5)
Tamanho de grão (Å)	588,8	593,6	441,6
Grupo espacial	R-3	R-3	C2/c
Z	6	6	8
χ^2	1,39	1,72	3,12
R_p, $R_{wp,}$ / %	10,61; 11,82	12,18; 16,42	9,01; 13,79
R_I, R_F, / %	11,53; 9,47	9,80; 7,21	4,00; 4,34

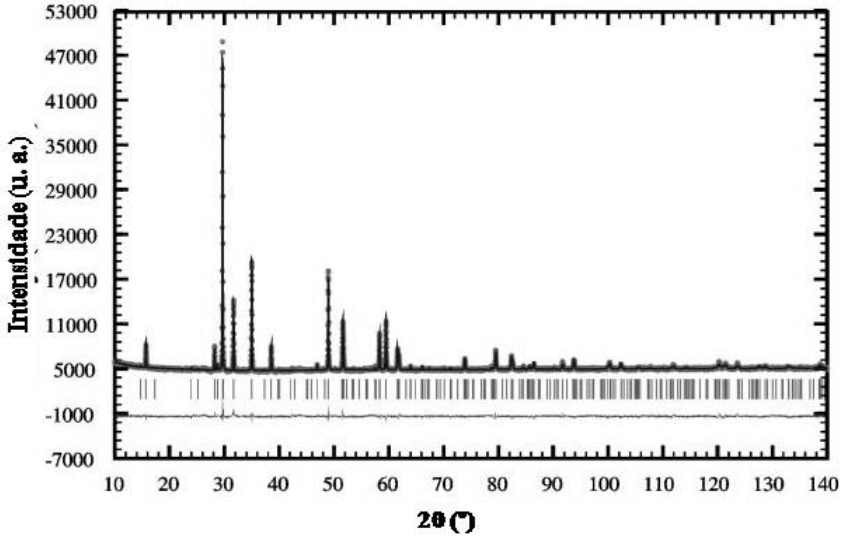


Figura 2.32 – Refinamento Rietveld para o composto Dy_2FeMoO_7, com simetria R-3 [14].

Tabela 2.7 – Parâmetros estruturais refinados para o Ln_2FeMoO_7 (Ln = Dy e Ho) [14].

Átomo		Sítio	Ocupação	x	y	z	B/Å^2
Ln (1):	Dy Ho	3(b)	1	0	0	1/2	0,4(3) 1,6(5)
Ln (2):	Dy Ho	9(d)	1	1/2	0	1/2	1,3(1) 0,6(1)
Fe/Mo(1)		3(a)	0,5/0,5	0	0	0	1,4(7) 1,2(8)
Fe/Mo(2)		9(e)	0,5/0,5	1/2	0	0	1,6(2) 1,5(3)
O(1)		18(f)	1	0,352(5) 0,307(5)	0,204(3) 0,158(8)	0,7720(7) 0,783(1)	1,3(2) 1,8(3)
O(2)		18(f)	1	0,686(5) 0,711(6)	0,802(4) 0,793(6)	0,9755(5) 0,989(1)	=B(O1)
O(3)		6(c)	1	0	0	0,873(2) 0,876(4)	=B(O1)

X. H. Zhao *et al.* [17] procederam a preparação dos compostos $CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$ por método químico, analisando-os pelo método Rietveld. Uma solução aquosa contendo nitrato de cálcio, nitrato de neodímio, nitrato de ferro e oxalato de nióbio foi preparada na proporção Ca:Nd:Fe:Nb=1:1:0.5:1.5. Os precursores foram decompostos a 500 ºC por 3 h e calcinados a 950 ºC por 8 h.

Foram realizadas medidas de difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer. O padrão de difração de raios X ajustado pelo método de Rietveld, apresenta somente a fase pirocloro $CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$ (Figura 2.33). No espectro Mössbauer (Figura 2.34) observa-se um só dubleto, com deslocamento isomérico de 0.38 mm/s e desdobramento quadrupolar 0.61 mm/s, indicando que o Fe^{+3} ocupa apenas um sítio na rede do pirocloro. Além disto, mostra que o composto é paramagnético em temperatura ambiente.

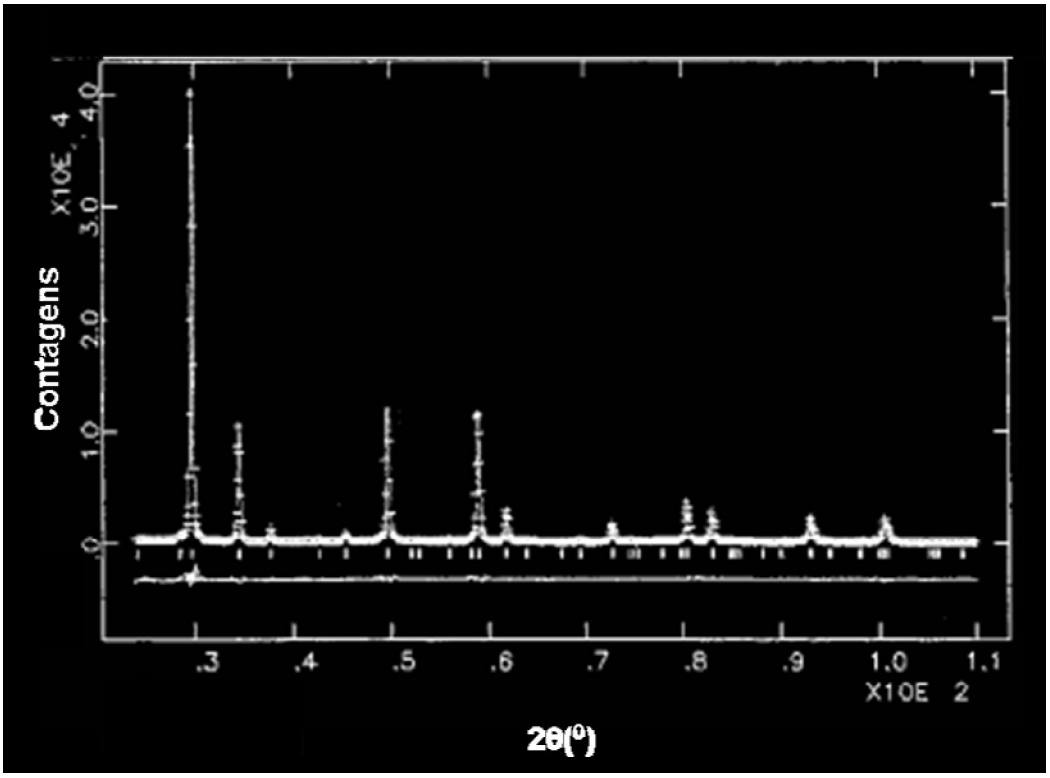


Figura 2.33 – Difratograma refinado para o composto $CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$ [17].

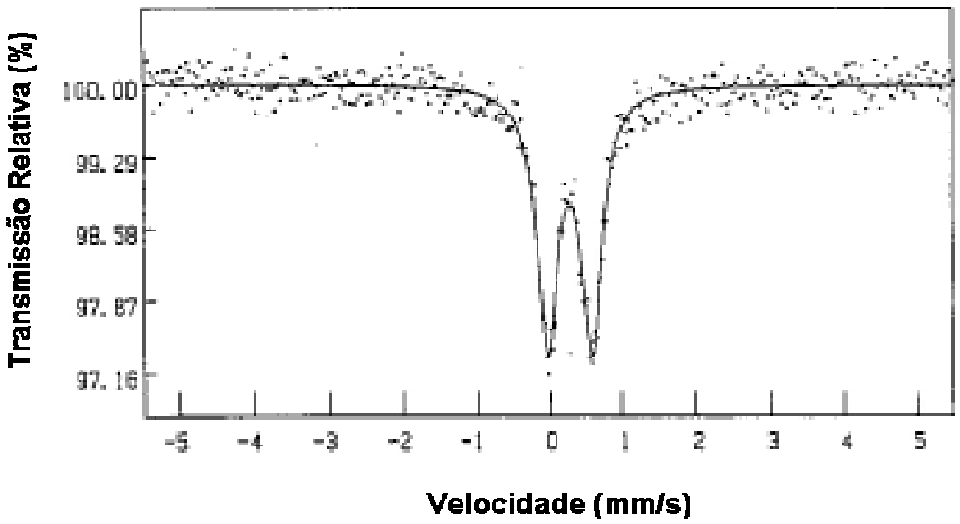


Figura 2.34 - Espectro Mössbauer para o composto $CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O_7$. [17]

N. M. Masaki *et al*. [16] caracterizaram por difratometria de raios X e espectroscopia Mössbauer no ^{151}Eu os sistemas $Eu_2(Ce_{1-x}Zr_x)_2O_7$ e $LnEuZr_2O_7$, conhecidos por apresentarem uma estrutura defeituosa de fluorita. Amostras dos dois sistemas foram preparadas pelo método cerâmico usual, usando pó de ZrO_2, CeO_2, Eu_2O_3 e Ln_2O_3 (Ln=La, Nd, Sm, Gd, Dy, Ho, Y, Er, e Tm). A reação nas misturas foi induzida ao ar, a 1500 ºC por 20 h. O espectro Mössbauer (^{151}Eu) do $LaEuZr_2O_7$, obtido à temperatura ambiente, é mostrado na Figura 2.35. Observa-se um singleto assimétrico, com deslocamento isomérico em torno de 0.5 mm/s, sendo este característico do Eu^{+3}. Devido à interação quadrupolar, o espectro consiste de oito transições, como mostradas na Figura 2.35.

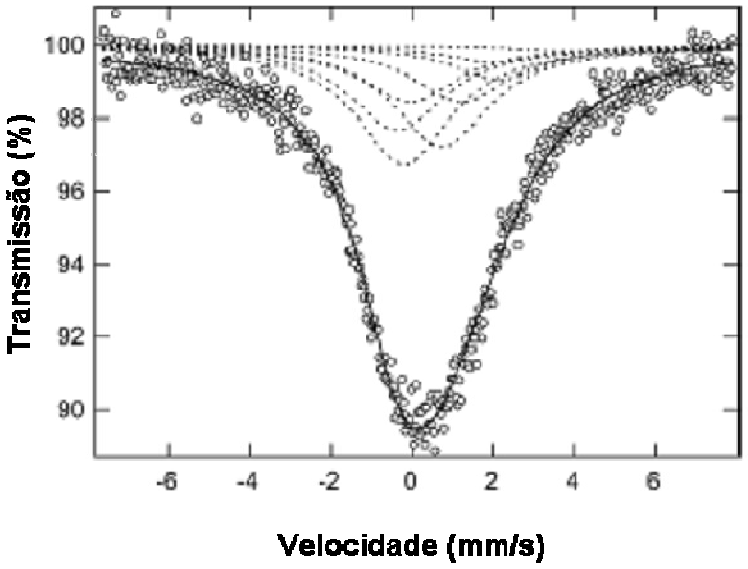


Figura 2.35 - Espectro Mössbauer (^{151}Eu) do $LaEuZr_2O_7$, medido à temperatura ambiente [16].

Antônio F. Fuentes *et al*. [28] sintetizaram por mecanoquímica e caracterizaram microestruturalmente os pirocloros $A_2Ti_2O_7$ (A= Y, Gd e Dy). A estequiometria da mistura utilizada (i.e., TiO_2: A_2O_3) na moagem dos precursores foi 2:1. As moagens foram feitas ao ar, em um moinho de bolas do tipo planetário, com velocidade de rotação de 350 rpm, utilizando-se vaso e esferas de zircônia. Os tempos de moagem foram de 1, 3, 9 e 19 horas.

A Figura 2.36 mostra a evolução do padrão de raios X com o tempo de moagem para o sistema $2TiO_2 + Gd_2O_3$. Depois de uma hora de moagem, as reflexões características apresentam um decréscimo na intensidade (aproximadamente 80%) (Figura 2.36(b)), como resultado de uma diminuição considerável no tamanho dos cristalitos e da introdução de um grande número de defeitos estruturais nos óxidos precursores. Após 19 horas de moagem, verifica-se que, além dos precursores, há a presença da fase $Gd_2Ti_2O_7$. Para o sistema Y_2O_3-$2TiO_2$, com 19 horas de moagem e 12 horas de tratamento térmico, obteve-se somente a fase pirocloro $Y_2Ti_2O_7$ (Figura 2.37).

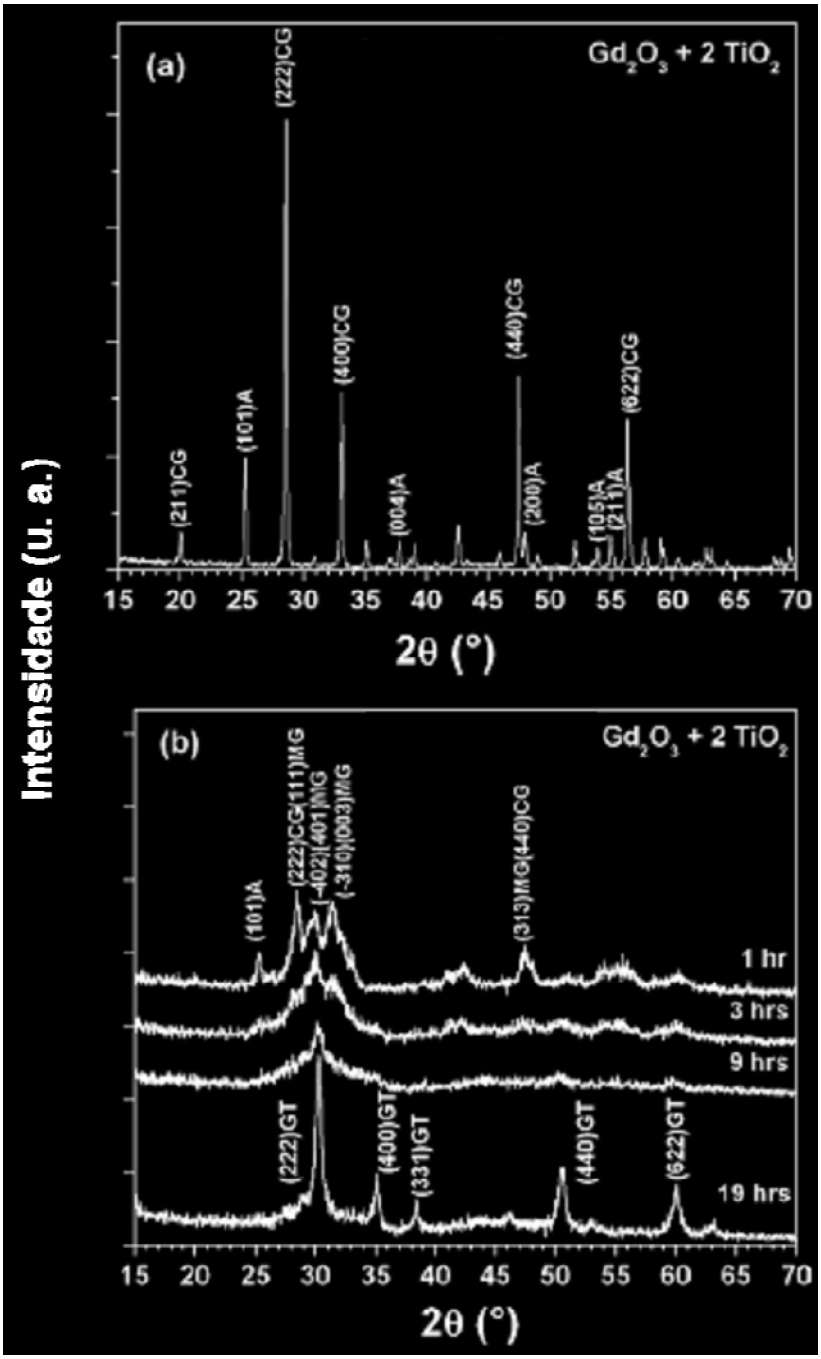


Figura 2.36 – Difratogramas de raios X da mistura $2TiO_2$: Gd_2O_3 original (i. e., não moída) (a) e como-moída por diferentes períodos (b) [28].

CG = Gd_2O_3 cúbico; MG = Gd_2O_3 monoclínico; A = anatásio e GT = $Gd_2Ti_2O_7$.

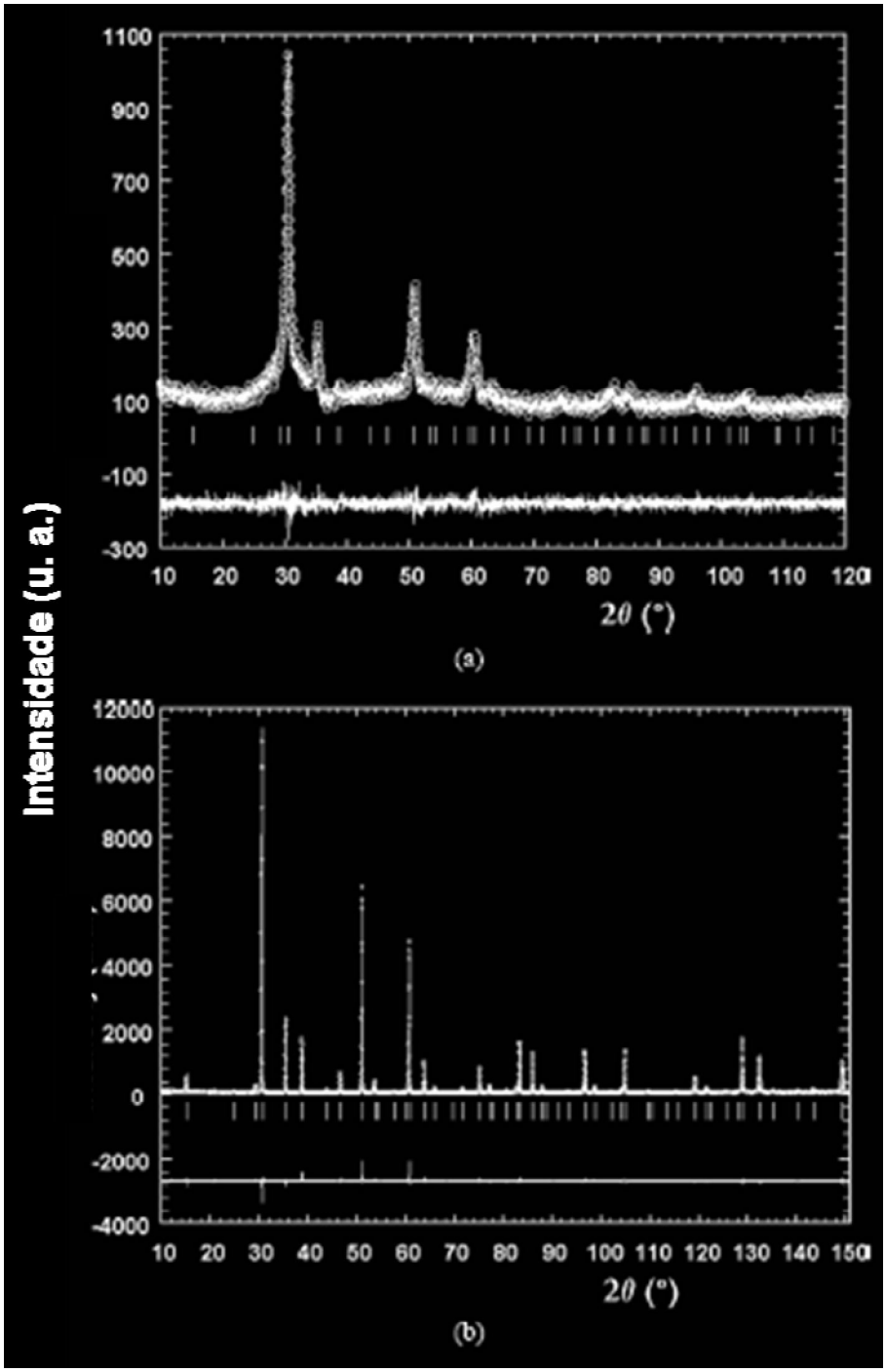


Figura 2.37 - Difratograma de raios X para o $Y_2Ti_2O_7$ obtido por 19 h de moagem (a). Difratograma de raios X para o $Y_2Ti_2O_7$ com 19 h de moagem, tratada termicamente a 1200ºC por 12 horas (b) [28].

Bruno Tolla *et al*. [29] obtiveram a fase pirocloro $Ce_2Sn_2O_7$, reagindo no estado sólido CeO_2 e SnO_2, no intervalo de 400^0C a 700^0C. Este pirocloro foi caracterizado por espectroscopia Mössbauer (^{119}Sn) a 78 K e o espectro é mostrado na Figura 2.38. Os parâmetros hiperfinos obtidos para esta fase são apresentados na Tabela 2.8. O respectivo difratograma de raios X (Figura 2.39) indica somente a presença da fase pirocloro $Ce_2Sn_2O_7$.

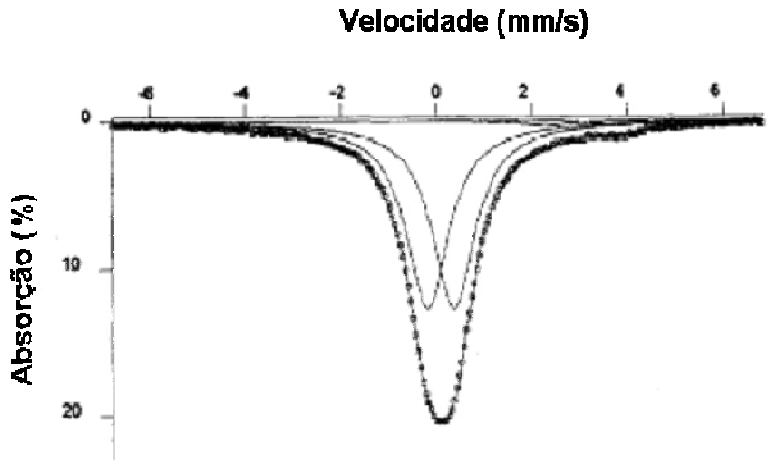


Figura 2.38 - Espectro Mössbauer (^{119}Sn) do $Ce_2Sn_2O_7$, obtida a 78 K [29].

Tabela 2.8 - Parâmetros hiperfinos do pirocloro $Ce_2Sn_2O_7$ [29].

T (K)	íon	Porcentagem (%)	δ(mm/s)	ΔE_Q(mm/s)	Γ(mm/s)
293	Sn^{4+}	100	0,070	0,538	0,972
78	Sn^{4+}	97	0,116	0,549	1,082
	Sn^{2+}	3	3,1	1,6	1,3

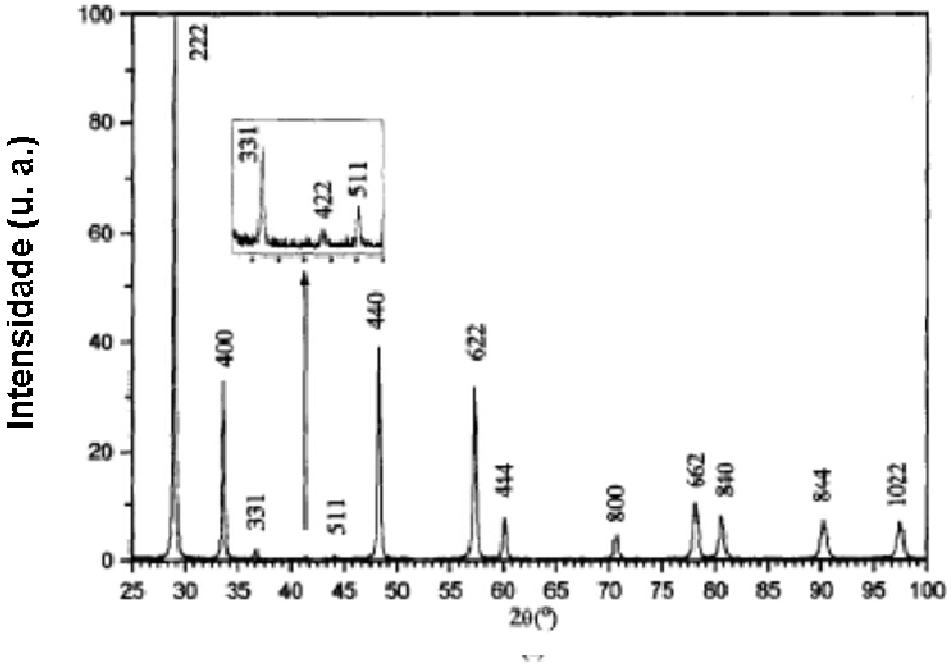


Figura 2.39 - Difratograma de raios X do composto $Ce_2Sn_2O_7$ [29].

H. C. Kim *et al*. [30] estudaram as propriedades magnéticas como função da pressão, aplicada *in situ*, do pirocloro $Gd_2Mo_2O_7$.

A Figura 2.40 mostra a magnetização em função do campo aplicado, M(H), para pressões até 16 kbar. Segundo os autores, a magnetização em pressão ambiente revela claramente um comportamento ferromagnético para a saturação.

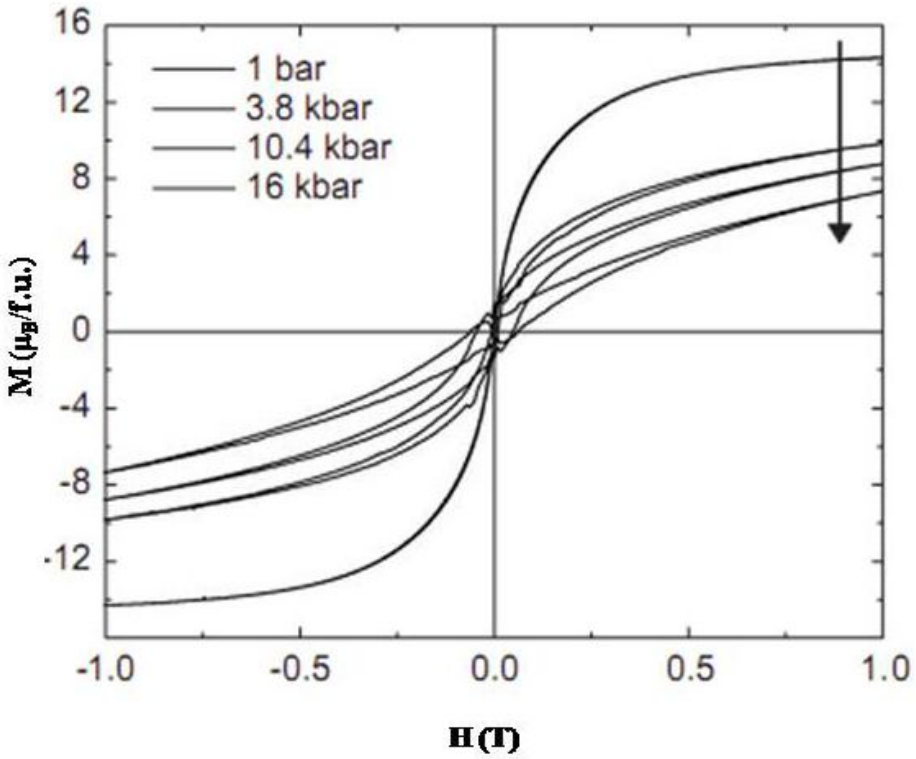


Figura 2.40 - Medidas de magnetização em função do campo aplicado, obtidas em diferentes pressões para o $Gd_2Mo_2O_7$ [30].

Ji-De Wang *et al.* [31] investigaram a formação de óxidos complexos do tipo $La_{1.95}Ca_{0.05}M_2O_{7-\delta}$. Amostras do tipo $La_{1.95}Ca_{0.05}M_2O_{7-\delta}$ (com M = Ce, Zr) foram preparadas pelo método sol-gel e sinterizadas a 1500 ^{0}C por 10 h. Os difratogramas de raios X, confirmaram a presença do óxido monofásico com estrutura do tipo pirocloro para a amostra $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$ e uma estrutura defeituosa de fluorita $La_{1.95}Ca_{0.05}Ce_2O_{7-\delta}$, mostradas nas Figuras 2.41 e 2.42.

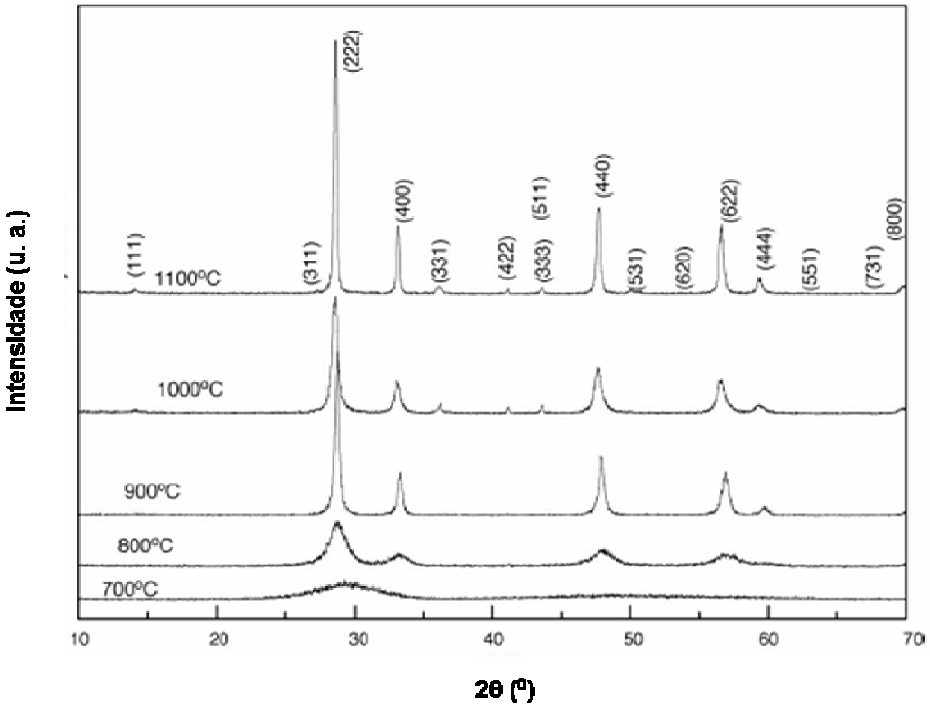


Figura 2.41 - Difratogramas de raios X para o $La_{1.95}Ca_{0.05}Zr_2O_{7-\delta}$, obtidos em diferentes temperaturas [31].

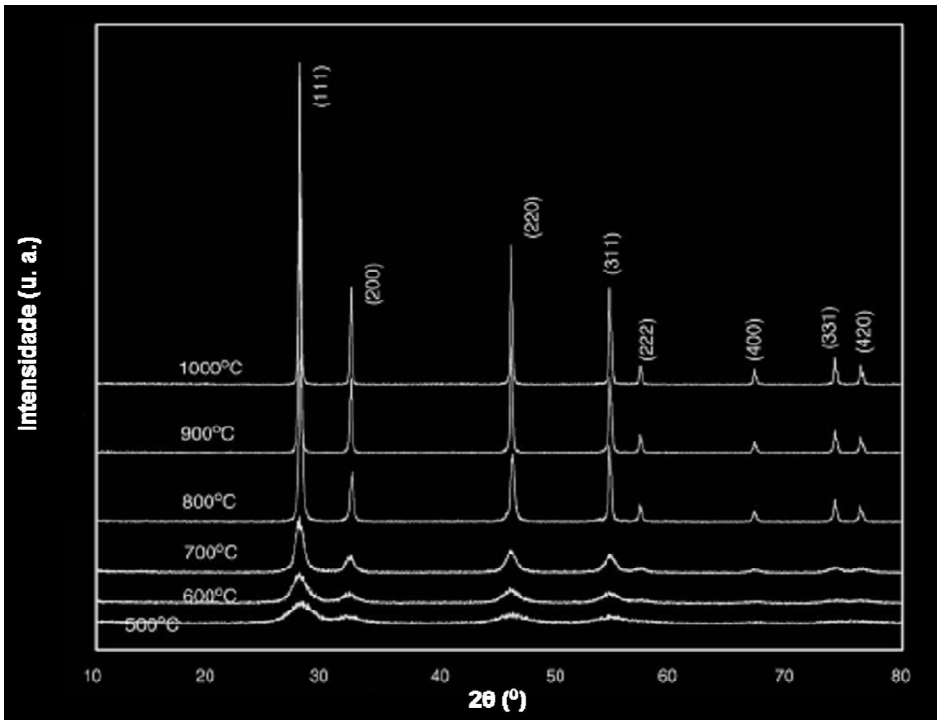


Figura 2.42 - Difratogramas de raios X para o $La_{1.95}Ca_{0.05}Ce_2O_{7-\delta}$, obtidos em diferentes temperaturas [31].

G. Garcia-Martinez *et al.* [32], estudaram a evolução de fases induzida pela moagem da mistura Ln_2O_3: 2.TiO_2 (com Ln= Gd e Dy) e observaram que, para os dois sistemas, há o aparecimento da fase pirocloro depois de 19h de moagem (Figuras 2.43).

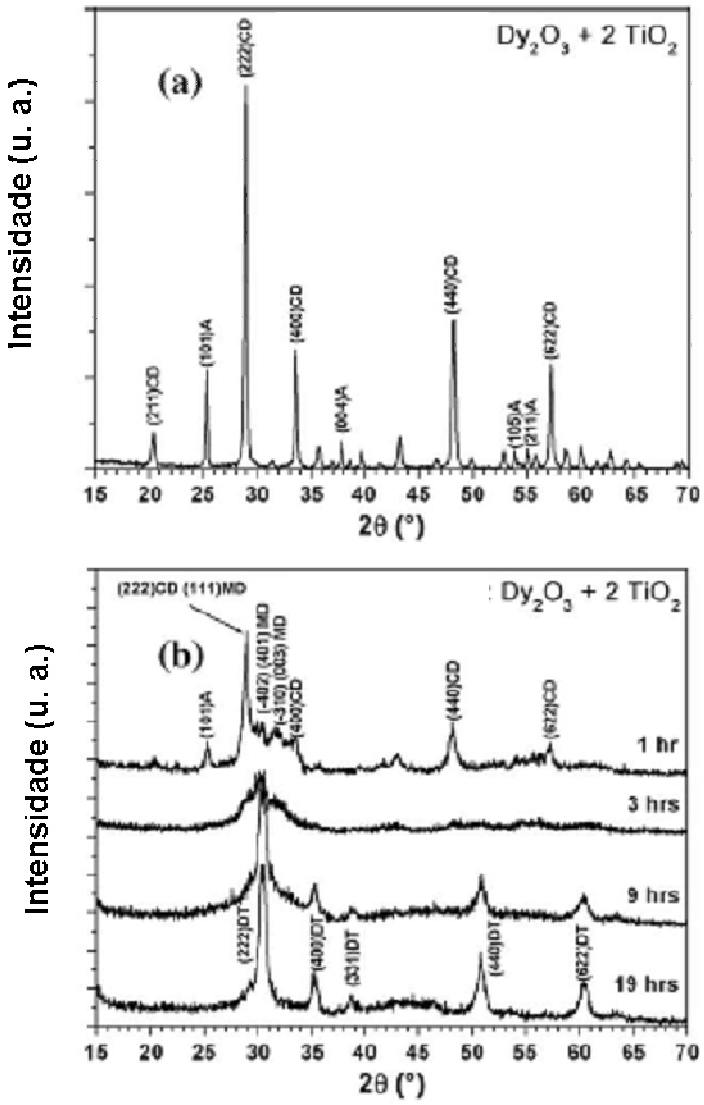


Figura 2.43 – Difratogramas de raios X da mistura de $2TiO_2$:Dy_2O_3 original (i. e., não-moída) (a) e como-moída por diferentes períodos (b); [32].
CD = Dy_2O_3 cúbico; MD = Dy_2O_3 monoclínico; A = anatásio e DT = $Dy_2Ti_2O_7$.

S. J. Patwe *et al*. [33] sintetizaram pirocloros, por reação do estado sólido entre os precursores CeO_2, ZrO_2 e Gd_2O_3. As amostras foram preparadas na estequiometria $Gd_2Zr_{2-x}Ce_xO_7$, pastilhadas e tratadas termicamente a 1300ºC por 36h. Posteriormente, foram sinterizadas a 1400ºC por 48h. A Figura 2.44, apresenta os difratogramas de raios X das amostras $Gd_2Zr_{2-x}Ce_xO_7$ (para x=0, 0.1, 1, 1.9 e 2), onde se observa somente a fase pirocloro para cada amostra.

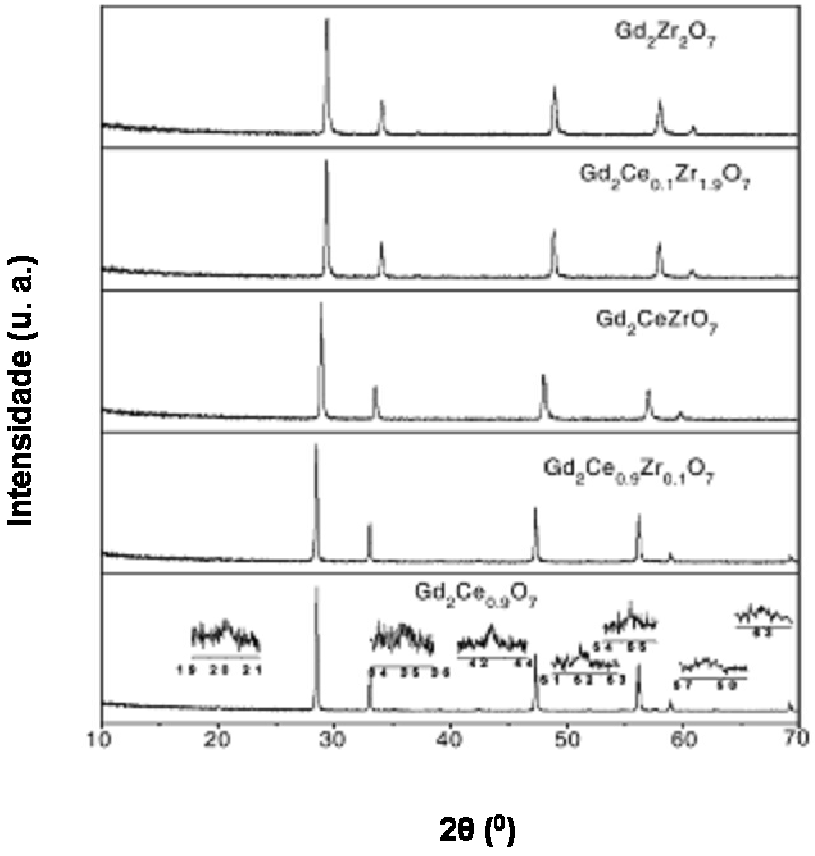


Figura 2.44 – Difratogramas de raios X para os pirocloros $Gd_2Zr_{2-x}Ce_xO_7$ (x= 0, 0.1, 1, 1.9 e 2) [33].

Zhounguang Lu *et al*. [34] sintetizaram pelo método sol-gel nanocristais (40 nm) de $Y_2Sn_2O_7$ com estrutura de pirocloro. A rota química envolveu o uso eventual de

surfactante. Os nanopós foram tratados termicamente a 1000 ºC por 3 h. A Figura 2.45 apresenta resultados de difratometria de raios X para amostras tratadas termicamente.

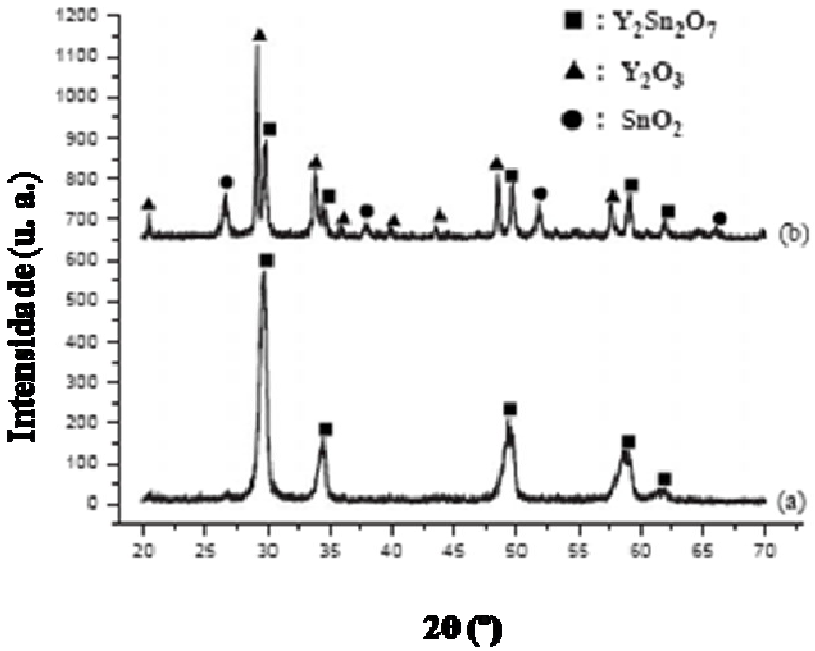


Figura 2.45 - Difratogramas de raios X das amostras (tratadas termicamente) preparadas com (a) e sem (b) surfactante [34].

N. Taira *et al.* [35] realizaram medidas de difração de nêutrons em amostras policristalinas de $Er_2Ru_2O_7$, preparadas pelo método cerâmico convencional (i. e., de reação do estado sólido entre Er_2O_3 e RuO_2). A reação foi conduzida ao ar, a 1320 K durante 12 h. O material resultante foi pastilhado e reaquecido ao ar, agora a 1470 K por 36 h. Resultados de medidas de difração de raios X revelaram a presença de uma pequena quantidade de Er_2O_3, além da própria fase pirocloro. A Figura 2.46 mostra os espectros refinados de difração de nêutrons, tomados a 300 K e 3 K.

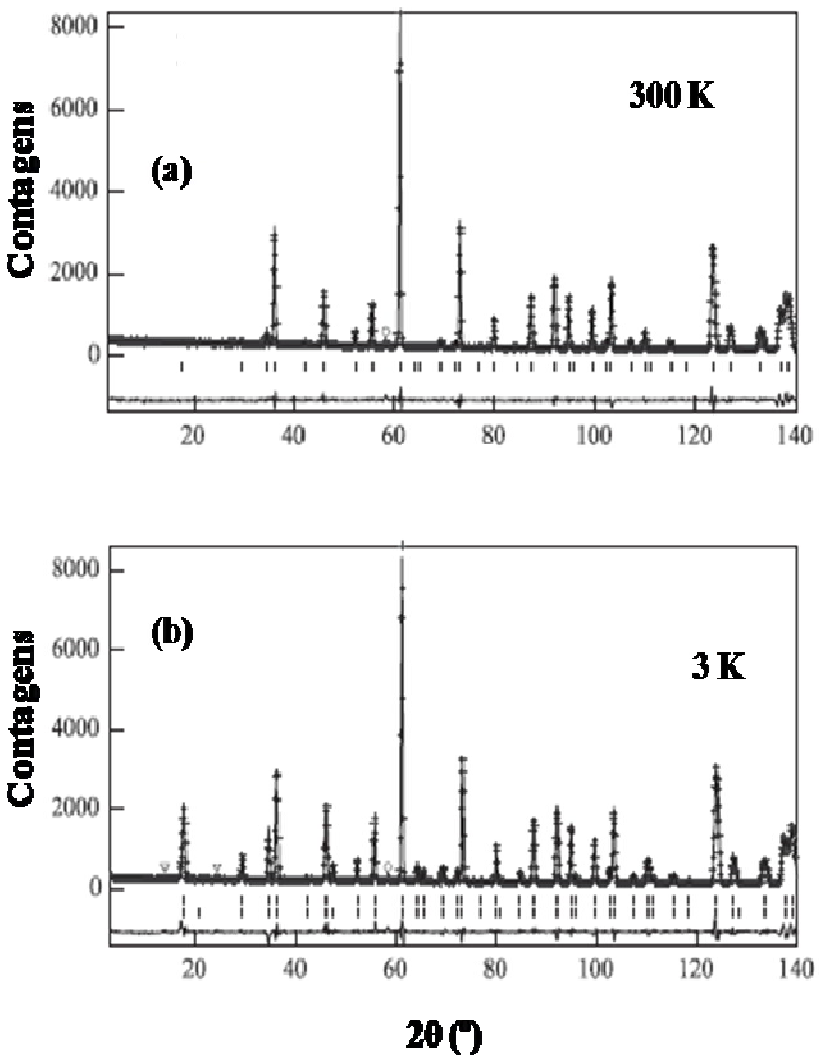


Figura 2.46 - Difração de nêutrons para o $Er_2Ru_2O_7$: medida a 300 K (a) e a 3 K (b) [35].

J. M. Sohn *et al*. [36] sintetizaram pirocloros $Ln_2B_2O_7$ (Ln=Sm, Eu, Gd e Tb; B=Ti ou Zr) pelo método sol-gel, seguido de calcinação a 1200ºC. A Figura 2.47 mostra os resultados de difratometria de raios X para os compostos sintetizados.

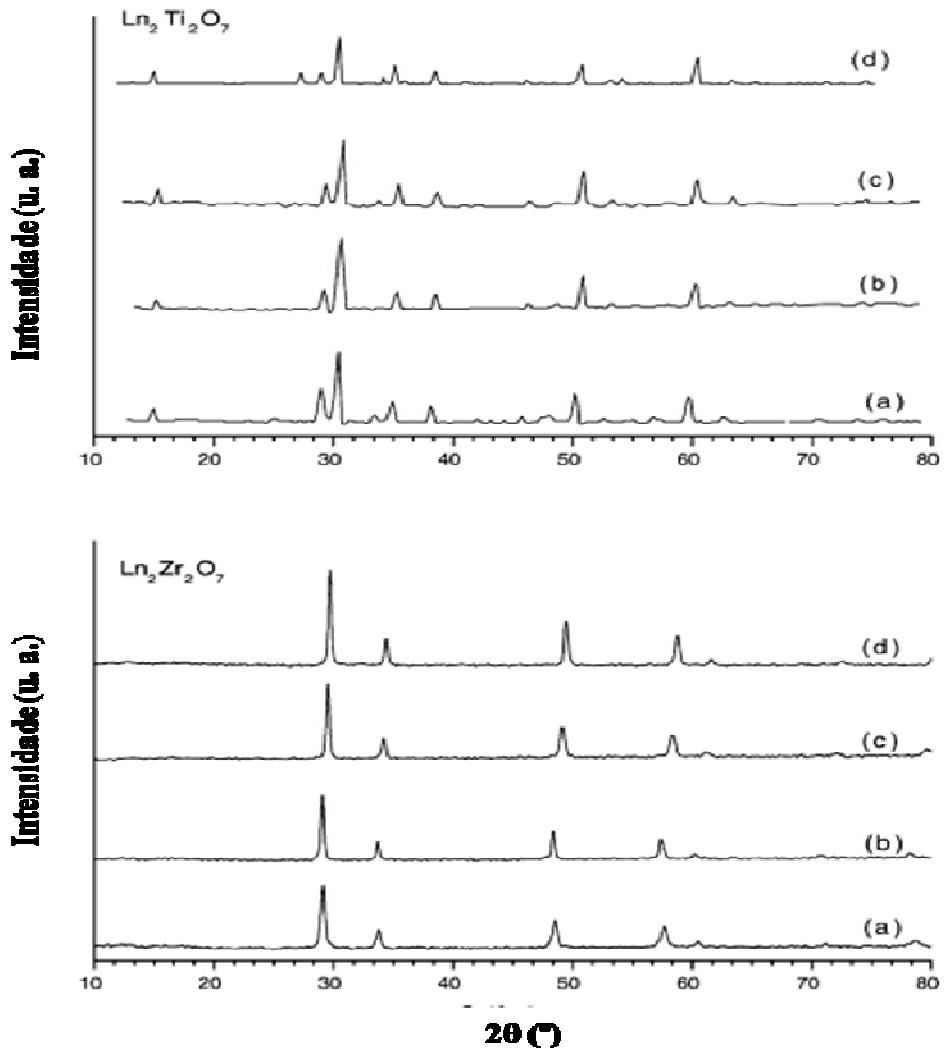


Figura 2.47 - Difratogramas de raios X para os pirocloros $Ln_2B_2O_7$: Ln = Sm (a), Eu (b) Gd (c) e Tb (d) [36].

Z. Zou *et al*. [37] estudaram o efeito da substituição do In^{3+} por Fe^{3+}, através da preparação das amostras policristalinas de Bi_2MNbO_7, (M= Fe, In) pelo método de reação do estado sólido entre os precursores In_2O_3, α-Fe_2O_3, $Bi_2(CO_3)_3$ e Nb_2O_5. Quantidades estequiométricas dos precursores foram misturadas, prensadas em pequenas pastilhas e

sinterizadas em forno resistivo. A difratometria de raios X revelou que o pirocloro Bi_2FeNbO_7 cristaliza a uma temperatura de 1080ºC (Figura 2.48).

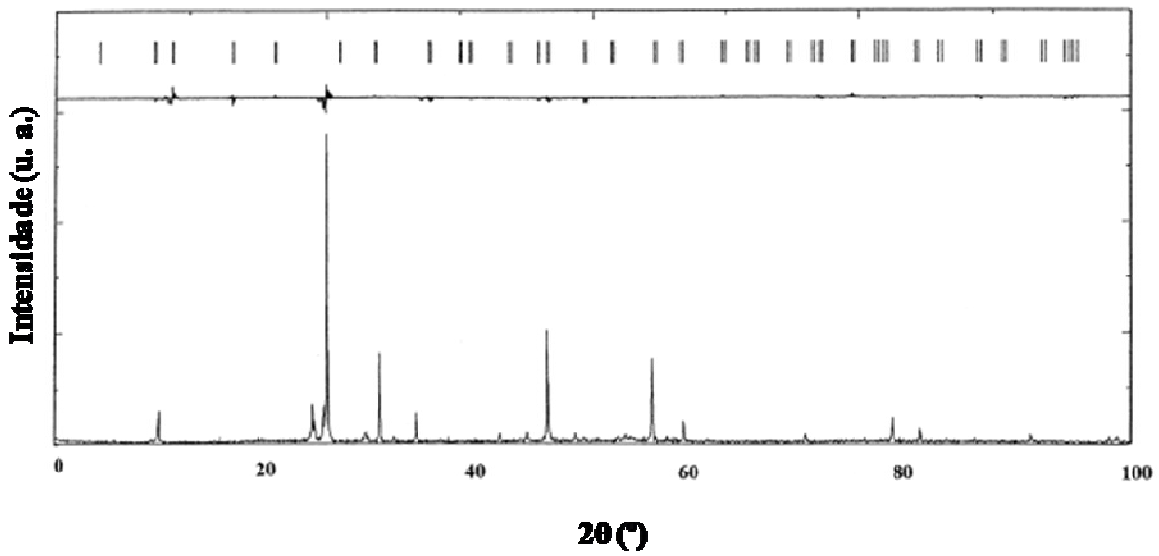


Figura 2.48 – Difratograma de raios X para o Bi_2FeNbO_7 [37].

Em outro trabalho, **Z. Zou *et al***. [38] sintetizaram o Bi_2InNbO_7, também por reação do estado sólido. Os resultados de difratometria de raios X são mostrados na Figura 2.49, para as amostras de Bi_2InNbO_7 sinterizadas por 50 h a 900 ºC, 950 ºC, 1080 ºC e 1100 ºC. Verifica-se que a amostra é totalmente monofásica quando o tratamento térmico é feito a partir de 1080 ^{0}C.

S. Uma e J. Gopalakrishnan [39] sintetizaram pirocloros do tipo $A_2BB'O_7$ (com A=La, Nd; e BB'=Pb, Sn, Bi) por reação da mistura estequiométrica de A_2O_3 e $PbO_2/SnO_2/Bi_2O_3$ em KOH tratada termicamente no intervalo de 300-450ºC. A Figura 2.50 mostra os resultados de difratometria de raios X e os respectivos dados difratométricos são apresentados na Tabela 2.9.

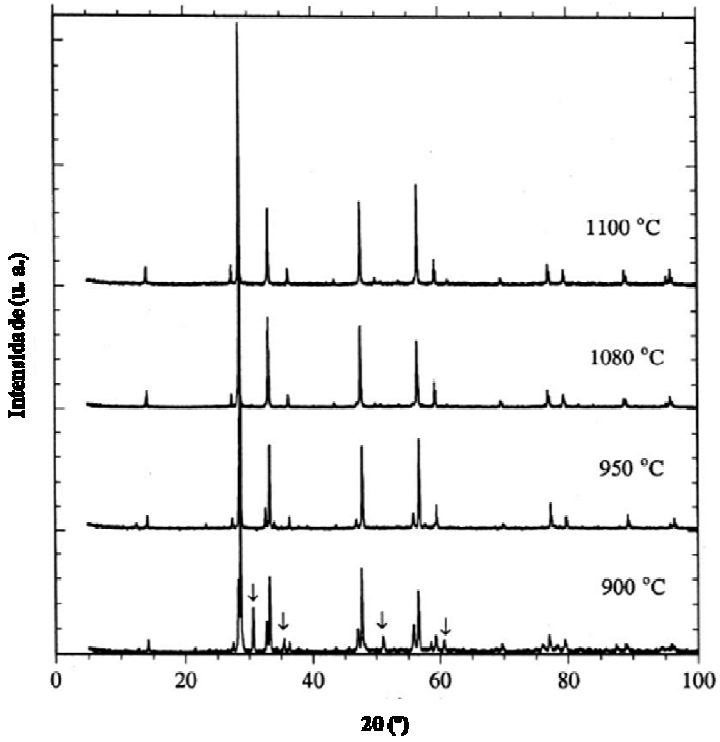


Figura 2.49 - Difratogramas de raios X para o Bi_2InNbO_7 preparado em diferentes temperaturas [38]. As flechas indicam a presença de fases espúrias.

Tabela 2.9 – Dados da difratometria de raios X para os pirocloros $La_2Bi_2O_7$ e $La_2Pb_{1.5}Bi_{0.5}O_7$ [39].

hkl	$La_2Bi_2O_7$					La_2BiPbO_7			
	d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	I_{cal} [a]		d_{obs} (Å)	d_{cal} (Å)	I_{obs}	I_{cal} [a]
111	6,417	6,473	2,3	6,9		6,371	6,354	4,5	6,8
311	3,376	3,380	4,5	5,2		3,326	3,318	6,1	5,1
222	3,243	3,236	100,0	100,0		3,181	3,178	100,0	100,0
400	2,805	2,803	36,4	35,6		2,755	2,751	34,8	35,5
333	-	2,158	-	1,5		2,117	2,118	2,8	1,5
440	1,981	1,982	36,4	38,2		1,945	1,945	34,8	37,5
531	1,887	1,895	3,0	1,1		1,863	1,860	1,4	1,1
622	1,689	1,690	30,0	33,9		1,664	1,659	33,4	33,0
444	1,621	1,618	6,8	8,3		1,588	1,588	8,6	8,1
731	-	1,460	-	1,0		1,432	1,433	1,4	1,0
800	1,400	1,401	4,5	4,2		1,374	1,376	4,3	4,1
a = 11,211(7) Å						a = 11,005 (7) Å			

[a] Calculado pelo programa LAZY PULVERIX usando os parâmetros de posição do $La_2Sn_2O_7$.

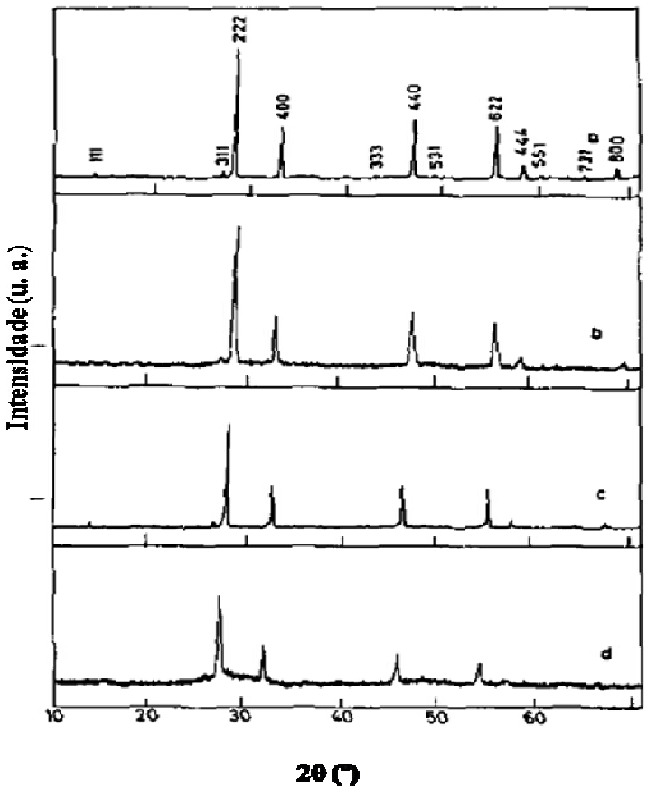


Figura 2.50 - Difratogramas de raios X para os compostos $La_2Pb_2O_7$ (a), La_2PbSnO_7 (b), $La_2Pb_{1.5}Bi_{0.5}O_7$ (c) e $La_2Bi_2O_7$ (d) [39].

R. Kanno *et al*. [40] sintetizaram óxidos ternários $A_2Ru_2O_7$ (A=Bi, Y) e pseudo-ternários $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$, por tratamento térmico da mistura em quantidades molares apropriadas de RuO_2, Bi_2O_3 e Y_2O_3. Propriedades monofásicas com estrutura pirocloro foram obtidas para a amostra pseudo-ternária $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$, isto deve-se ao fato de que a obtenção da solução sólida aumenta no intervalo de temperatura de 900-1200ºC, aumentando também, a concentração de ítrio. A Figura 2.51 mostra medidas de difratometria de raios X de amostras monofásicas. A dependência do parâmetro de rede com a composição para $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ ($0 \leq x \leq 2.0$), pode ser vista na Figura 2.52.

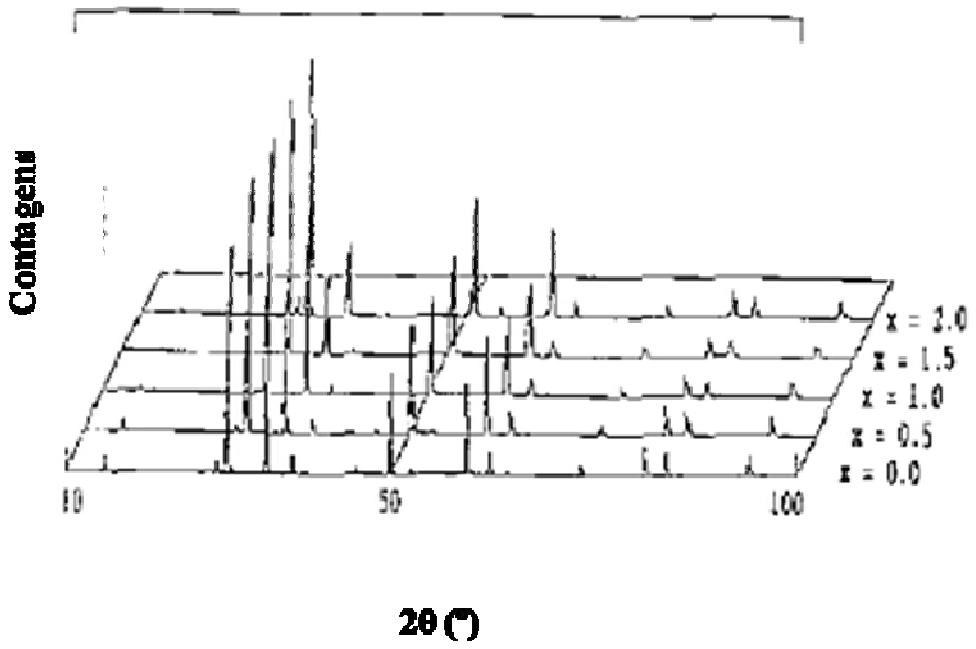


Figura 2.51 - Difratometria de raios X para o $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ [40].

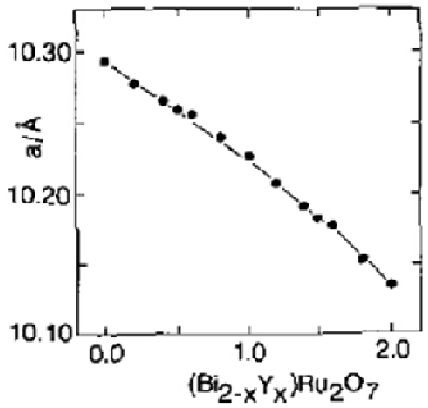


Figura 2.52 – Dependência do parâmetro de rede com a composição para o $Bi_{2-x}Y_xRu_2O_7$ [40].

N. P. Raju *et al.* [41] reportaram a curva inverso da susceptibilidade *versus* temperatura (B = 0,01 T) para o pirocloro $Gd_2Ti_2O_7$. A curva obedece o comportamento de Currie-Weiss [42] no intervalo de 10 K a 300 K, como mostra a Figura 2.53.

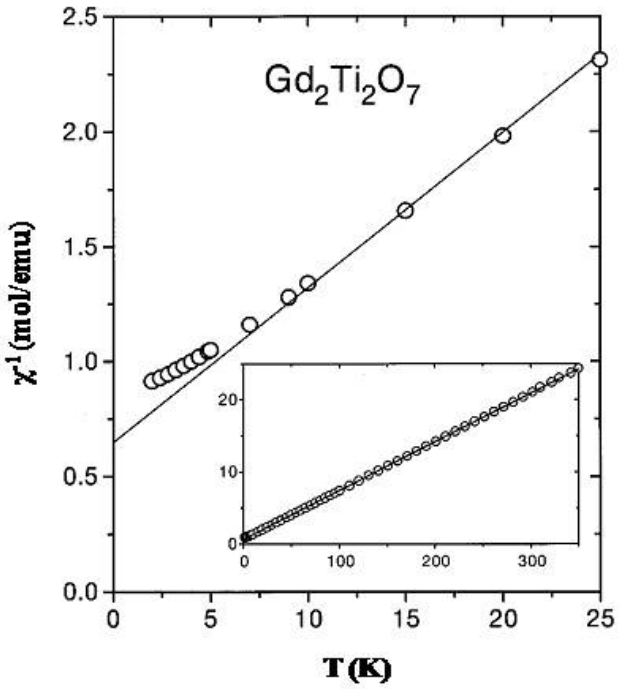


Figura 2.53 – Inverso da susceptibilidade *versus* temperatura (B = 0,01 T) para a amostra $Gd_2Ti_2O_7$ [41].

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Introdução:

Neste capítulo, descreveremos os procedimentos de preparação das amostras estudadas neste trabalho. Serão especificadas as amostras particularmente preparadas e detalhes sobre as técnicas de caracterizações empregadas.

3.2. Preparação das amostras:

As amostras foram sintetizadas a partir da moagem dos precursores em um moinho de bolas do tipo planetário, Fritsch – modelo Pulverisette 6 (Figura 3.1). Este equipamento pode aplicar ao vaso de moagem, onde estão contidas as esferas e a amostra, uma rotação de até 600 rpm. Possui um controle eletrônico do tempo de moagem, o que permite a realização de moagens por períodos contínuos ou intercalados por interrupções programadas. Este procedimento foi adotado, uma vez que longos e contínuos tempos de moagem podem elevar a temperatura no interior do vaso e, conseqüentemente, a temperatura da amostra. Isto é indesejável, pois se perde o controle sobre esta variável. Os precursores utilizados para a síntese estão listados abaixo.

Precursor	Gd_2O_3	Fe_2O_3	Eu_2O_3	Dy_2O_3	Y_2O_3	Sb_2O_3	WO_3	Ta_2O_5	Nb_2O_5	TiO_2
Pureza (%)	99,9	99,945	99,9	99,9	99,99	99,0	99,998	99,85	99,9	99,9



Figura 3.1 - Moinho do tipo planetário, da marca Fritsch (modelo Pulverisette 6), juntamente com o vaso de moagem.

A razão massa das esferas / massa da amostra foi mantida constante em todas as moagens realizadas, onde esta razão é de (30:1).

O vaso de moagem utilizado para a preparação destas amostras foi um vaso de alumina com capacidade de 80 ml e esferas de zircônia.

Com relação à atmosfera de moagem, utilizou-se o argônio para a preparação das mesmas, com uma velocidade de rotação de 300 rpm, mantida constante e intervalos de tempo de 10 min de intervalos a cada 1 h de moagem. Os tempos de moagens utilizados na preparação das amostras foram de 3 h a 6 h.

Fez-se a utilização dos óxidos precursores mencionados acima, obedecendo-se as seguintes relações estequiométricas na preparação das amostras.

Sistema ternário $A_2B_2O_7$:

$$\mathbf{TR_2O_3 + 2\ (TiO_2) \rightarrow TR_2Ti_2O_7}$$

Sistemas pseudo-ternários $A_2Fe_nB_mO_7$ (neste trabalho também designados por TR / B), para os casos onde n = m = 1, e n = 4/3 e m = 2/3 (ver tabela abaixo):

$$\mathbf{TR_2O_3 + 1/2\ (Fe_2O_3) + 1/2\ (B_2O_5) \rightarrow TR_2FeBO_7}$$

$$\mathbf{TR_2O_3 + 2/3\ (Fe_2O_3) + 2/3\ (BO_6) \rightarrow TR_2Fe_{4/3}B_{2/3}O_7}$$

Os pirocloros sintetizados foram:

SISTEMA ⇓				
$TR_2Ti_2O_7$	**$Gd_2Ti_2O_7$**	**$Eu_2Ti_2O_7$**	**$Dy_2Ti_2O_7$**	**$Y_2Ti_2O_7$**
TR / Ta	**Gd_2FeTaO_7**	**Eu_2FeTaO_7**	**Dy_2FeTaO_7**	**Y_2FeTaO_7**
TR / Sb	**Gd_2FeSbO_7**	**Eu_2FeSbO_7**	**Dy_2FeSbO_7**	**Y_2FeSbO_7**
TR / Nb	**Gd_2FeNbO_7**	**Eu_2FeNbO_7**	**Dy_2FeNbO_7**	**Y_2FeNbO_7**
TR / W	**$Gd_2Fe_{4/3}W_{2/3}\ O_7$**		**$Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}\ O_7$**	**$Y_2Fe_{4/3}W_{2/3}\ O_7$**

Após as moagens, foram realizados tratamentos térmicos no pó resultante, em um forno resistivo (marca Sanchis) (Figura 3.2), por períodos de 24 h para as amostras que contém titânio ou tântalo, e de até 168 h para as amostras que contém antimônio ou tungstênio, a uma temperatura de 1100ºC, em um fluxo de oxigênio. Já para as amostras

que contém nióbio, os tratamentos térmicos foram a 1400 ^{0}C, durante 12 h em atmosfera livre.

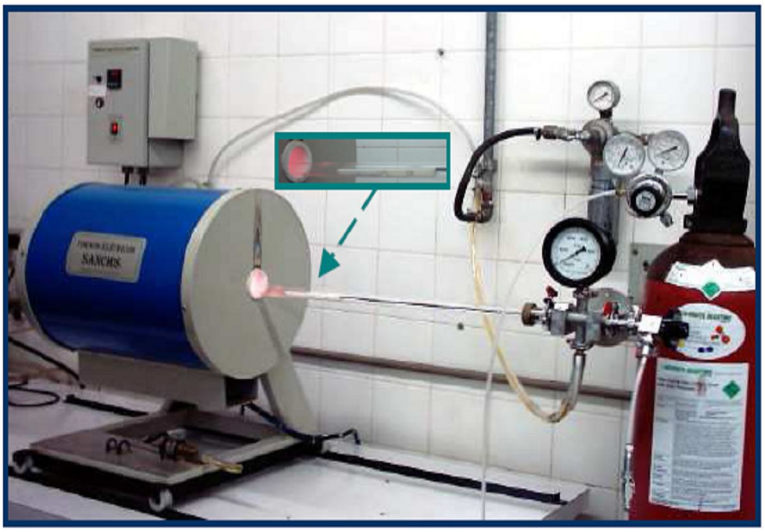


Figura 3.2 - Forno resistivo utilizado para os tratamentos térmicos.

3.3. As Caracterizações:

As técnicas de caracterização empregadas foram: a difração de raios X (DRX), a espectroscopia Mössbauer (EM) e técnicas de magnetometria.

As medidas de DRX foram realizadas utilizando-se dois equipamentos diferentes: um difratômetro automatizado SIEMENS D500 (do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul) e um Shimadzu - 6000 (da Central Analítica da Universidade Estadual de Maringá), ambos operando na geometria convencional (θ - 2θ). A radiação utilizada foi a K_α do cobre (λ_1 = 1,54060 Å e λ_2 = 1,54439 Å) e todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente (300 K).

Os difratogramas de raios X foram analisados aplicando-se o método de refinamento Rietveld (Fullprof), e com o auxílio das fichas do arquivo PDF [12].

Para a análise magnética das amostras produzidas, foi utilizado um sistema PPMS da Quantum Design (IF-UFRJ). O sistema PPMS permite que sejam realizadas, entre outras, medidas de calor específico, resistividade (sistema 4 pontas), susceptibilidade AC e magnetização DC (único modo aproveitado neste trabalho).

Neste trabalho, foram obtidas a partir do PPMS, especificamente, curvas de magnetização *versus* temperatura e magnetização *versus* campo magnético aplicado.

As especificações de operação deste equipamento para as caracterizações apontadas foram:

- Intervalo de temperatura: 2 K, 10 K, 50 K e 300 K.

- Intervalo de amplitude de campo aplicado : 0 – 10000 (Oe)

Uma representação esquemática para o sistema PPMS utilizado pode ser visto na Figura 3.3.

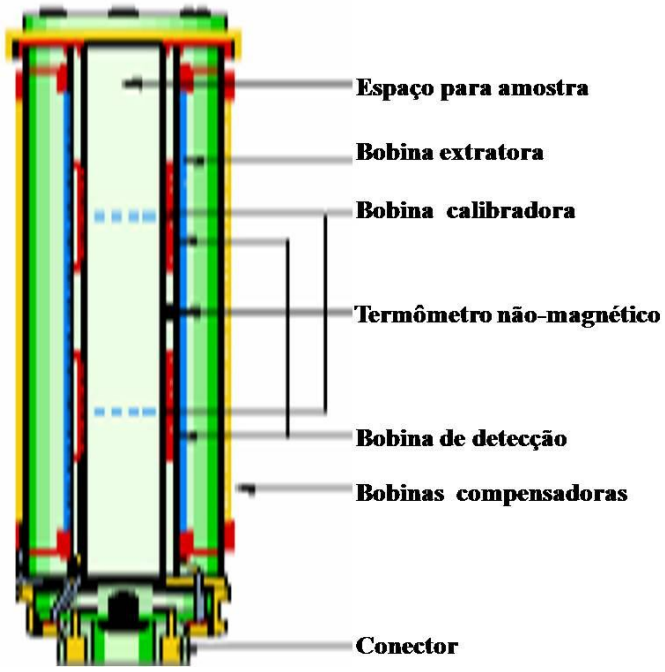


Figura 3.3 - Representação esquemática de um sistema PPMS.

O espectrômetro utilizado para a obtenção dos espectros Mössbauer está esquematicamente representado na Figura 3.4.

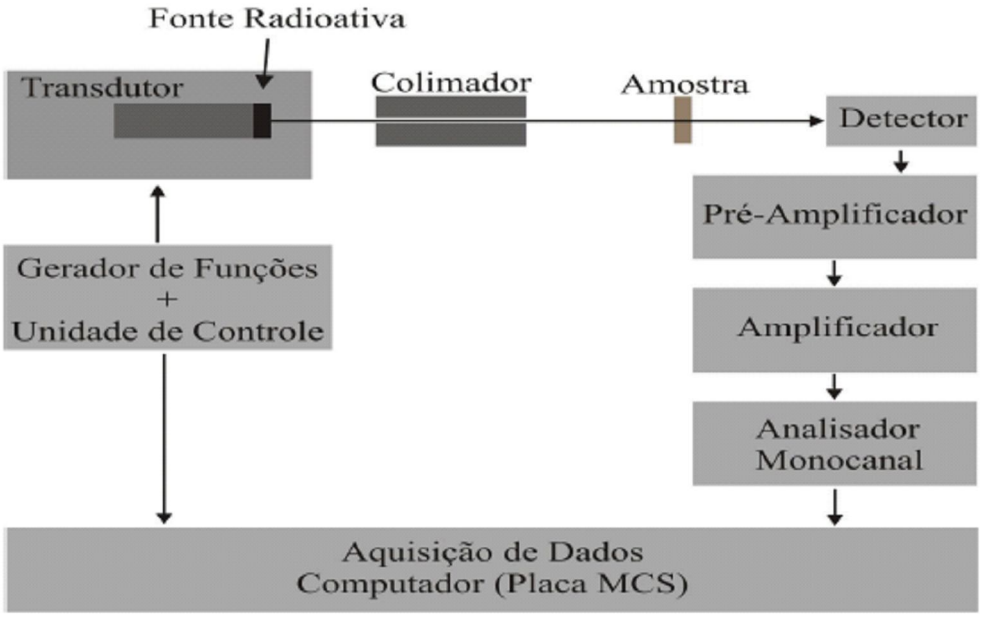


Figura 3.4 - Representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer.

O espectrômetro empregado operou na geometria de transmissão, com uma fonte movimentada por uma onda triangular de velocidade. A fonte radioativa utilizada é de ^{57}Co em uma matriz de Rh, fabricado pela Ritverc - GmbH-V. G., do Khlopin Radium Institute - Rússia. O ^{57}Co tem um esquema de desintegração conforme apresentado na (Figura 3.5), onde a transição utilizada na observação do efeito Mössbauer foi de 14.4 keV. A matriz de Rh é utilizada devido à simetria cúbica de sua rede cristalina e, ainda, por não apresentar desdobramento magnético permitindo a emissão de um singleto para as emissões das energias características desta desintegração.

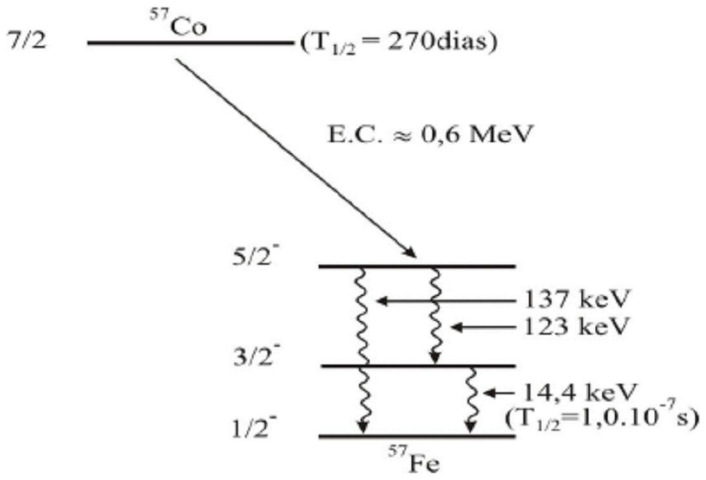


Figura 3.5 - Esquema de desintegração do ^{57}Co.

Com a finalidade de modular a energia da fonte, esta foi acoplada a um transdutor de velocidade da marca Halder Elektronik GmbH (modelo MA 250). A onda de velocidade do transdutor utilizada foi a triangular, fornecida por um gerador de onda acoplada a um controlador de transdutor (Halder - Modelo MR 351). O módulo conjugado (gerador de onda + controlador) proporciona à fonte radioativa uma velocidade que varia linearmente entre os extremos $-V_{max.}$ a $+V_{max.}$, a cada meio ciclo. O movimento de varredura da velocidade executado pela fonte, é repetido um número de vezes suficiente de modo a oferecer uma boa estatística no número de contagens. Na detecção da radiação transmitida, foi utilizado um detector tipo contador proporcional (Halder - Modelo 454X). A radiação transmitida (fótons) gera pulsos no detector, os quais passam então pelo pré-amplificador (Halder - Modelo PcP5) e, na seqüência, pelo amplificador (Halder - Modelo 575A). As contagens (pulsos) são armazenadas num analisador multicanal, (Placa ORTEC - EG&G - Modelo MCS-Plus). Durante o tempo de medida, o multicanal opera em modo MCS (*multichannel scaler*) e armazena em cada canal um número de contagens igual ao número de raios-γ transmitidos através do absorvente enquanto a fonte permanece em um determinado intervalo de velocidade.

O analisador monocanal (EG&G - ORTEC - Modelo 550A) seleciona um intervalo específico de energia para aquisição das contagens, fazendo com que a maioria das contagens seja proveniente da emissão 14.4 keV.

Para as medidas realizadas em baixa temperatura (80 K / 5 K) utilizou-se um criostato JANIS SVT-40. O diagrama do criostato é apresentado na Figura 3.6.

O programa empregado no tratamento numérico dos dados foi o código comercial NORMOS. É um programa de aplicação orientado para a espectroscopia Mössbauer, executado em ambiente DOS, e que, para efeitos de ajuste, utiliza-se do critério dos mínimos quadrados. Com o NORMOS é possível isolar e graficar individualmente os subespectros respectivos a cada sítio e que, somados, geram o espectro resultante. Os parâmetros obtidos para os ajustes são:

- **IS** para deslocamento isomérico, os valores dos resultados são explicitados em relação ao α-Fe.

- **QS** para o desdobramento quadrupolar;

- $\mathbf{B_{hf}}$ para campo magnético hiperfino.

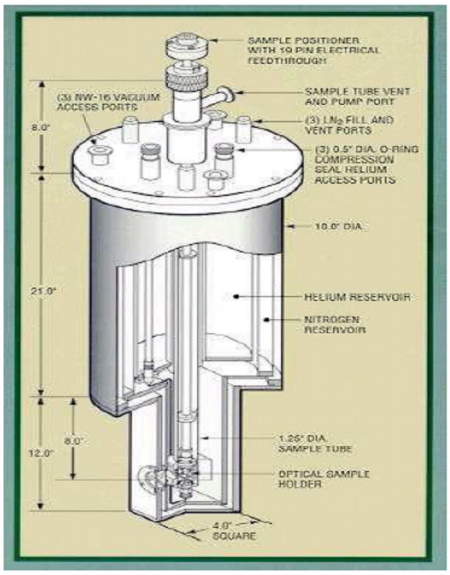


Figura 3.6 - Criostato utilizado nas medidas em baixas temperaturas.

3.4. O método de Rietveld:

O método Rietveld é um importante método para análise estrutural de quase todas as classes de materiais cristalinos na forma de pó. Este método tem como principal objetivo produzir o refinamento dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos do padrão de difração do material na forma policristalina. Esta técnica de refinamento faz parte do programa FullProf onde é conhecido como "*Profile Matching*", o qual refina o perfil.

No início Rietveld [43] desenvolveu o seu primeiro programa de refinamento onde as intensidades nas medidas de difração não corrigiam o *background*. Só a partir 1969, depois de uma publicação no qual a intensidade já era corrigida é que o método Rietveld ganhou adeptos no mundo inteiro [44]. Inicialmente, o Método Rietveld foi aplicado no refinamento dos parâmetros estruturais de amostras analisadas por difração de nêutrons com comprimento de onda fixo, sugerindo que o método também podia ser aplicado em dados de difração de raios-X, mas foi somente em 1977 que **Malmros e Thomas** [45], **Young *et al.*** [46-47], **Khattak e Cox** [48] desenvolveram programas que poderiam ser aplicados tanto para de difração de nêutrons quanto para difração de raios X. A partir desses trabalhos foram sendo implementados novos parâmetros nas funções resíduos para melhorar os ajustes no padrão de difração calculado com o experimental. As principais modificações nos programas de refinamento foram realizadas em 1981 por **Wiles e Young** [49] que incluíram no programa polinômios para ajustar o *background*, e em 1986 por **Hill e Howard** [50], responsáveis pela inclusão da determinação da concentração de fases no programa, e **Riello *et al.*** (1998) [51] o cálculo da fração de fase amorfa contida no material.

Durante todo esse tempo foram criados diversos programas de refinamento Rietveld, onde alguns deles ganharam diversas versões. Dentre os quais cabe citar o

DBWS, GSAS, Fullprof, que hoje são os programas mais utilizados pela comunidade científica. Existem também outros programas que foram criados mais recentemente com interface gráfica, são eles: Philips PC-Rietveld, Riqas, Rietan entre outros.

Nesta tese foi utilizado o programa Fullprof, que além de fácil utilização é continuamente atualizado e totalmente livre.

O método Rietveld baseia-se na minimização da diferença quadrática ponderada entre os padrões observado (y_i) e calculado ($y_{c,i}$) contra o vetor de parâmetros $\alpha = \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, ..., \alpha_p$). A função minimizada no Método de Rietveld é:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{n} w_i \{y_i - y_{c,i}(\boldsymbol{\alpha})\}^2$$

A curva teórica contém parâmetros estruturais, tais como dimensões de célula unitária e posições atômicas, de modo que o procedimento de ajuste resulta no refinamento dos parâmetros inicialmente utilizados. Neste contexto, um padrão de difração de pó pode ser coletado na forma numérica para um conjunto discreto de ângulos de espalhamento. Vamos chamar esta variável de espalhamento de T. Então, o padrão de difração de pó é geralmente dado por dois arranjos $\{T_i, y_i\}_{i=1,....,n}$. O perfil pode ser modelado utilizando contagens calculadas no i-ésimo passo através da soma das contribuições das vizinhanças das reflexões de Bragg com o background:

$$y_{c,i} = \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h} I_{\phi,h} \Omega(T_i - T_{\phi,h}) + b_i$$

O vetor **h** (= **H**, ou **H** + **k**) rotula as reflexões de Bragg, o símbolo subscrito ϕ indica a fase e varia de 1 até o número total de fases presentes no modelo. O termo fase

é sinônimo de “um mesmo procedimento para o cálculo de intensidades integradas”, $I_{\phi,\mathbf{h}}$. A expressão geral para a intensidade integrada é:

$$I_{\phi,\mathbf{h}} = \{LAPCF^2\}_{\phi,\mathbf{h}}$$

O significado dos diferentes termos das equações apresentadas acima é o seguinte:

- S_ϕ é o fator de escala da fase ϕ;

- L_h contém os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

- F_h é o fator de estrutura;

- A_h é a correção de absorção;

- P_h é a função de orientação preferencial;

- Ω é a função de perfil da reflexão que modela tanto os efeitos instrumentais como da amostra;

- C_h inclui correções especiais (não linearidade, eficiências, correções especiais de absorção, extinção, etc);

- b_i é a intensidade do background.

Para que um ajuste seja considerado como um bom ajuste, devemos levar em consideração alguns fatores, dentre eles estão:

- Resíduo:

$$R_p = 100 \frac{\sum_{i=1,n} \left| y_i - y_{c,i} \right|}{\sum_{i=1,n} y_i}$$

- Resíduo ponderado:

$$R_{wp} = 100 \left[\frac{\sum_{i=1,n} w_i \left| y_i - y_{c,i} \right|^2}{\sum_{i=1,n} w_i y_i^2} \right]^{1/2}$$

- Resíduo:

$$R_{exp} = 100\left[\frac{n-p}{\sum_i w_i y_i^2}\right]^{1/2}$$

- Indicador de ajuste:

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}$$

- χ^2:

$$\chi_v^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2 = S^2$$

3.5. O método Profile Matching

Este procedimento que é também conhecido como ajuste **Le Bail** [52] não necessita de qualquer informação estrutural, exceto o grupo espacial e os parâmetros de rede aproximados. Isso faz com que os dados de entrada do programa sejam mais simples e possibilitam o estudo de materiais onde os parâmetros estruturais são desconhecidos ou pobremente conhecidos. Esta técnica utiliza o refinamento de todos os parâmetros pelo método dos mínimos quadrados, exceto as intensidades integradas "observadas" as quais são estimadas pela fórmula iterativa de Rietveld [53]. Esse algoritmo é implementado como uma opção em alguns programas de Rietveld como o programa FullProf [54] utilizado nesse estudo. No programa, este método de refinamento é chamado "*Profile Matching*".

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para os pirocloros sintetizados. Em primeiro lugar, por constituir uma caracterização preliminar com potencial de revelar as possíveis fases formadas nas amostras preparadas, serão apresentados os difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos Rietveld para cada sistema estudado; seguidos dos resultados de espectroscopia Mössbauer. Por fim, os resultados das medidas de magnetometria.

4.2. Difratometria de raios X e Espectroscopia Mössbauer

Na Figura 4.1 são apresentados os difratogramas de raios X, juntamente com os refinamentos, para os pirocloros ternários $TR_2Ti_2O_7$. Os parâmetros cristalográficos e microestruturais são mostrados na Tabela 4.1. Para estes sistemas, em particular, não foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe, por não conterem ferro em sua fórmula.

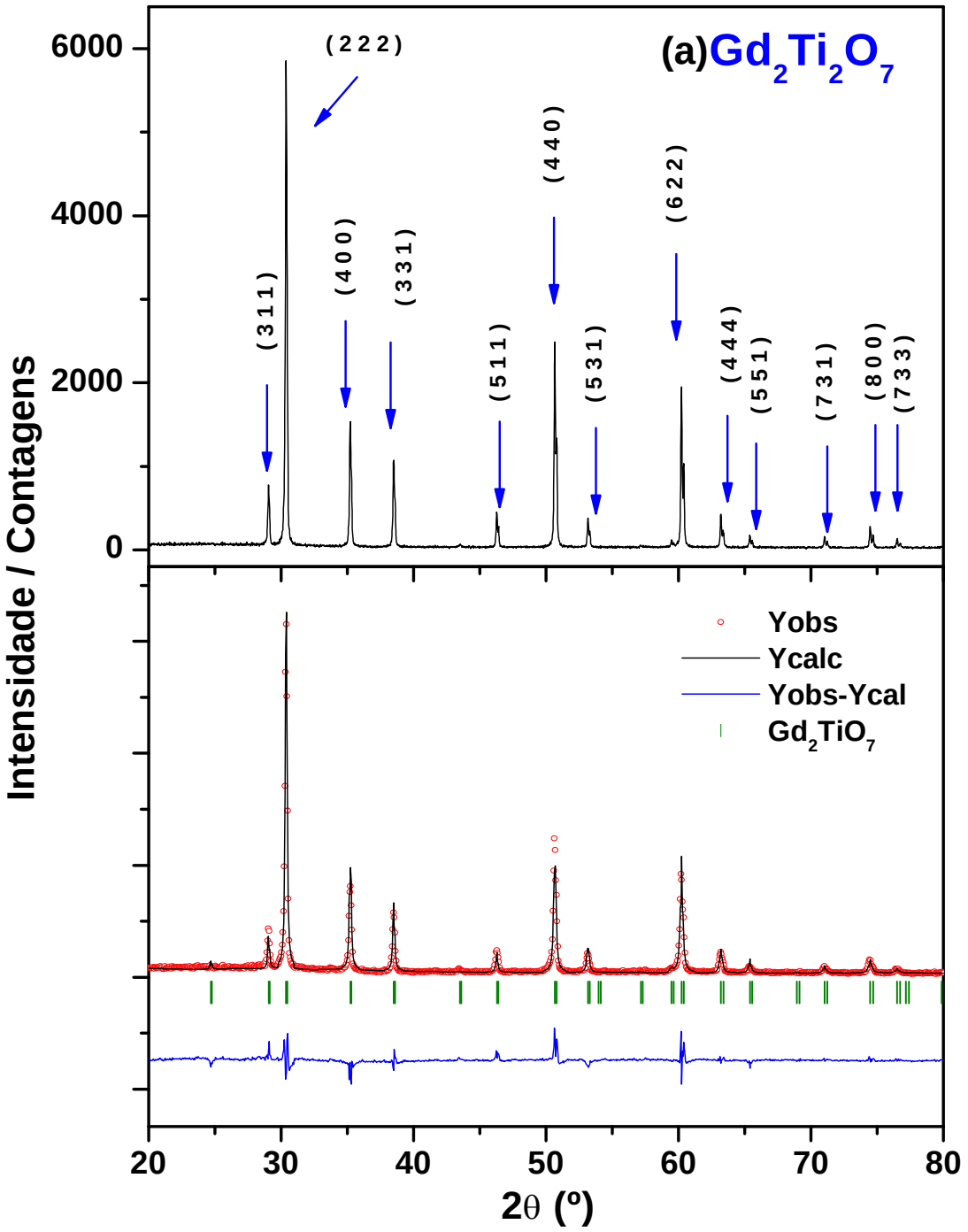


Figura 4.1 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras ternárias $Gd_2Ti_2O_7$ (a), $Eu_2Ti_2O_7$ (b), $Dy_2Ti_2O_7$ (c) e $Y_2Ti_2O_7$ (d).

Figura 4.1 – continuação.

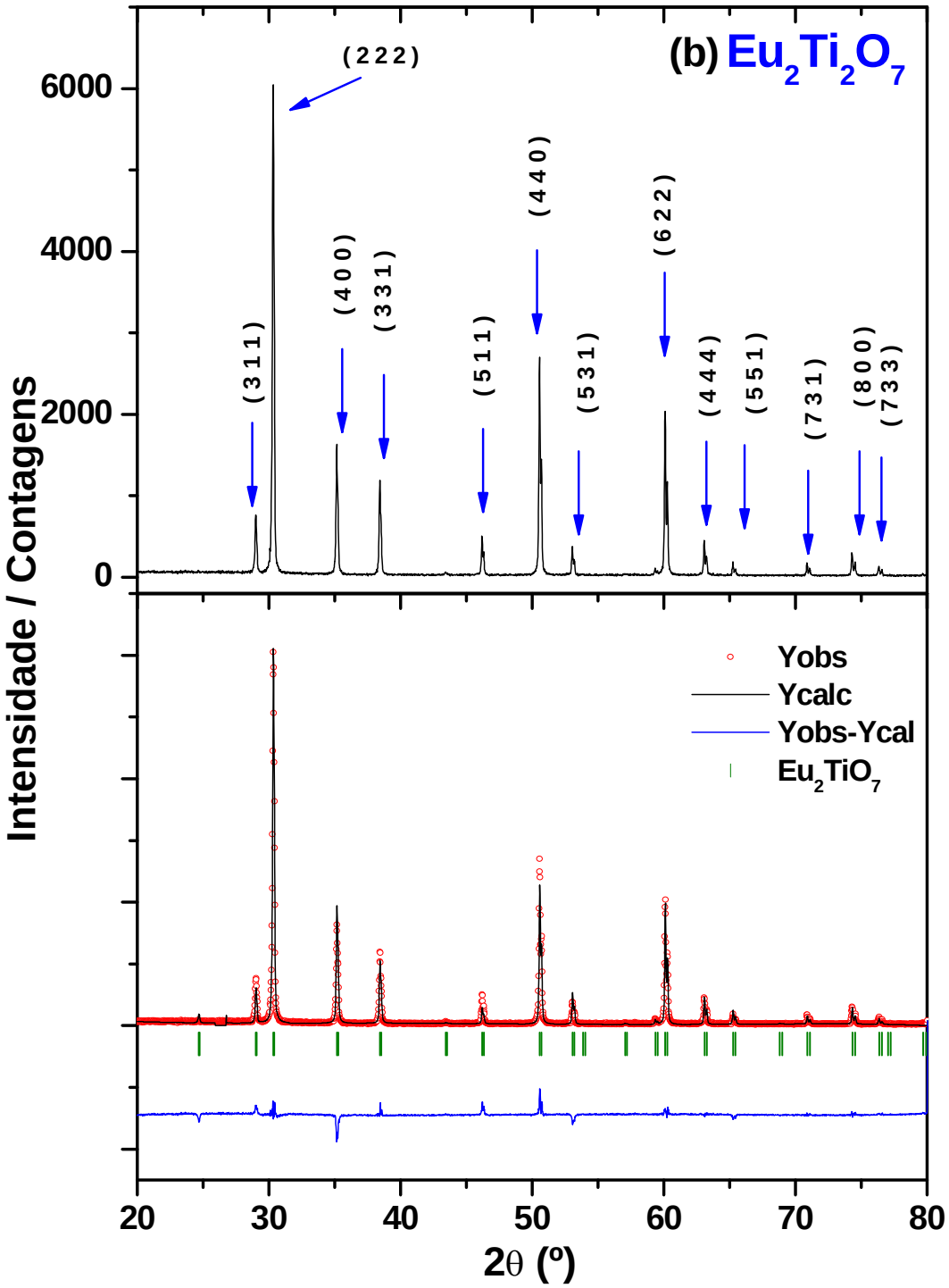


Figura 4.1 – continuação.

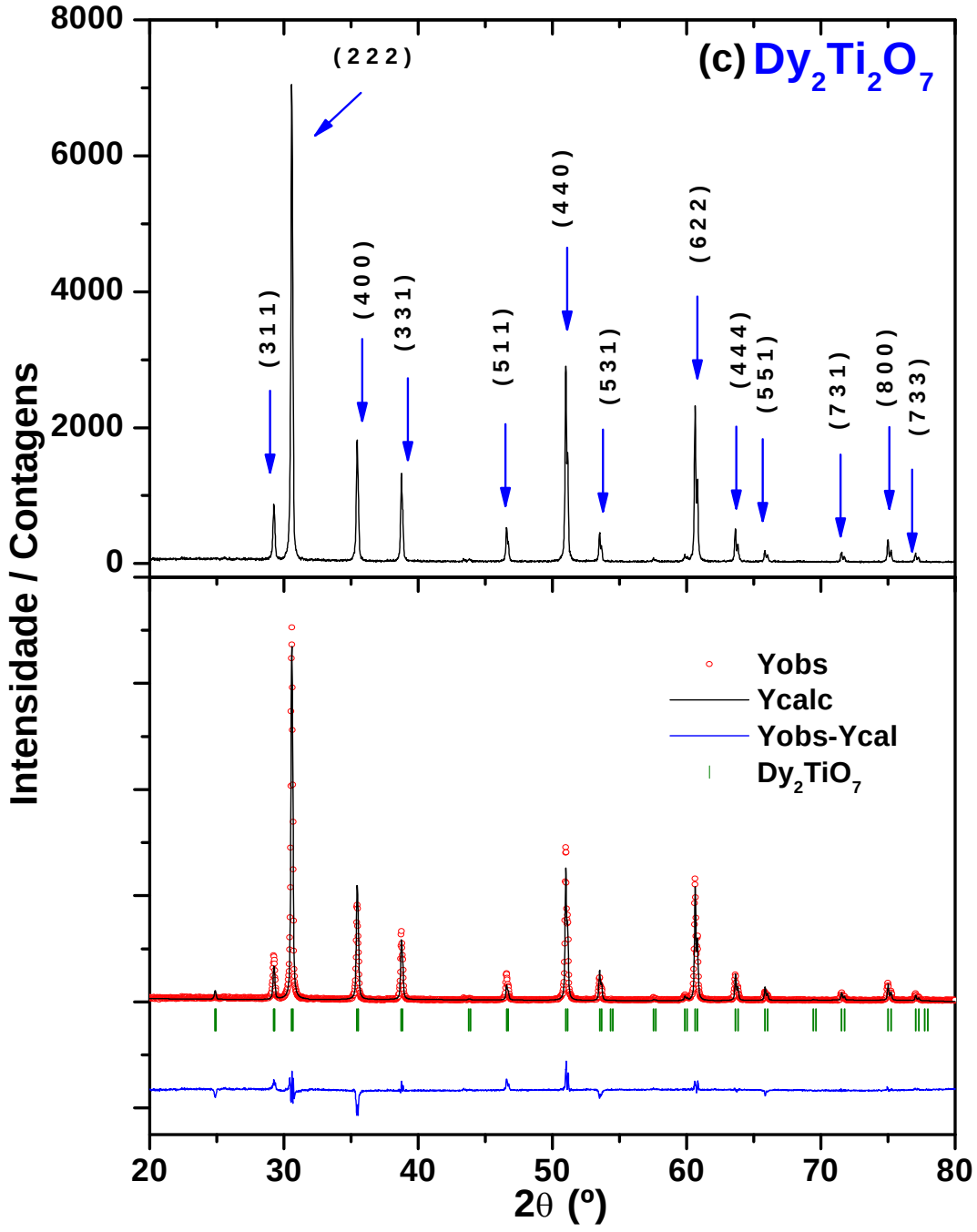


Figura 4.1 – continuação.

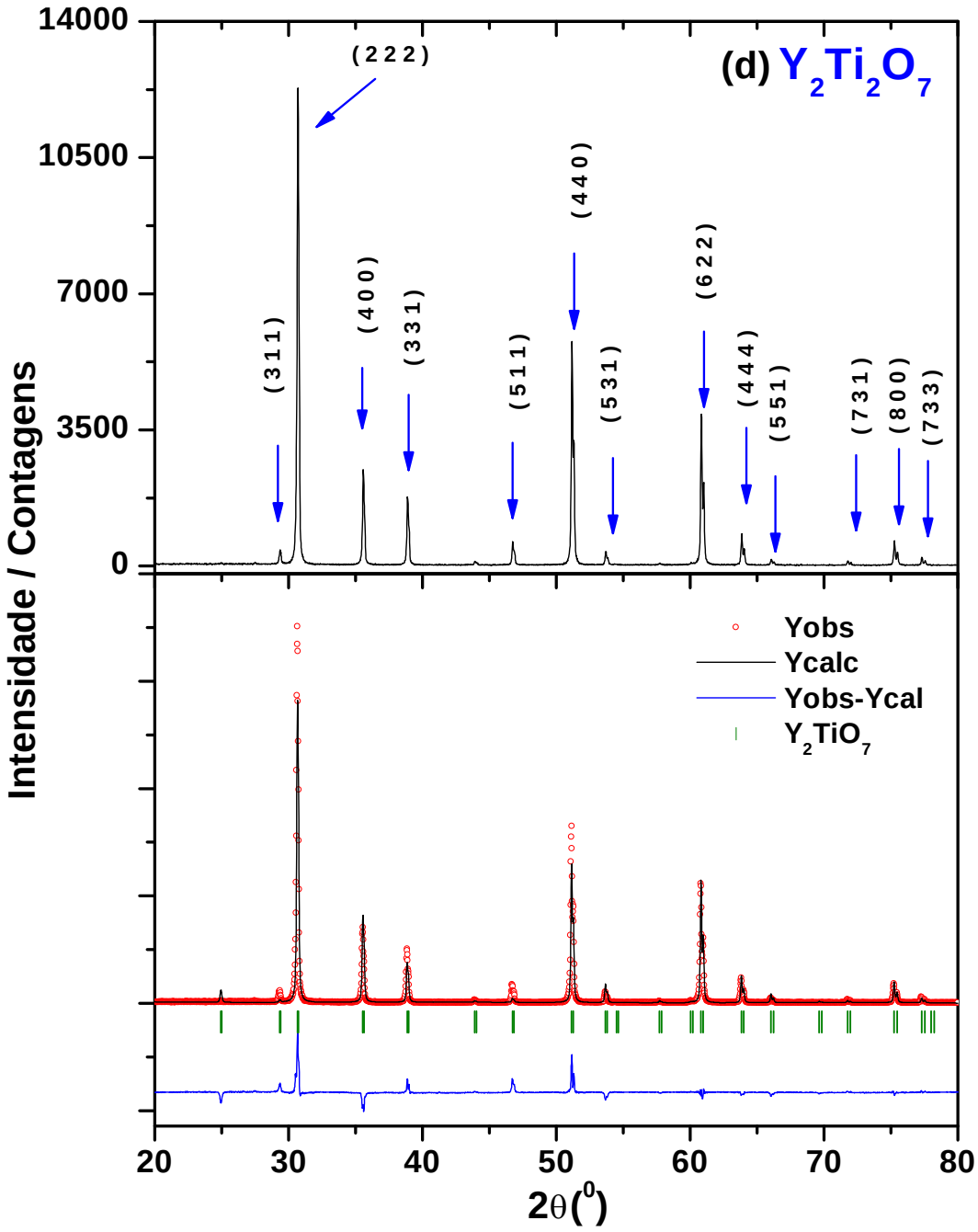


Tabela 4.1: Parâmetros de rede e microestruturais refinados para as amostras $TR_2Ti_2O_7$.

Amostra	Parâmetros de Rede (Å) Experimental/PDF (±0,0050)	χ^2, R_p, R_{wp}, R_{exp} (%)	Grupo Espacial
$Gd_2Ti_2O_7$	10,1830 / 10,186	26,55 32,2 48,9 9,48	Fd3m (227)
$Eu_2Ti_2O_7$	10,2110 / 10,193	4,71 19,6 25,3 11,7	
$Dy_2Ti_2O_7$	10,1212 / 10,106	4,28 17,6 22,9 11,1	
$Y_2Ti_2O_7$	10,0948 / 10,0986	14,59 23,1 32,5 8,5	

De acordo com os resultados da Figura 4.1 e a Tabela 4.1, as amostras do sistema ternário $TR_2Ti_2O_7$ revelaram uma excelente cristalização para as fases $Gd_2Ti_2O_7$, $Eu_2Ti_2O_7$, $Dy_2Ti_2O_7$ e $Y_2Ti_2O_7$. Os óxidos ternários obtidos se mostraram monofásicos, com simetria cúbica Fd3m, de acordo com o apontado na literatura (ver Capítulo 2). Os parâmetros de rede refinados são bem comparáveis aos valores encontrados na literatura (i.e., c/ as fichas do PDF: 23-0259, 23-1072, 17-0453, 87-1849, respectivamente). As posições angulares dos picos de reflexão, os respectivos índices de Miller e as intensidades relativas podem ser encontradas no apêndice A.

Na Figura 4.2 são apresentados os difratogramas de raios X com os respectivos refinamentos para as amostras TR / Sb. A Tabela 4.2 contém os valores numéricos obtidos a partir dos refinamentos para as amostras TR / Sb.

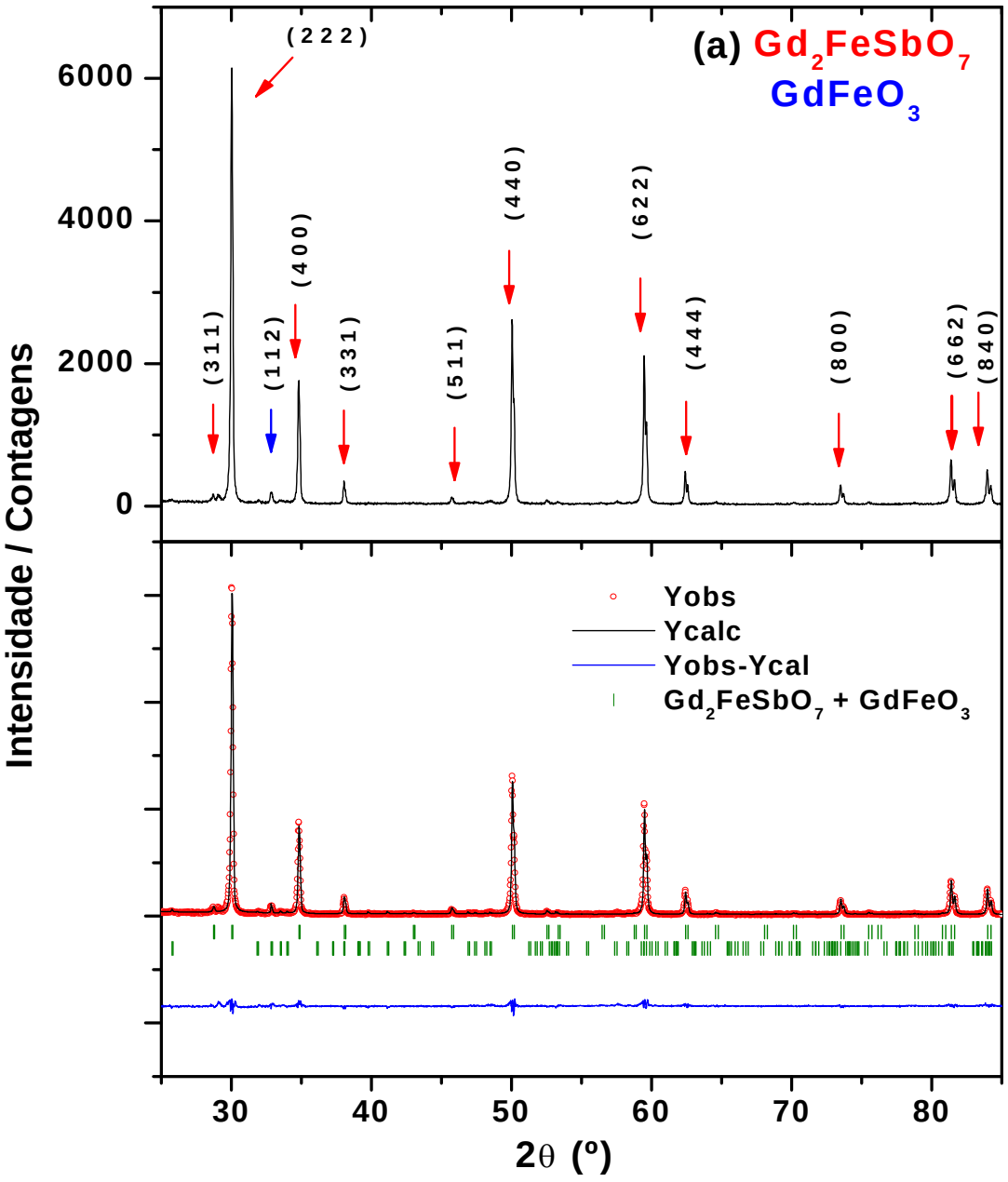


Figura 4.2 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Sb (a), Eu / Sb (b), Dy / Sb (c) e Y / Sb (d).

Figura 4.2 – continuação.

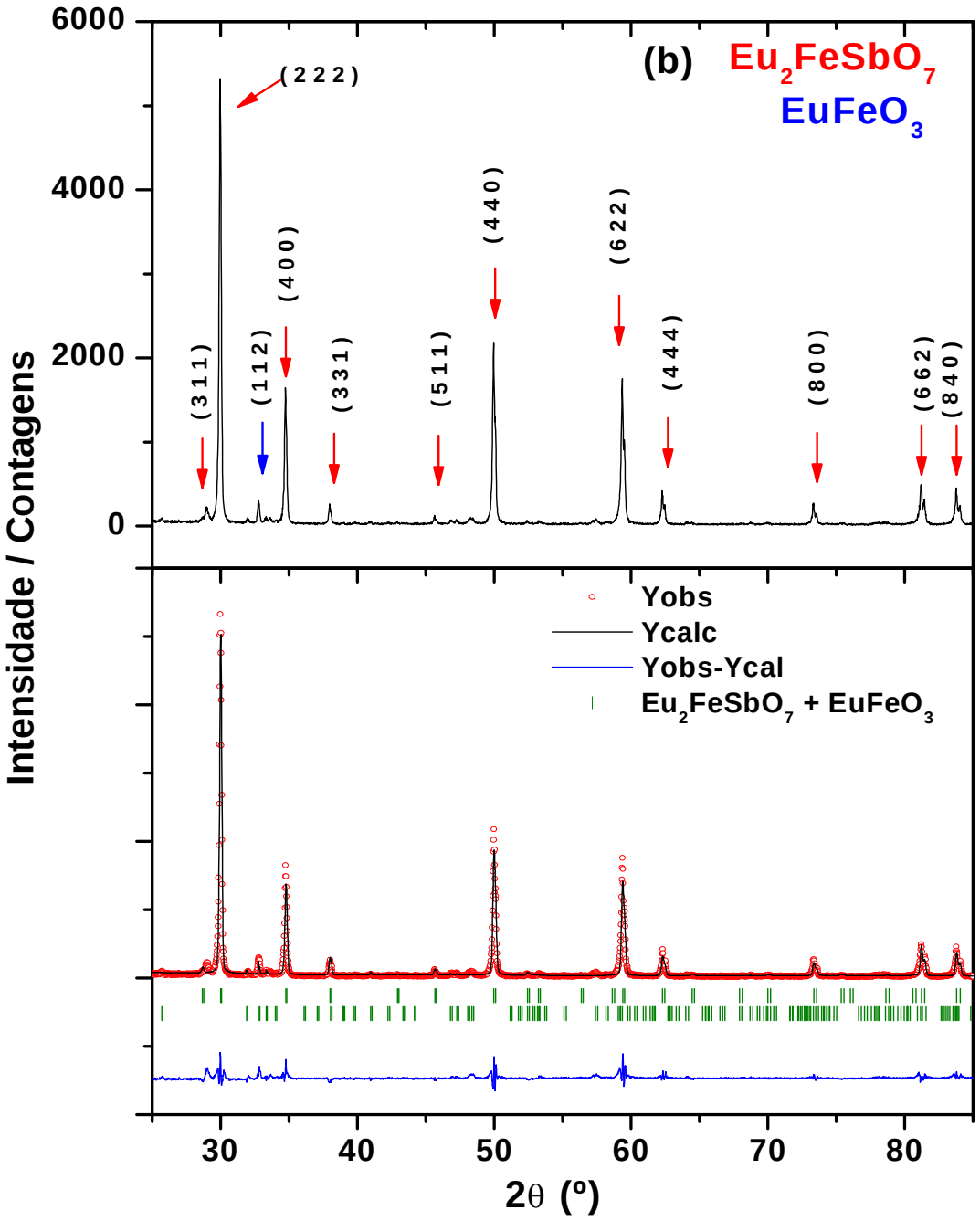


Figura 4.2 – continuação.

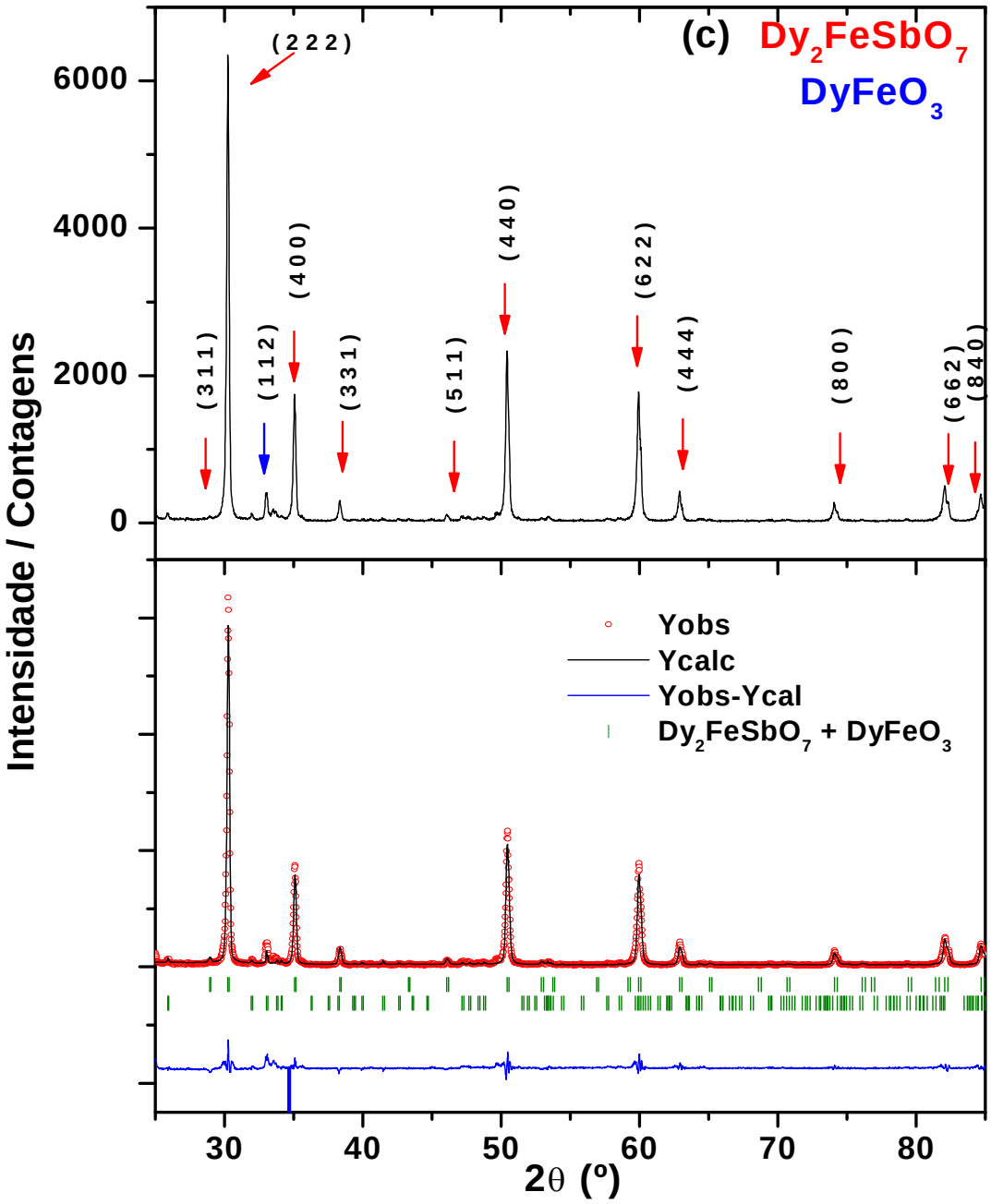


Figura 4.2 – continuação.

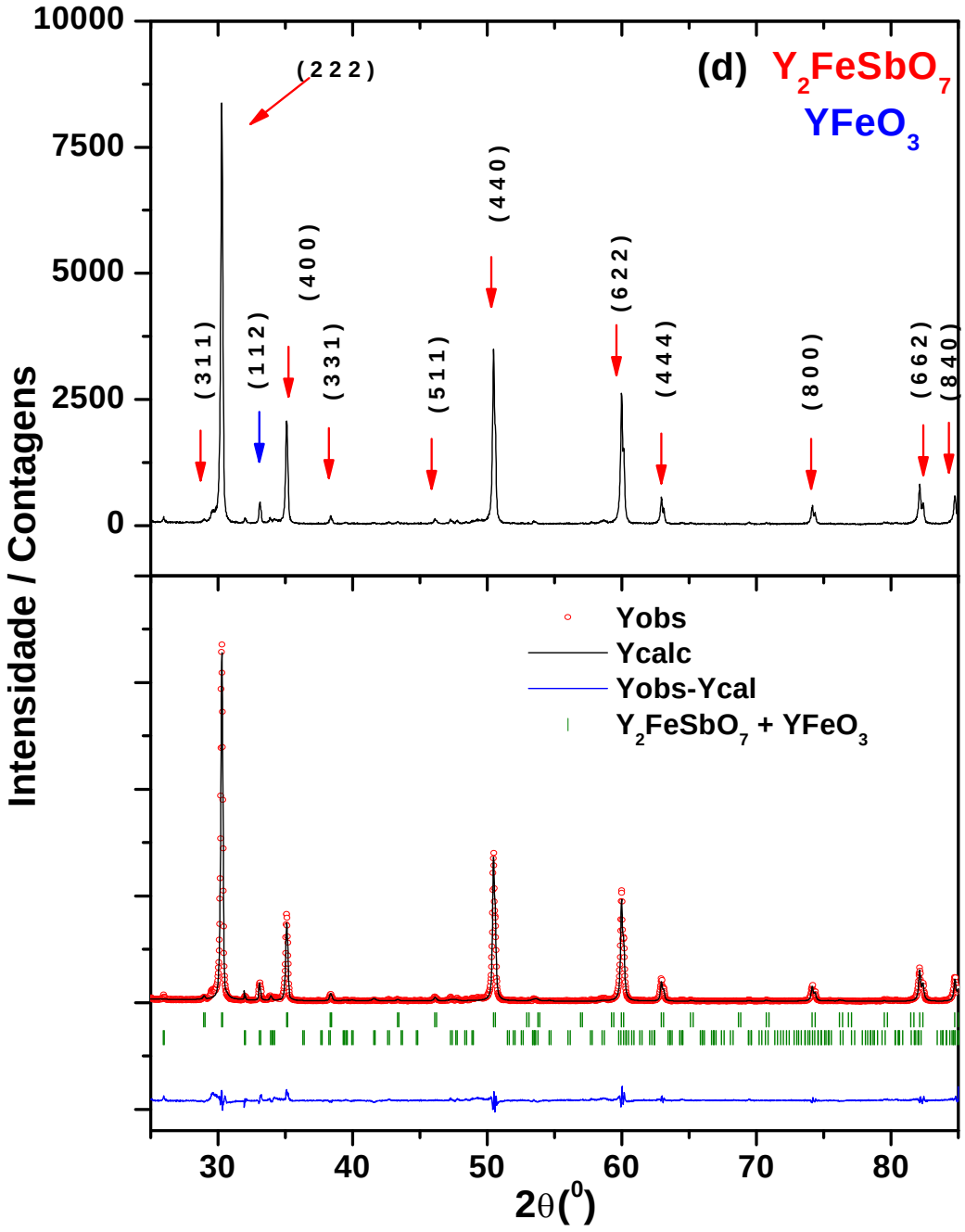


Tabela 4.2: Parâmetros de rede e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / Sb.

Amostra	Fase	Parâmetros de rede (Å) (±0,0050)	χ^2, R_p, R_{wp}, R_{exp} (%)	Grupo Espacial	Fração Molar (%)
Gd / Sb	Gd_2FeSbO_7	a = b = c = 10,2969	3,91 23,4 27,4 13,8	Fd3m (227)	96,2
	$GdFeO_3$	a = 5,3497 b = 5,6107 c = 7,6676		Pbnm (62)	3,8
Eu / Sb	Eu_2FeSbO_7	a = b = c = 10,3151	10,3 47,2 45,0 14,0	Fd3m (227)	98,9
	$EuFeO_3$	a = 5,3721 b = 5,6060 c = 7,6850		Pbnm (62)	1,1
Dy / Sb	Dy_2FeSbO_7	a = b = c = 10,2286	7,08 27,8 33,4 12,6	Fd3m (227)	92,8
	$DyFeO_3$	a = 5,3028 b = 5,5988 c = 7,6238		Pbnm (62)	7,3
Y / Sb	Y_2FeSbO_7	a = b = c = 10,2206	3,13 15,8 20,9 11,8	Fd3m (227)	96,8
	$YFeO_3$	a = 5,2798 b = 5,5872 c = 7,5998		Pbnm (62)	3,2

De acordo com os resultados da Figura 4.2 e da Tabela 4.2, as amostras do sistema pseudo-ternário TR / Sb revelaram a cristalização da fase (majoritária) TR_2FeSbO_7, com simetria cúbica Fd3m (mesma dos pirocloros ternários), e a presença (minoritária) da fase perovskita $TRFeO_3$ (ortorrômbica). A ocorrência indesejável da perovskita, em frações de até 7,3 %, mostra que as condições empregadas no tratamento térmico não foram as mais adequadas para a síntese monofásica do pirocloro.

Os parâmetros de rede obtidos para o sistema TR / Sb são consistentes com aqueles medidos por **Knop *et al***.[10] (Tabela 2.1). As posições angulares dos picos, os índices de Miller e as intensidades relativas, obtidas através dos refinamentos realizados para este sistema estão dispostos no apêndice A, juntamente com os dados da ficha PDF 39-0757.

Na Figura 4.3 são mostrados os espectros Mössbauer para as amostras TR / Sb, obtidos em temperatura ambiente.

Todas as amostras foram medidas, inicialmente, em caráter exploratório, com velocidade máxima de 10,0 mm/s. Os espectros (apêndice C) revelaram que a contribuição do sexteto atribuído à fase perovskita não ultrapassa a fração de 3%. Assim, todas as amostras foram novamente medidas, em um intervalo de velocidade menor (+/- 4 mm/s). Os espectros foram, então, ajustados apenas com um dubleto. A Tabela 4.3.traz os resultados destes ajustes.

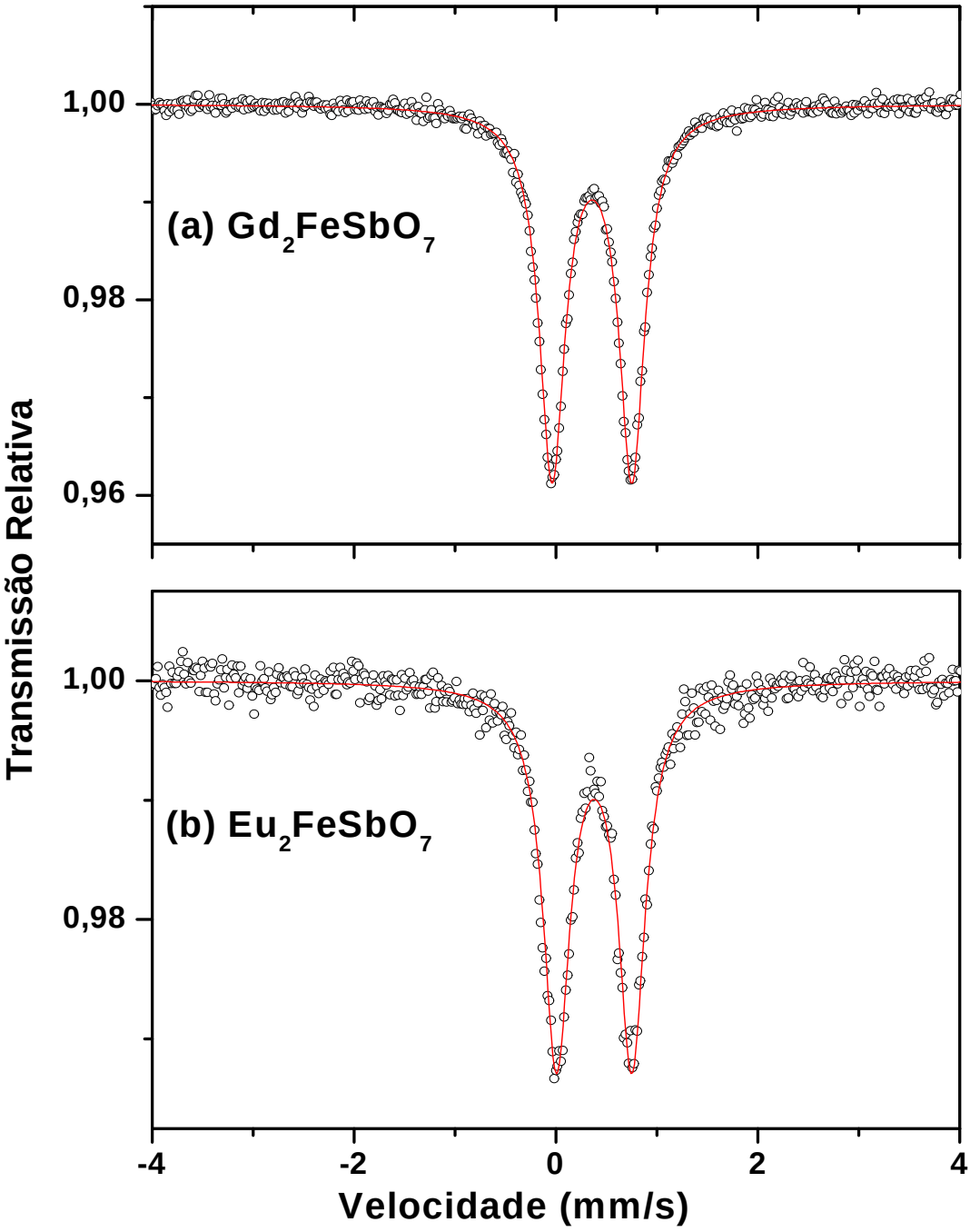
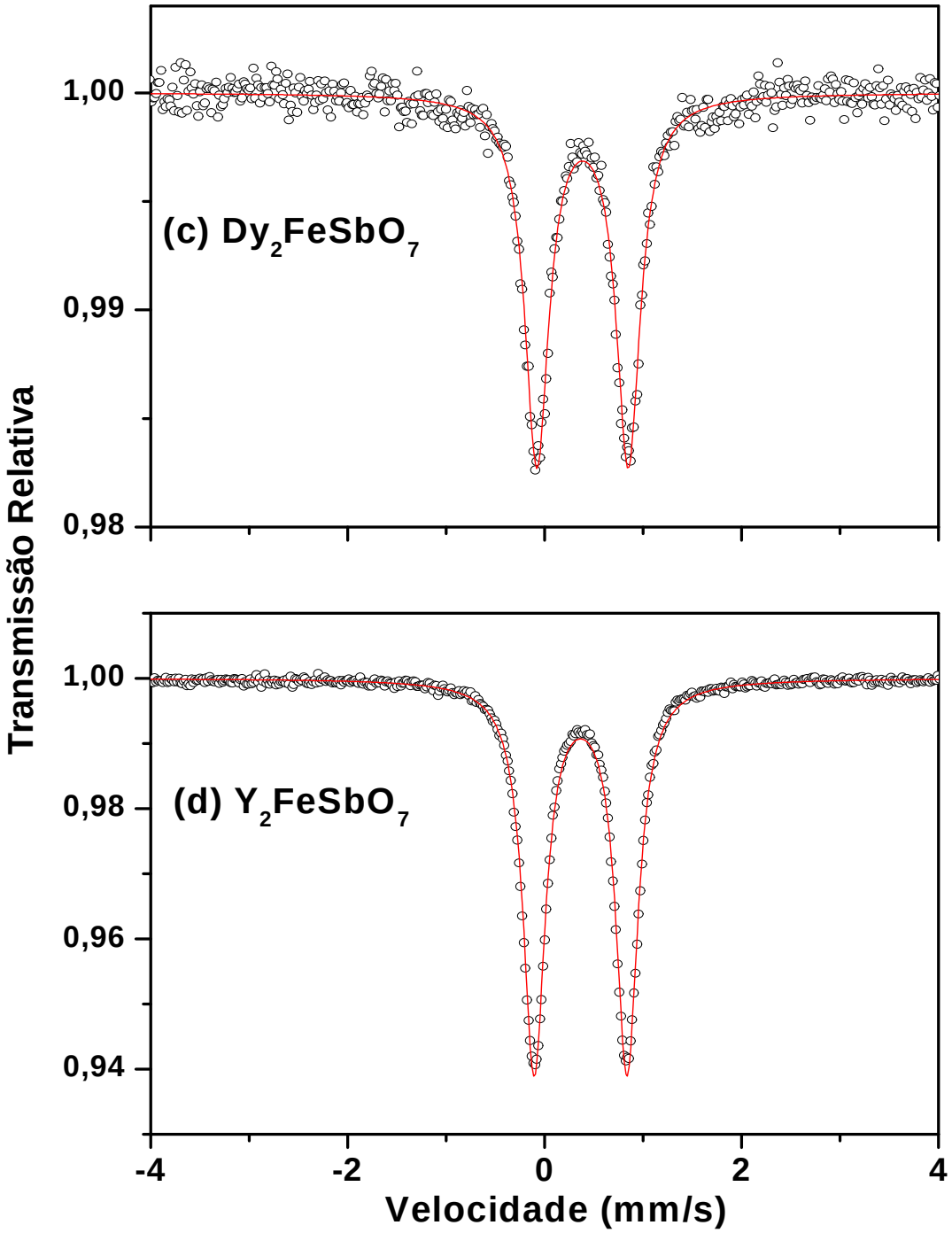


Figura 4.3 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para as amostras Gd / Sb (a), Eu / Sb (b), Dy / Sb (c) e Y / Sb (d).

Figura 4.3 – continuação.



Verifica-se que os parâmetros hiperfinos são característicos do Fe^{+3} e muito semelhantes aos encontrados por **Knop *et al.*** [10] (ver seção 2.6). A existência de apenas uma e bem definida componente espectral é consistente com a previsão de um único sítio cristalográfico para o ferro na rede cúbica do pirocloro (sítio 16c).

O espectro Mössbauer do Gd_2FeSbO_7 medido em 5 K é mostrado na Figura 4.4. O ajuste foi feito com um sexteto discreto e os parâmetros hiperfinos obtidos para esta temperatura também são mostrados na Tabela 4.3.

O desdobramento percebido evidencia um ordenamento magnético nessa temperatura, embora a (grande) largura de linha indique a ocorrência de distribuição de campo. Possivelmente, isto é devido à distribuição aleatória de ferro e antimônio no respectivo sítio. O campo magnético, considerado como discreto, obtido para esta amostra é de 483 kOe, enquanto que, em um outro sistema (Y_2FeSbO_7) - pioneiramente sintetizado por **Knop *et al.*** [10] - obteve-se um valor de 400 kOe para o campo magnético hiperfino.

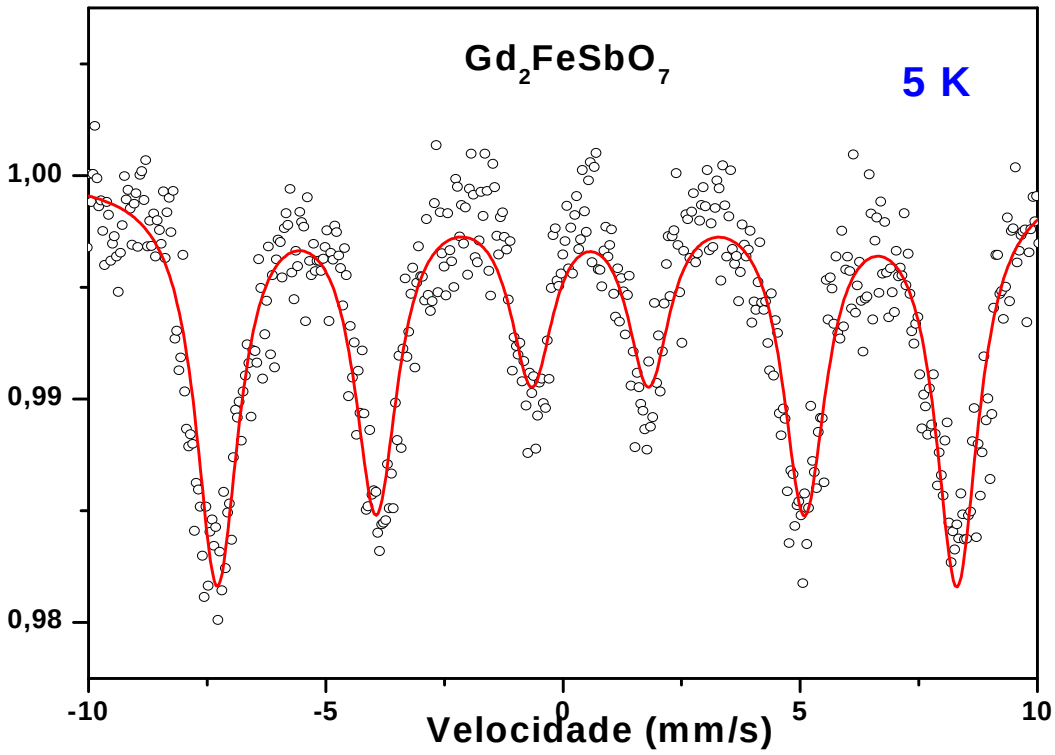


Figura 4.4 - Espectro Mössbauer do pirocloro Gd_2FeSbO_7, medido a 5 K.

Tabela 4.3 - Parâmetros hiperfinos para os pirocloros TR_2FeSbO_7.

Amostra	T(K)	IS (mm/s) (±0,01)	QS (mm/s) (±0,02)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s) (±0,01)
Gd_2FeSbO_7	300	0,36	0,79	-	0,31
	5	0,54	-0,07	483	1,10
Eu_2FeSbO_7	300	0,38	0,75	-	0,32
Dy_2FeSbO_7	300	0,38	0,93	-	0,30
Y_2FeSbO_7	300	0,34	0,83	-	0,29

Nas Figuras 4.5 e 4.6 são apresentados os difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos para as amostras TR / Ta e TR / Nb. Como os perfis de difração mostraram diferenças visíveis, com relação àqueles dos pirocloros cúbicos, os refinamentos foram tentados a partir de outras simetrias cristalográficas. Levando-se em conta estruturas reportadas anteriormente [13-14] e critérios de qualidade numérica (i.e, conforme visto no capítulo 3), os refinamentos definitivos foram realizados considerando-se uma estrutura romboédrica, de simetria R-3m. Os parâmetros cristalográficos e microestruturais de interesse, assim refinados, estão listados na Tabela 4.4.

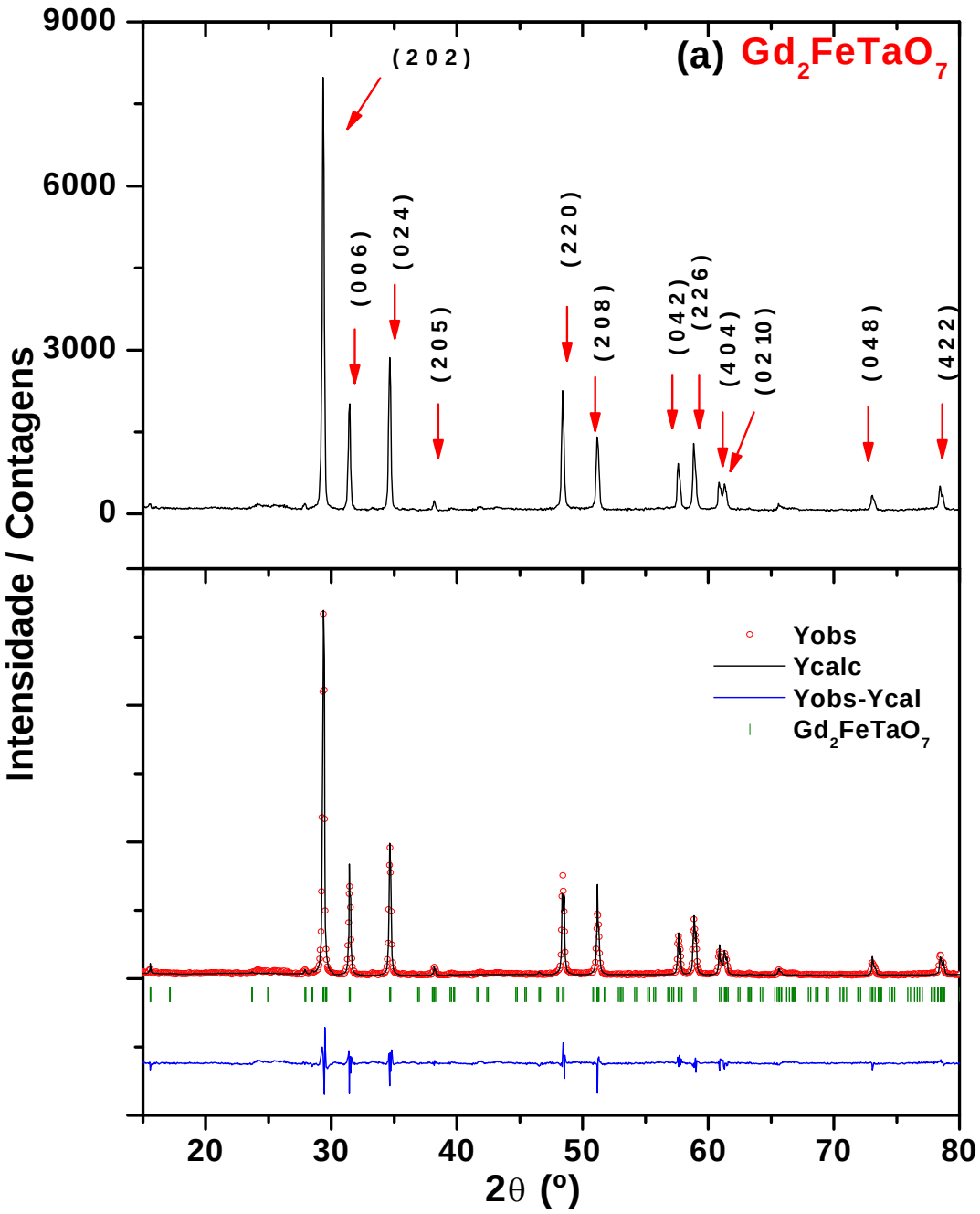


Figura 4.5 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta (c) e Y / Ta (d).

Figura 4.5 – continuação.

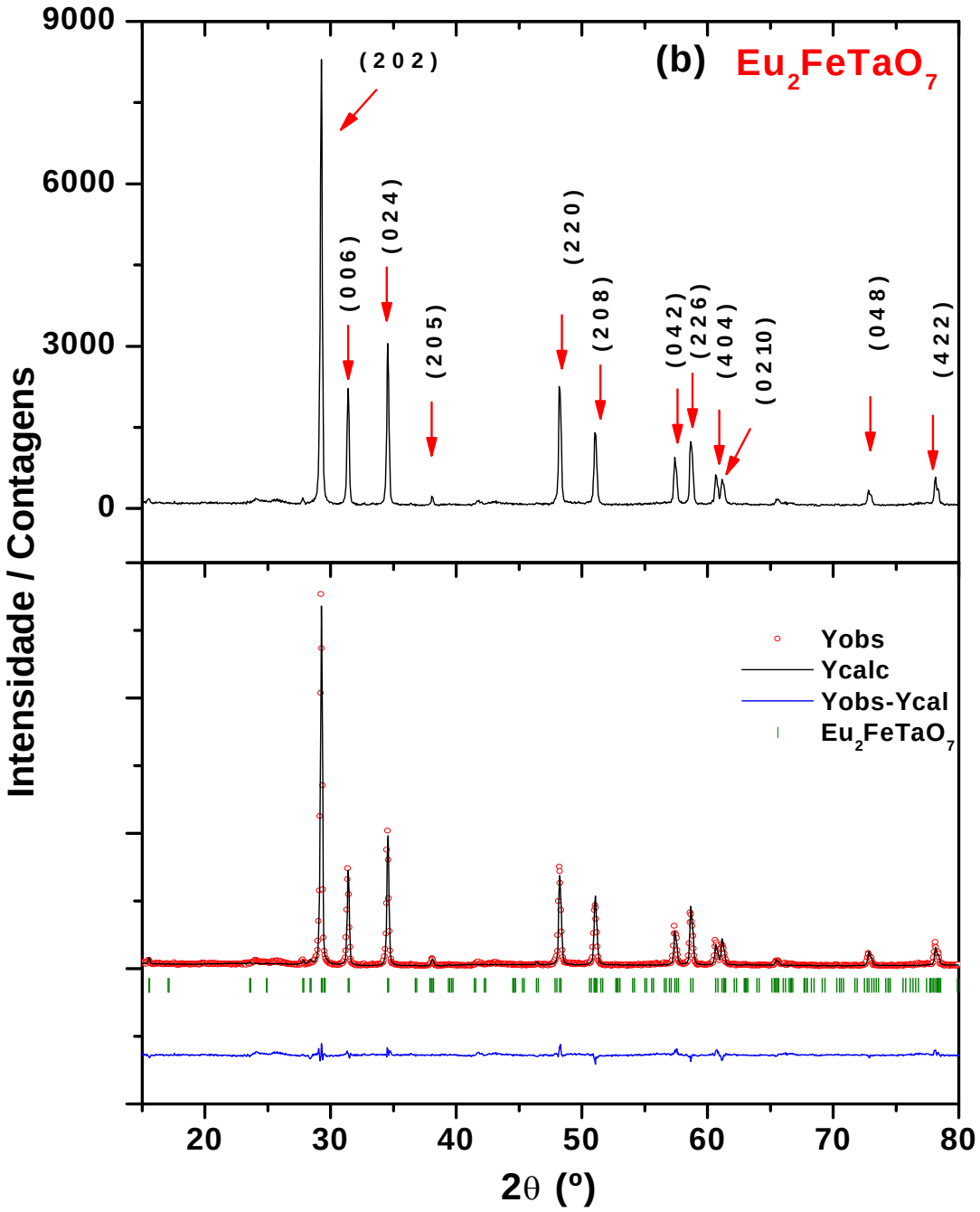


Figura 4.5 – continuação.

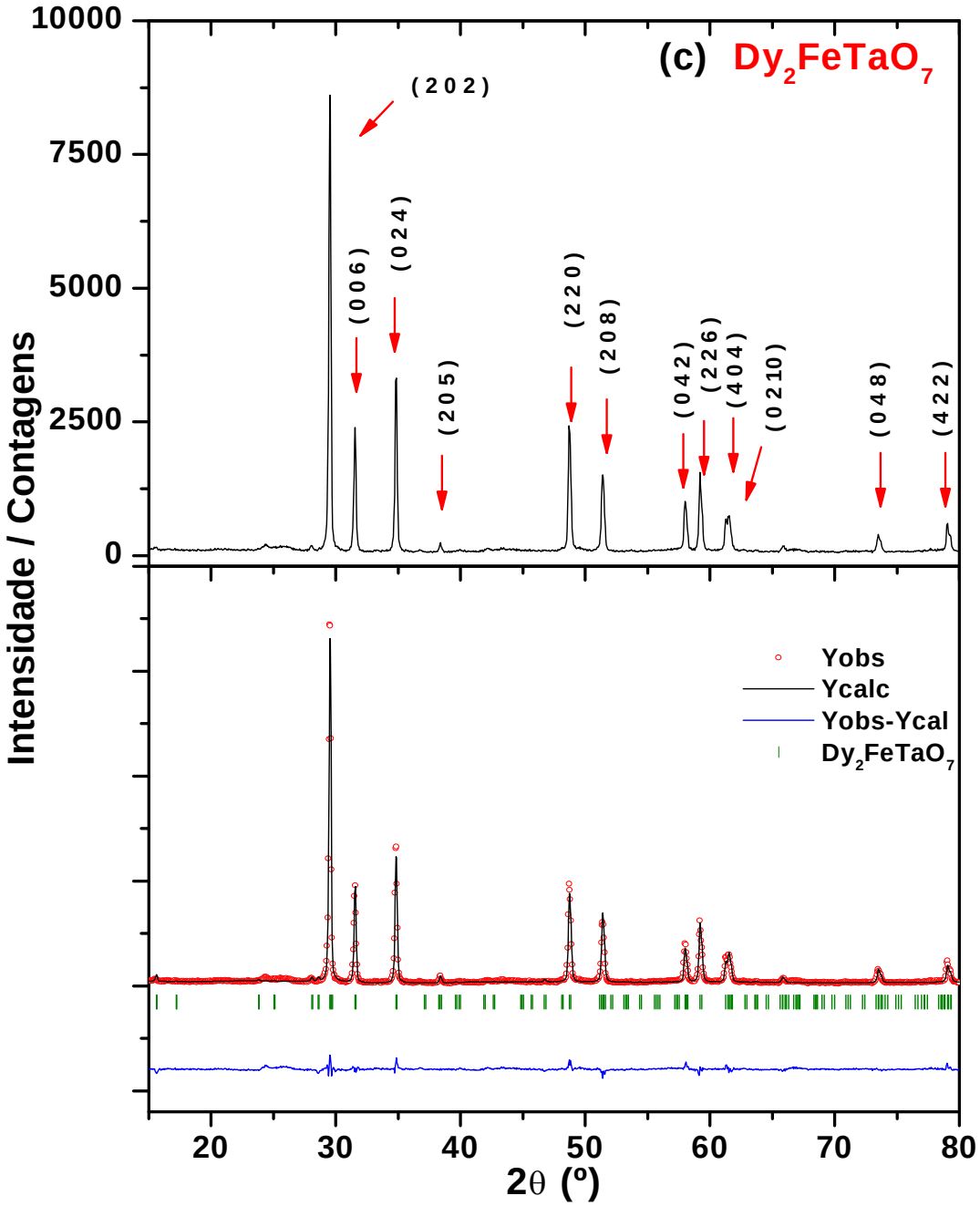
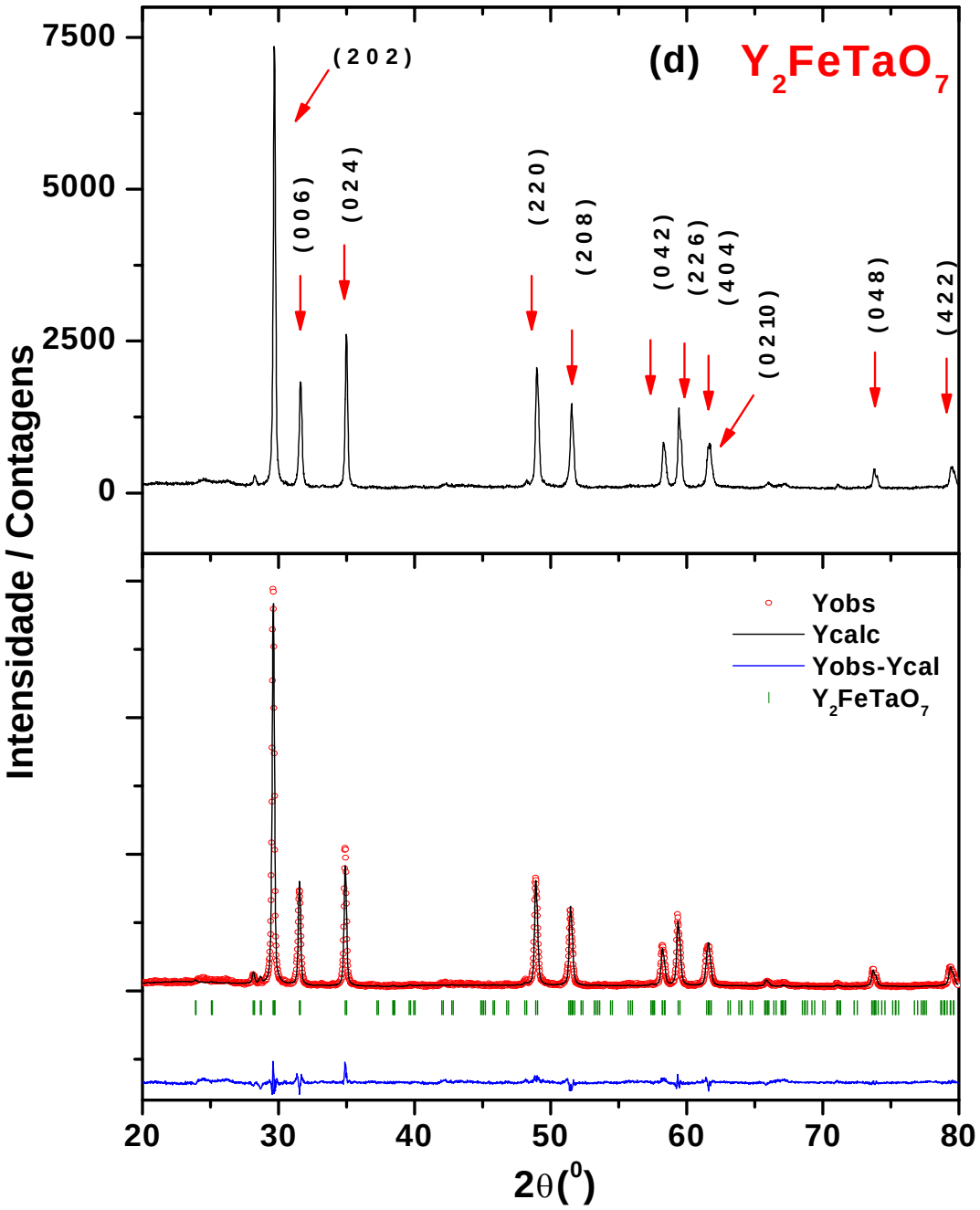


Figura 4.5 – continuação.



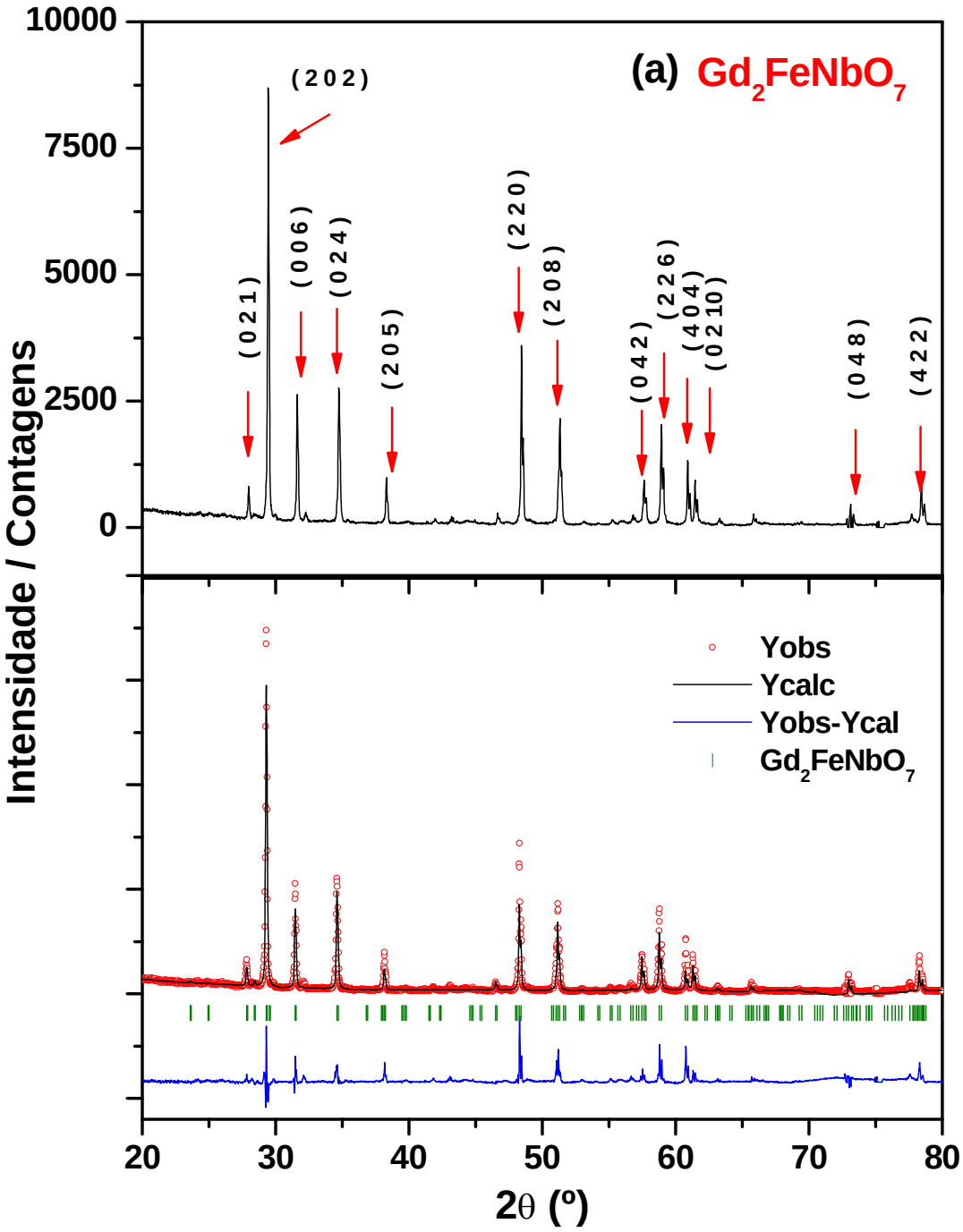


Figura 4.6 - Difratogramas de raios X e refinamentos Rietveld para as amostras Gd / Nb (a), Eu / Nb (b), Dy / Nb (c) e Y / Nb (d).

Figura 4.6 – continuação.

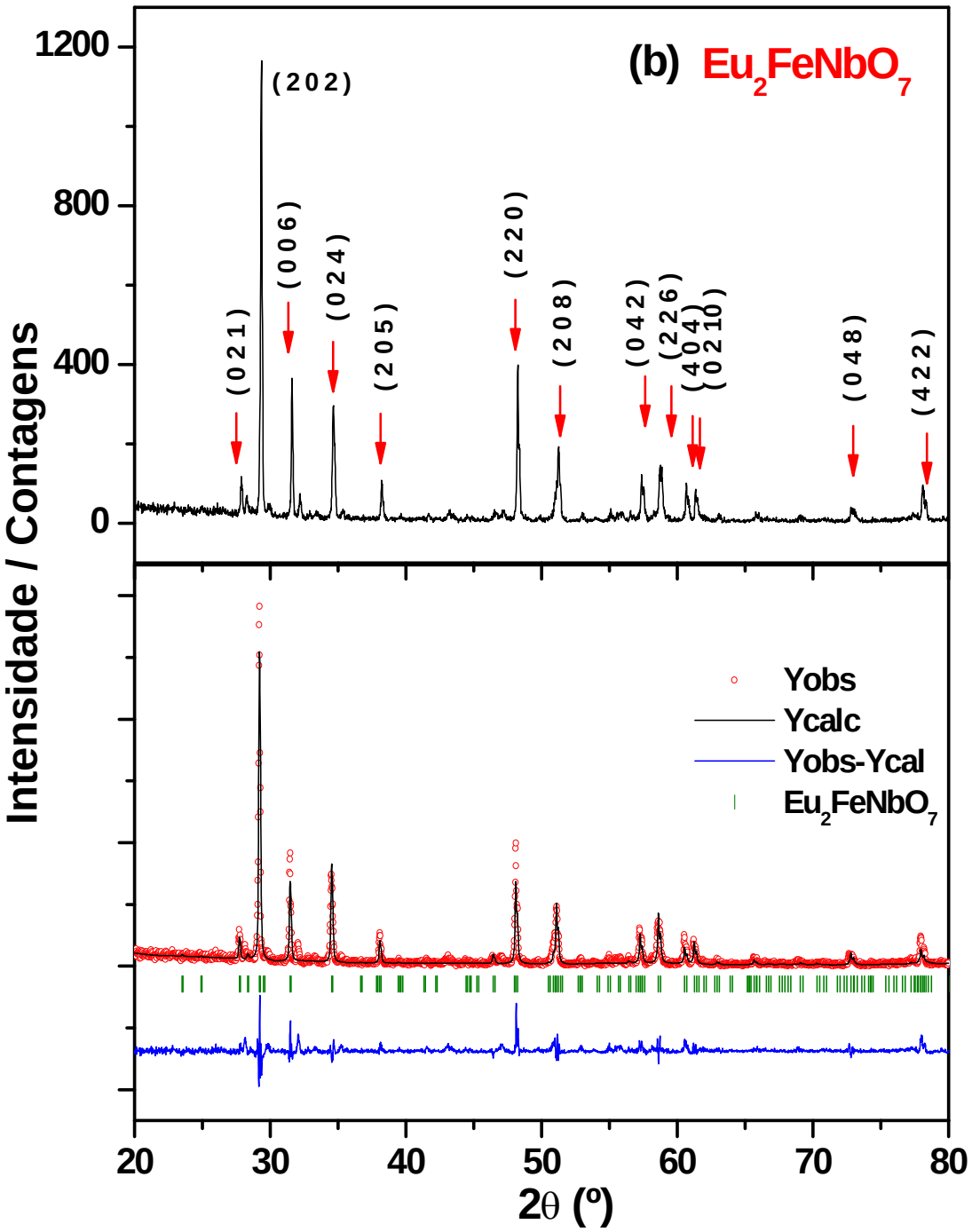


Figura 4.6 – continuação.

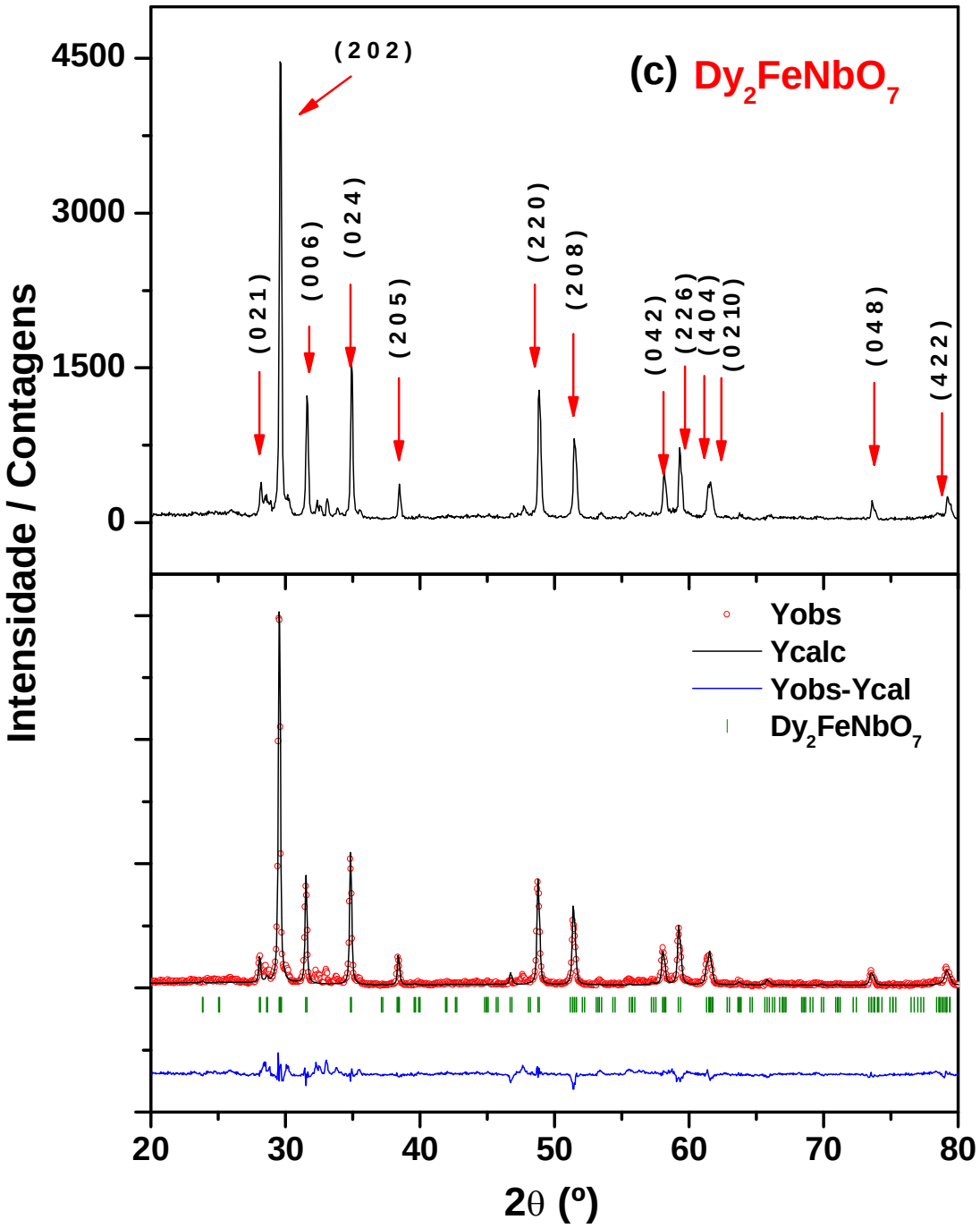


Figura 4.6 – continuação.

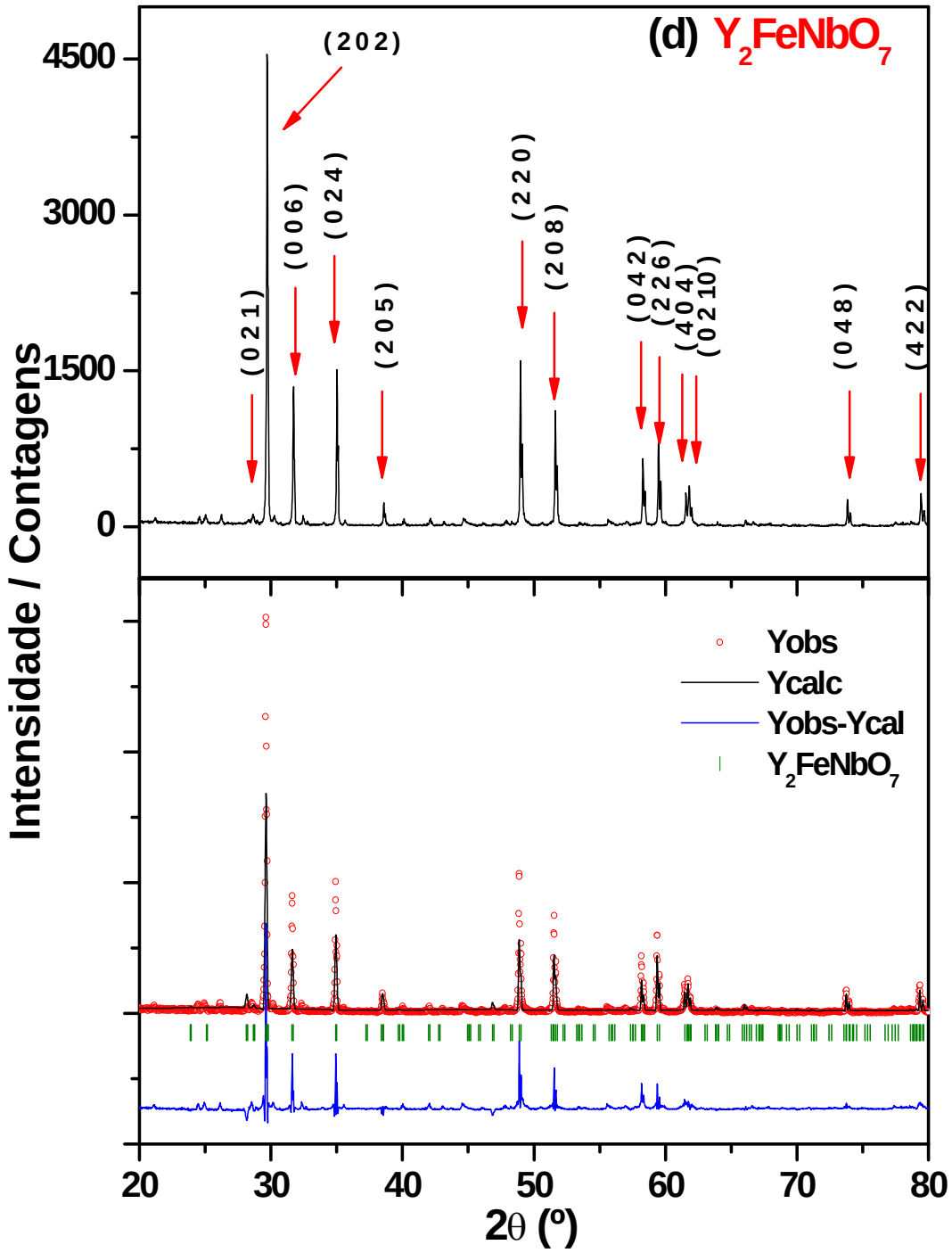


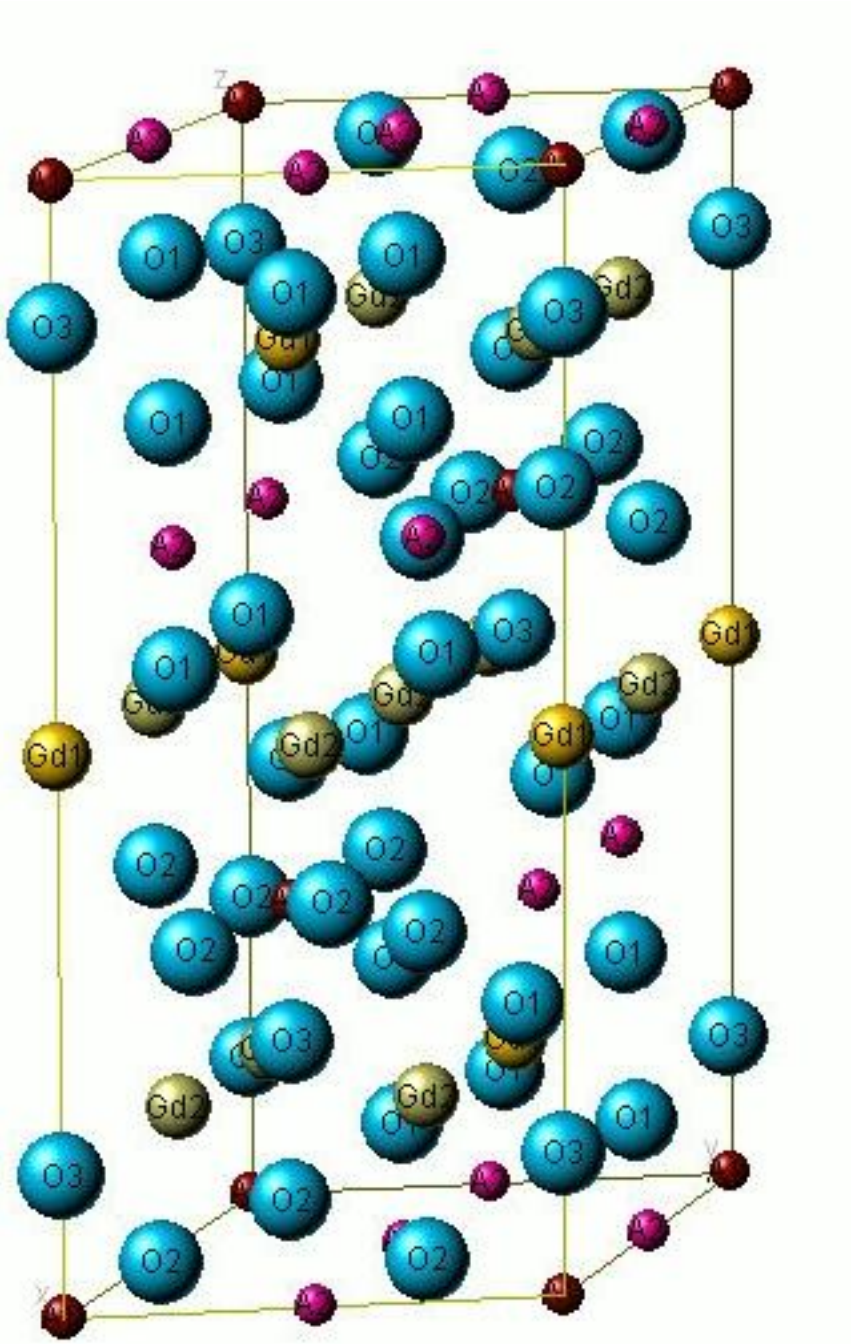
Tabela 4.4: Parâmetros de rede e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / Ta e TR / Nb.

Amostra	Fase	Parâmetros de Rede (Å) (±0,0050)	χ^2, R_p, R_{wp}, R_{exp} (%)	Grupo Espacial	Fração Molar (%)
Gd / Ta	Gd_2FeTaO_7	a = b = 7,5159 c = 17,0592	4,94 24,7 24,4 11,0	R-3	100
Gd / Nb	Gd_2FeNbO_7	a = b = 7,5340 c = 17,0477	14,3 11,3 22,7 6,0	R-3	100
Eu / Ta	Eu_2FeTaO_7	a = b = 7,5428 c = 17,0890	3,6 19,7 21,6 11,4	R-3	100
Eu / Nb	Eu_2FeNbO_7	a = b = 7,5604 c = 17,0474	2,2 14,8 22,7 15,4	R-3	100
Dy / Ta	Dy_2FeTaO_7	a = b = 7,4691 c = 17,0087	3,34 18,6 19,7 10,8	R-3	100
Dy / Nb	Dy_2FeNbO_7	a = b = 7,4652 c = 17,0177	6,3 17,6 24,0 9,57	R-3	100
Y / Ta	Y_2FeTaO_7	a = b = 7,4449 c = 17,0082	2,95 20,2 20,1 11,7	R-3	100
Y / Nb	Y_2FeNbO_7	a = b = 7,4476 c = 16,9695	31,2 56,7 74,8 13,4	R-3	100

Verifica-se, com base nos resultados do refinamento dos difratogramas das amostras TR / Ta, a excelente cristalização (monofásica) dos pirocloros TR_2FeTaO_7, com a simetria romboédrica (R-3), a mesma reportada anteriormente por outros autores para os sistemas Fe/Mo e Fe/W [13, 14].

Já as amostras TR / Nb, resultaram na formação dos pirocloros TR_2FeNbO_7, estes também com simetria romboédrica (R-3), mas acusando a presença de uma segunda fase minoritária, assim como no sistema TR/Sb, mas que ainda é desconhecida, presença esta, que se faz em todas as amostras sintetizadas para o sistema.

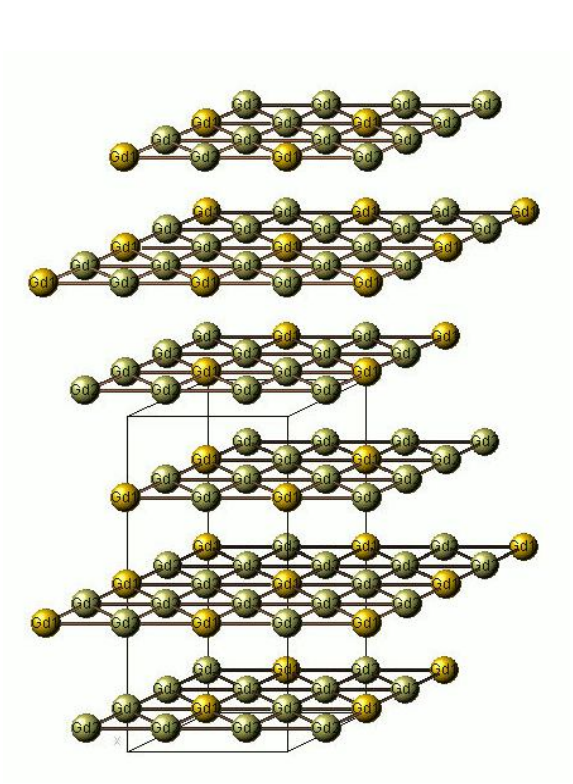
A simetria romboédrica R-3m possui dois sítios para os elementos TR (3(b) e 9(d)) e dois sítios para os elementos de transição (3(a) e 9(e)). Os sítios 9(e) e 3(a) são octaédricos e dodecaédricos, respectivamente, onde os cátions ficam rodeados por oxigênios, como representado na Figura 4.7. Ambos são 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 Gd_2FeTaO_7 (cf. Anexo B), o sítio 9(e) seria o mais distorcido.

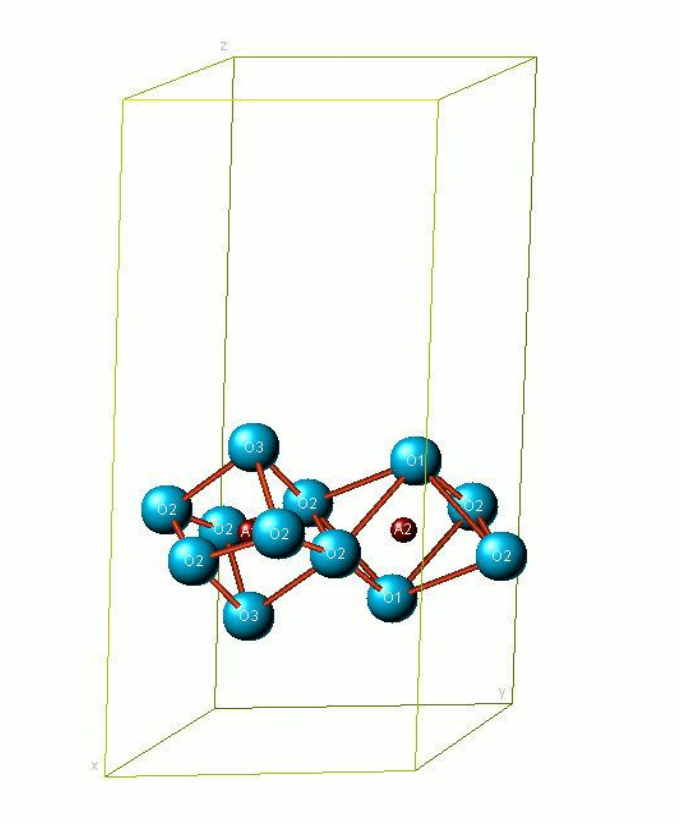


(a)

Figura 4.7 – Célula unitária do composto Gd_2FeTaO_7 (a), átomos de gadolínio no plano (001) (b) e os sítios 3(a) (dodecaédrico) e 9(e) (octaédrico) do ferro na estrutura R-3(c).

Figura 4.7 – continuação.





(b) **(c)**

Os espectros Mössbauer das amostras TR / Ta e TR / Nb são apresentados na Figuras 4.8 e 4.9, respectivamente. Para as amostra com tântalo e nióbio, os ajustes foram feitos, consistentemente com a simetria do pirocloro, utilizando-se dois dubletos discretos. Os resultados dos parâmetros hiperfinos ajustados para todas estas amostras estão dispostos na Tabela 4.5.

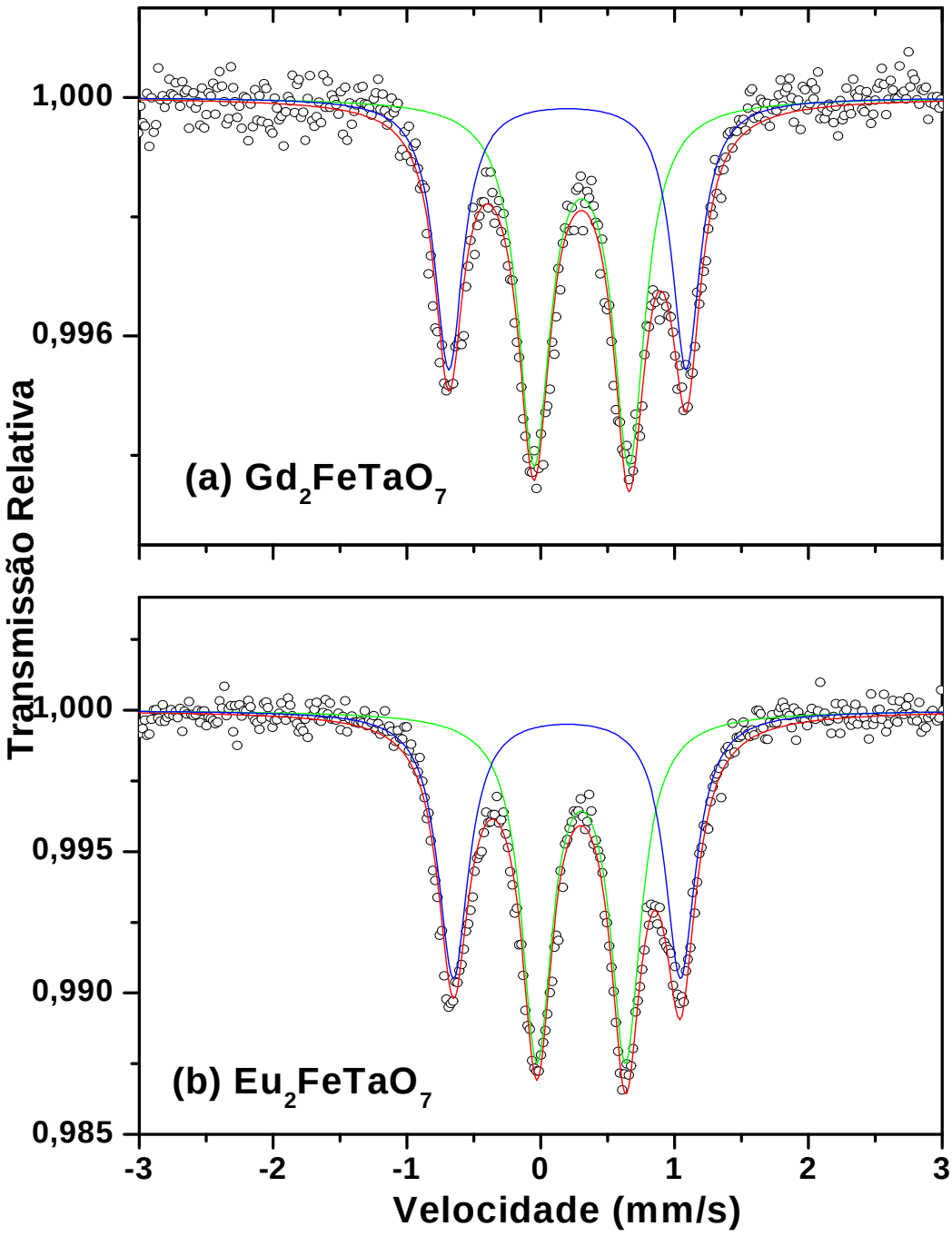
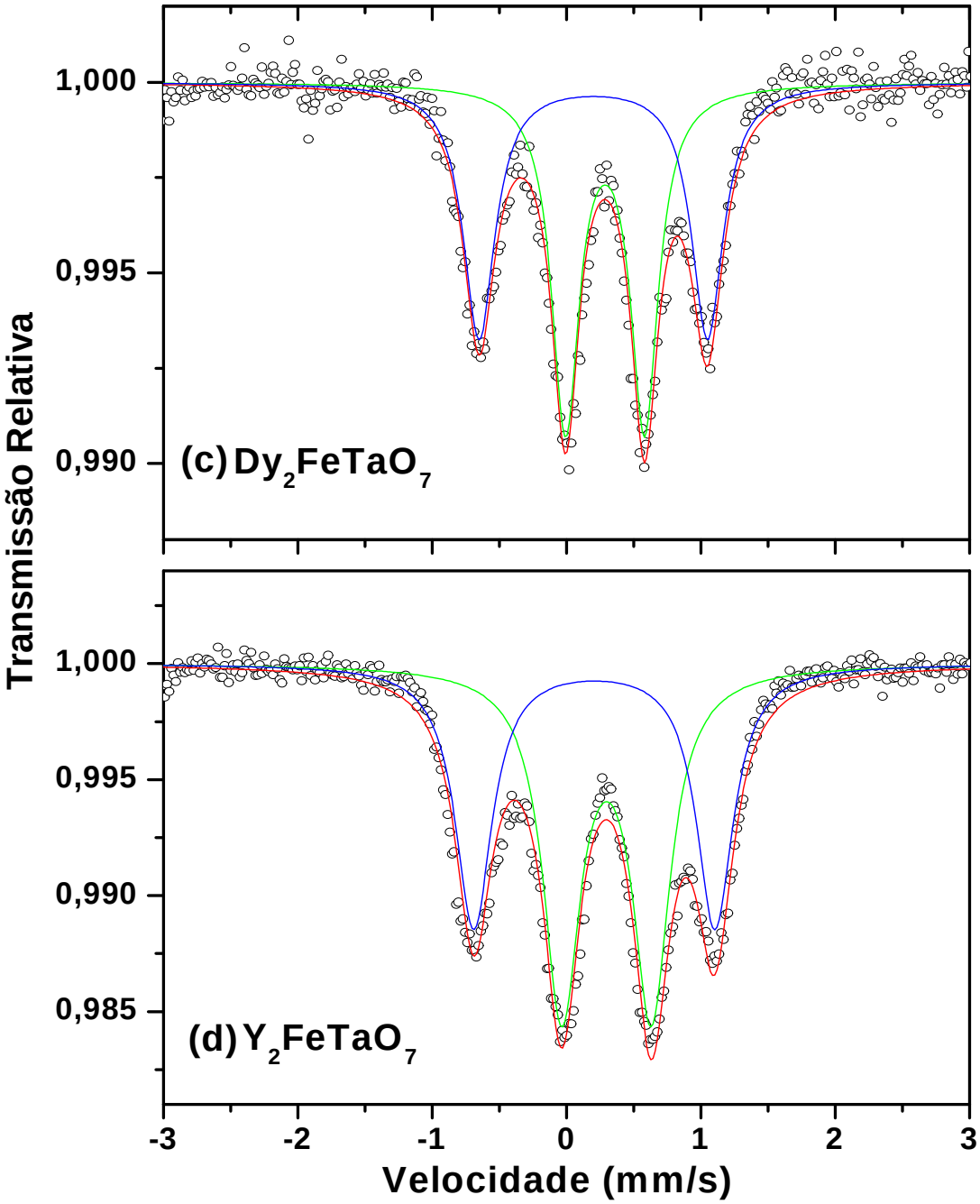


Figura 4.8 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta (c) e Y /Ta (d).

Figura 4.8 – continuação.



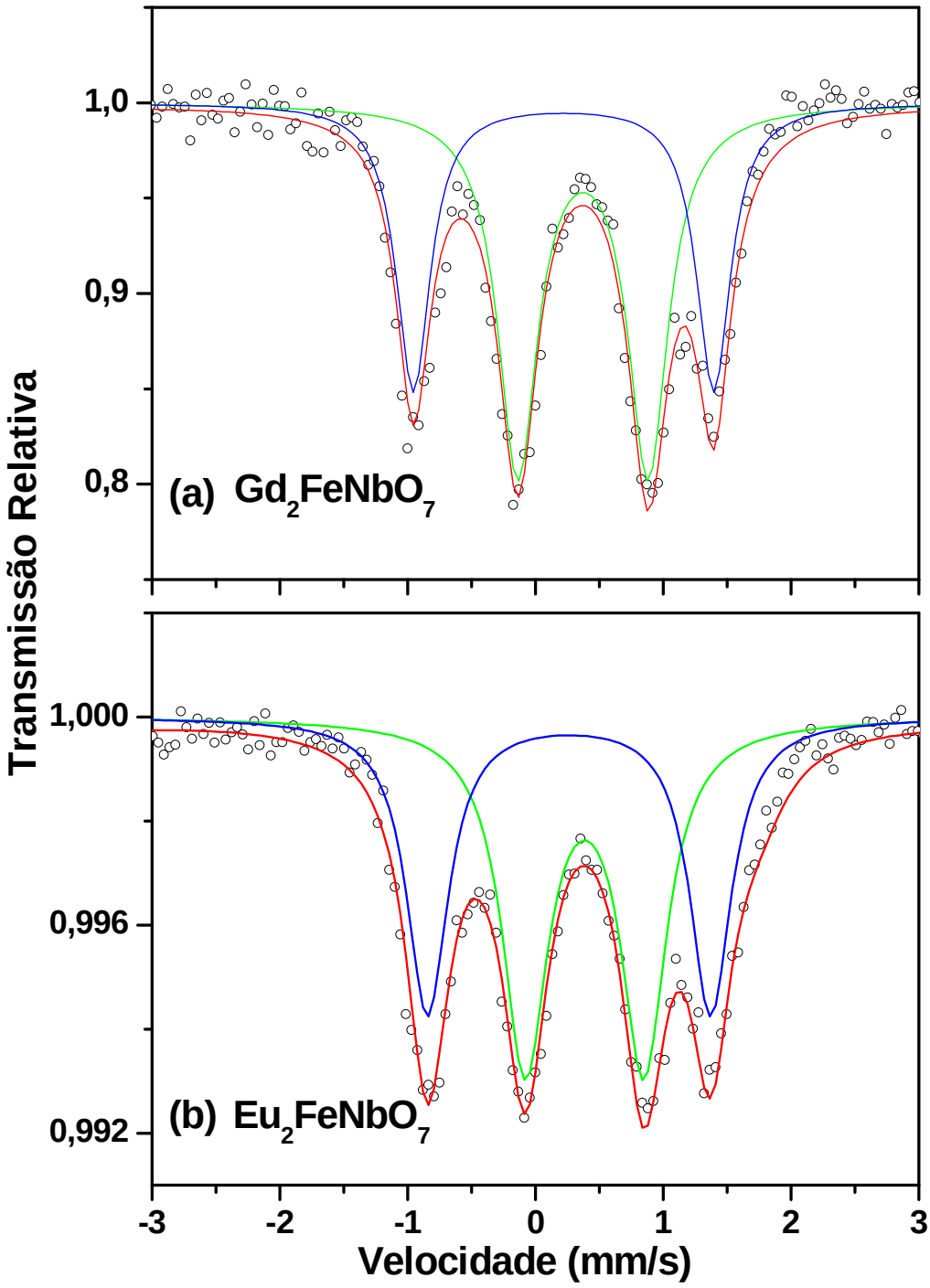


Figura 4.9 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as amostras Gd / Nb (a), Eu / Nb (b), Dy / Nb (c) e Y / Nb (d).

Figura 4.9 – continuação.

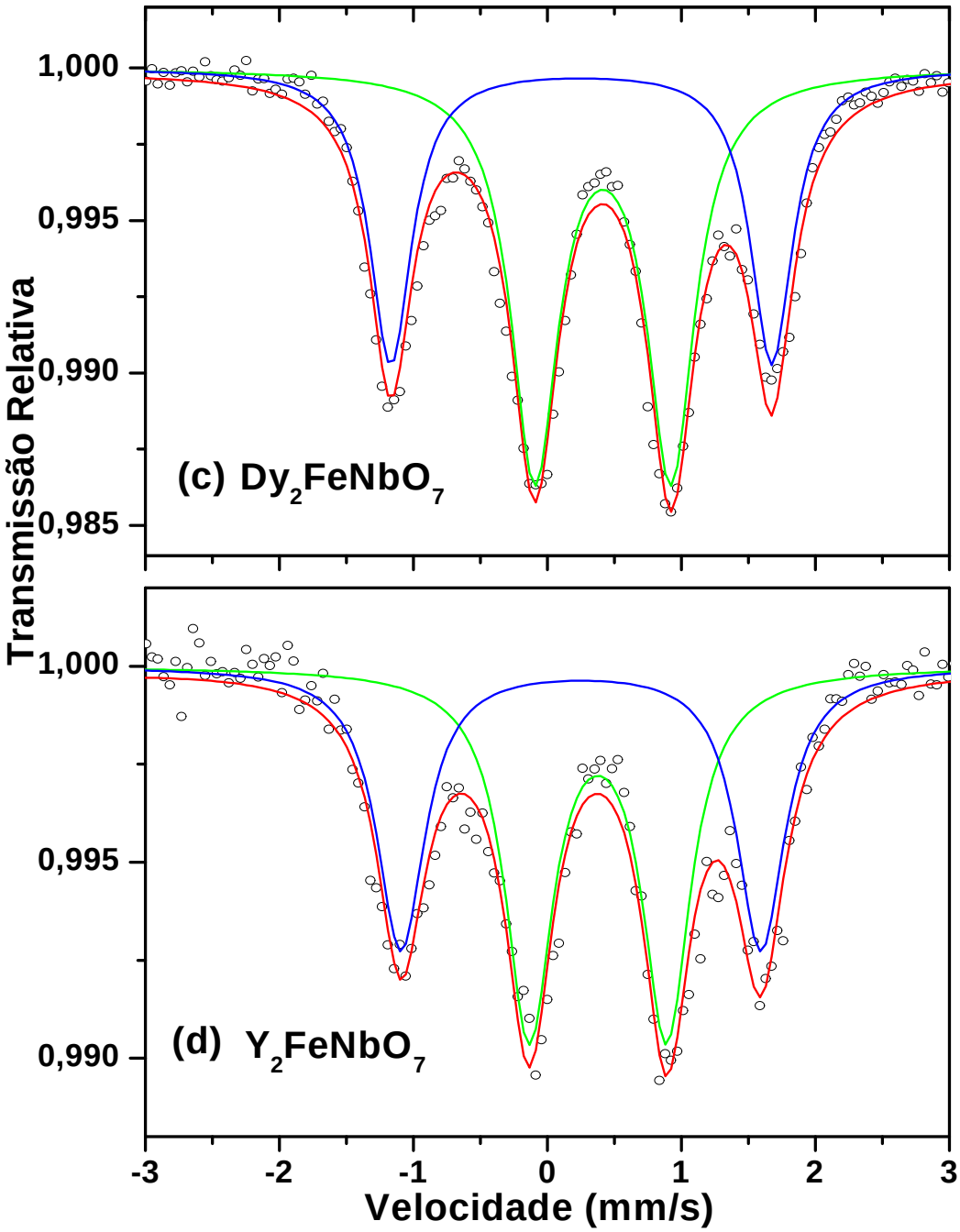


Tabela 4.5 - Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para os pirocloros TR_2FeTaO_7 e TR_2FeNbO_7.

Amostra	T(K)	Sítio / Componente	IS (mm/s) (±0,01)	QS (mm/s) (±0,02)	B_{hf} (kOe)	Γ (mm/s) (±0,01)	Área (%) (±0,1)
Gd / Ta	300	9(e)	0,31	0,71	-	0,29	59,3
		3(a)	0,20	1,77	-	0,26	40,7
	80	9(e)	0,39	0,74	-	0,32	54,3
		3(a)	0,28	1.87	-	0,28	45,7
	5	Distribuição	0,31	0,12	91*	0,30	83,3
		Sexteto	0,40	0,75	406	0,25	16,7
					$\Theta_1 = 62,5^0$		
Gd / Nb	300	9(e)	0,37	1,02	-	0,38	61,1
		3(a)	0,22	2,35	-	0,32	38,9
Eu / Ta	300	9(e)	0,30	0,66	-	028	55,8
		3(a)	0,20	1,70	-	0,28	44,2
	80	9(e)	0,40	0,71	-	0,31	52,2
		3(a)	0,29	1,84	-	0,29	47,8
	5	Distribuição	0,19	0,12	193*	0,30	85,7
		Sexteto 1	0,43	0,75	543	0,25	4,0
		Sexteto 2	0,50	1,90	545	0,25	10,3
					$\Theta_1 = 113,7^0$ $\Theta_2 = 118,1^0$		
Eu / Nb	300	9(e)	0,38	0,94	-	0,43	65,6
		3(a)	0,26	2,22	-	0,39	34,4
Dy / Ta	300	9(e)	0,29	0,59	-	0,25	53,4
		3(a)	0,20	1,70	-	0,29	46,6
Dy / Nb	300	9(e)	0,42	1,01	-	0,43	61,6
		3(a)	0,25	2,84	-	0,38	38,4
Y / Ta	300	9(e)	0,30	0,67	-	0,33	56,8
		3(a)	0,21	1,79	-	0,33	43,2
	80	9(e)	0,37	0,68	-	0,34	51,3
		3(a)	0,29	1,92	-	0,32	48,7
Y / Nb	300	9(e)	0,37	1,03	-	0,43	59,3
		3(a)	0,25	2,69	-	0,43	40,7

*** Valor médio da distribuição;**

Os resultados de espectroscopia Mössbauer para as amostras TR / Ta e TR / Nb mostram consistência com os resultados da difratometria de raios X e que os sistemas TR / Ta e TR / Nb tem semelhanças e diferenças quanto às propriedades hiperfinas em temperatura ambiente. Ambos os sistemas, como esperado, apresentam dois dubletos para todo o TR, indicando assim que a formação dos pirocloros não foi completa. De qualquer forma, o surgimento em temperatura ambiente de dois dubletos se deve ao fato destes pirocloros pseudo-ternários apresentarem simetria romboédrica (R-3), diferente dos pirocloros ternários, que têm simetria cúbica (Fd3m). Isto por que, como se viu anteriormente, a simetria R-3 tem dois sítios diferentes que podem ser ocupados pelo ferro (Figura 4.7), enquanto que no sistema que contém antimônio, a ocupação pelo ferro é de apenas um sítio.

Outra similaridade fica por conta dos deslocamentos isoméricos, embora estes sejam ligeiramente superiores para os pirocloros com nióbio. Neste particular, chama a atenção o fato do sítio 3(a) apresentar valores tão baixos quanto 0,20 mm/s, o que definitivamente não é comum para óxidos. Isto, no entanto, pode ser atribuído a uma maior oxidação dos cátions de ferro (i. e., valência > 3+), por motivo ainda desconhecido.

A diferença mais visível refere-se à magnitude dos quadrupolos, maior para os pirocloros de nióbio, em torno de 70% para o sítio 9(e) e de 75 % para o sítio 3(a).

A atribuição na tabela 4.5 do menor dubleto ao sítio 9(e) – ou, simetricamente, do maior dubleto ao sítio 3(a) – baseou-se na inspeção das áreas subespectrais. Ocorre que o sítio 9(e) pode, por sua multiplicidade, plausivelmente, concentrar de 50% (fração mínima) até 100% dos átomos de ferro presentes na fase. Considerando que os fatores F dos dois sítios sejam aproximadamente iguais, a única possibilidade consistente é que o dubleto de

maior área seja relativo ao sítio 9(e). Os resultados obtidos para as áreas subespectrais Mössbauer do sistema $TR_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$, adiante apresentados, corroboram este modelo.

Os resultados das medidas de espectroscopia Mössbauer feitas em baixas temperaturas (80 K e 5 K) na amostras TR / Ta são apresentados nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. As amostras medidas a 80 K requerem, como antes, ajustes com dois dubletos, enquanto que, para as amostras medidas a 5 K, utilizou-se uma distribuição de campo magnético e um (Gd_2FeTaO_7) ou dois (Eu_2FeTaO_7) sextetos discretos para o Gd.e para o Eu.

Os parâmetros hiperfinos ajustados a partir destas medidas também são mostrados na Tabela 4.5.

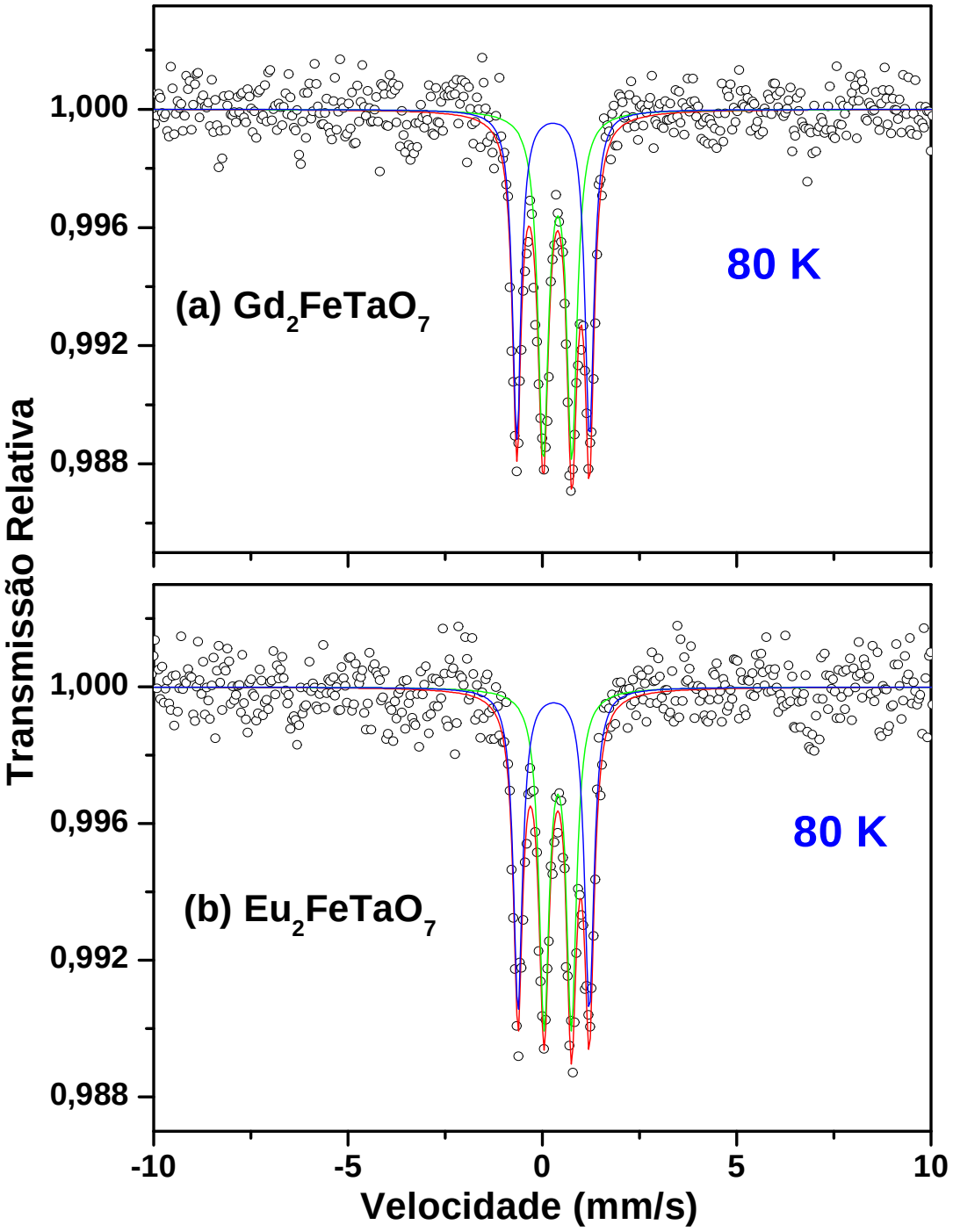
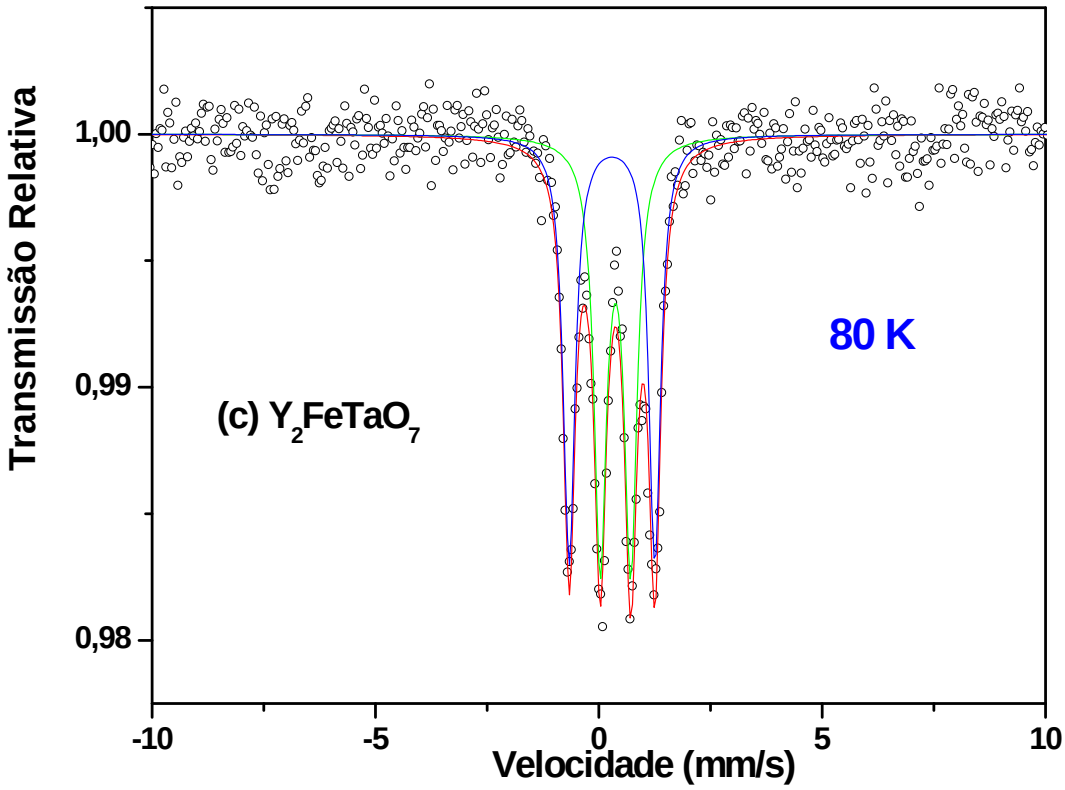


Figura 4.10 - Espectros Mössbauer obtidos em 80 K, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b), Dy / Ta e Y / Ta (d).

Figura 4.10 – continuação.



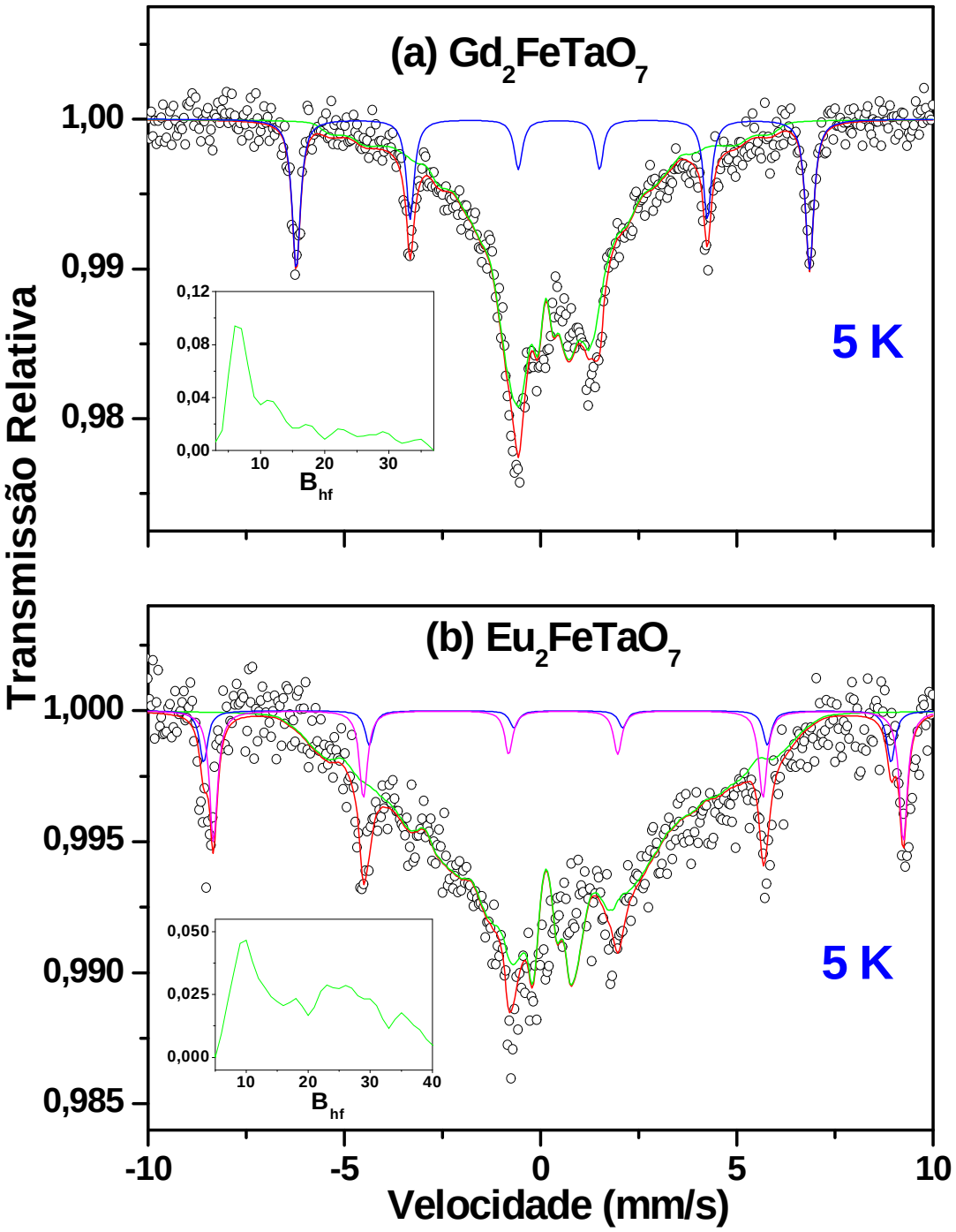


Figura 4.11 - Espectros Mössbauer obtidos em 5 K, para as amostras Gd / Ta (a), Eu / Ta (b).

Verifica-se que houve pouca variação nos parâmetros hiperfinos para as amostras medidas a 80 K (exceto o inevitável aumento no IS, devido ao efeito Doppler de 2ª ordem), quando comparado aos resultados das medidas em temperatura ambiente. A variação nos parâmetros obtidos em 80 K é de, aproximadamente, 5% dos valores obtidos em temperatura ambiente.

Já os espectros das amostras medidas em 5 K (Gd / Ta e Eu / Ta; Figura 4.11) evidenciam que há um ordenamento magnético de uma (caso do Gd / Ta) ou duas (caso do Eu / Ta) sub-redes do ferro em torno desta temperatura. Os ajustes foram feitos considerando-se a possibilidade de haver um ângulo, θ, entre o campo magnético e o eixo Z principal, do gradiente de campo elétrico, e fixando-se o valor absoluto do V_{zz}. No caso do Gd_2FeTaO_7, onde a ótima definição do sexteto discreto e a pequena largura de linha do mesmo garantem tratar-se apenas de um sítio, o ajuste resultou em $\theta = 62°,5$ para o sítio 9(e) e 58°,3 para o sítio 3(a). O cálculo foi feito para ambos os sítios, pois não é possível saber qual das duas redes está efetivamente ordenada. Lembrando que o ângulo entre o eixo Z principal, do gradiente de campo elétrico, e o eixo cristalográfico c é de 4,7° para o sítio octaédrico 9(e) e $158,5^0$ para o sítio dodecaédrico 3(a), é possível determinar que a direção do campo magnético hiperfino coincide com um dos vetores geradores do cone representado na Figura 4.12. Desta forma, não parece provável que o momento magnético do ferro, seja ele proveniente do sítio 9(e) ou do sítio 3(a), repouse sobre o plano basal da estrutura romboédrica.

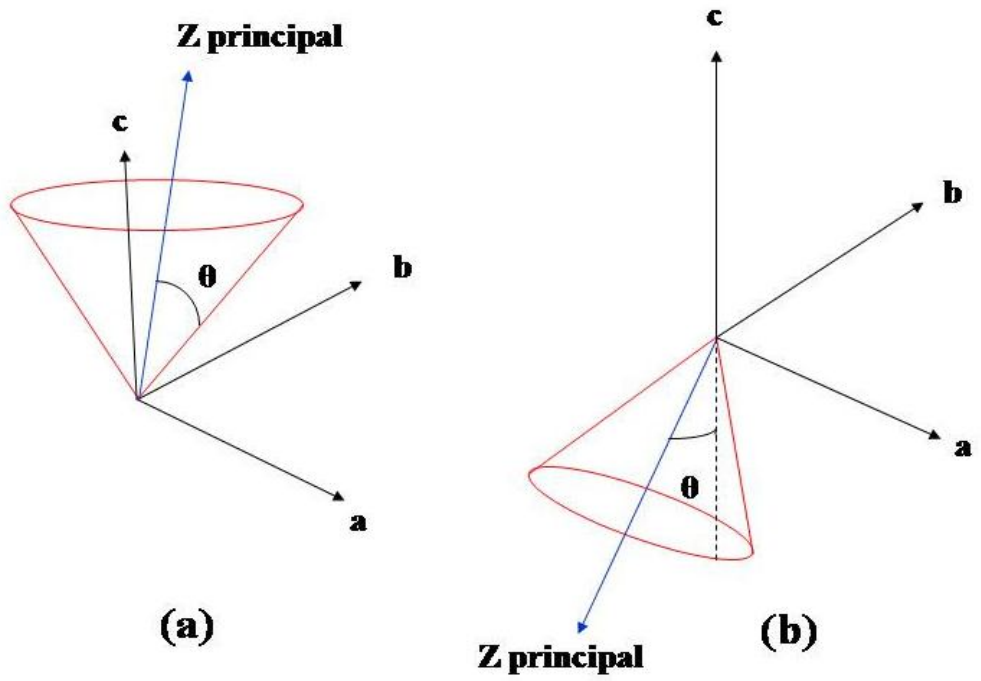


Figura 4.12 – Cone sobre cuja superfície repousa a direção do campo magnético hiperfino na rede do Gd_2FeTaO_7, para os sítios octaédrico / - 9(e) - (a), e para o sítio dodecaédrico / - 3(a) - (b).

Na Figura 4.13 são apresentados os difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos para as amostras TR / W. Para este sistema, em especial, a amostra Eu / W não formou a fase pirocloro em nenhum tipo de rotina seguida tendo sido, portanto, excluída da lista de amostras caracterizadas neste trabalho.

A Tabela 4.6 contém os resultados da análise Rietveld, obtidos para as amostras TR / W.

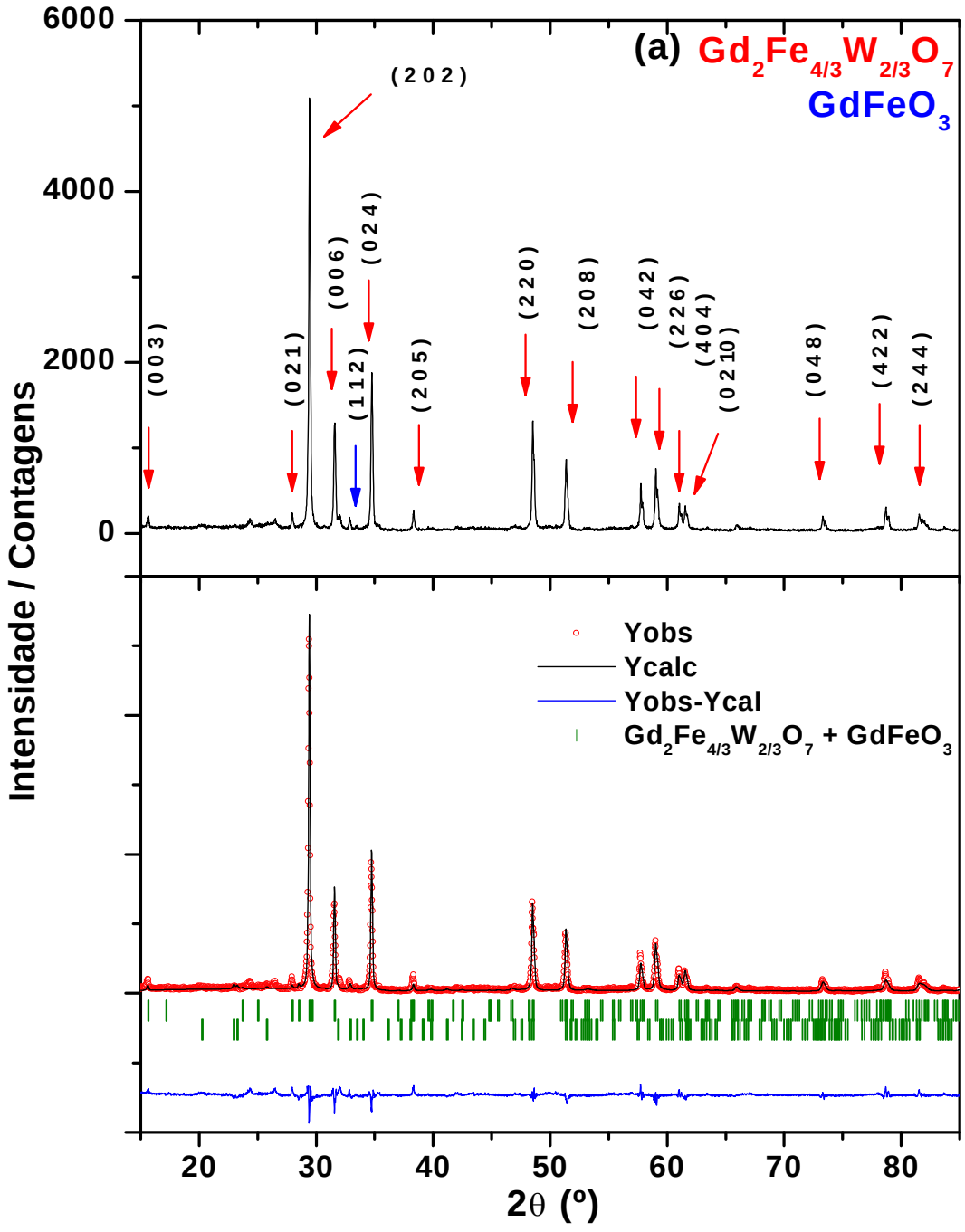


Figura 4.13 - Difratogramas de raios X e os respectivos refinamentos, para as amostras Gd / W (a), Dy / W (b) e Y / W (c).

Figura 4.13 – continuação.

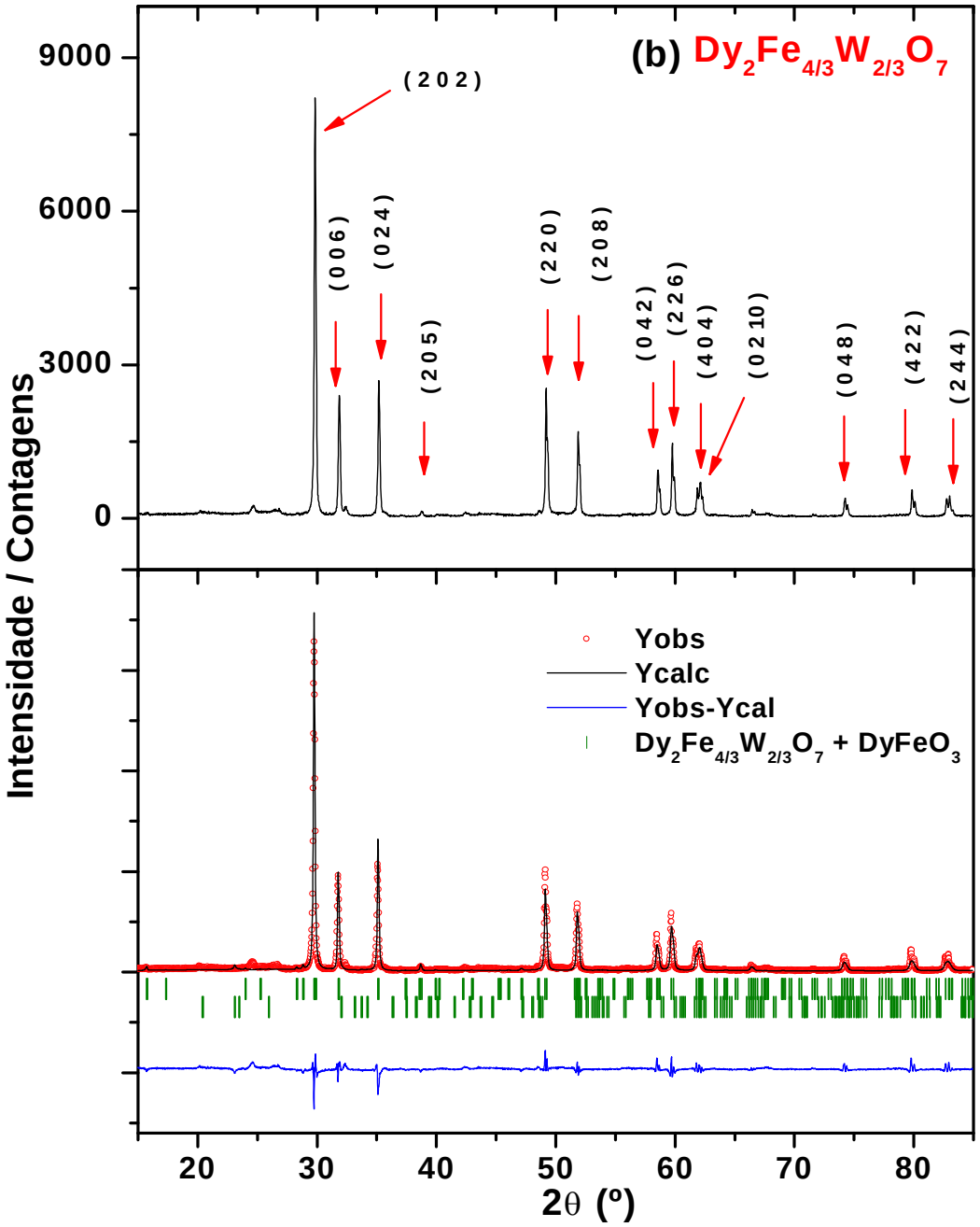


Figura 4.13 – continuação.

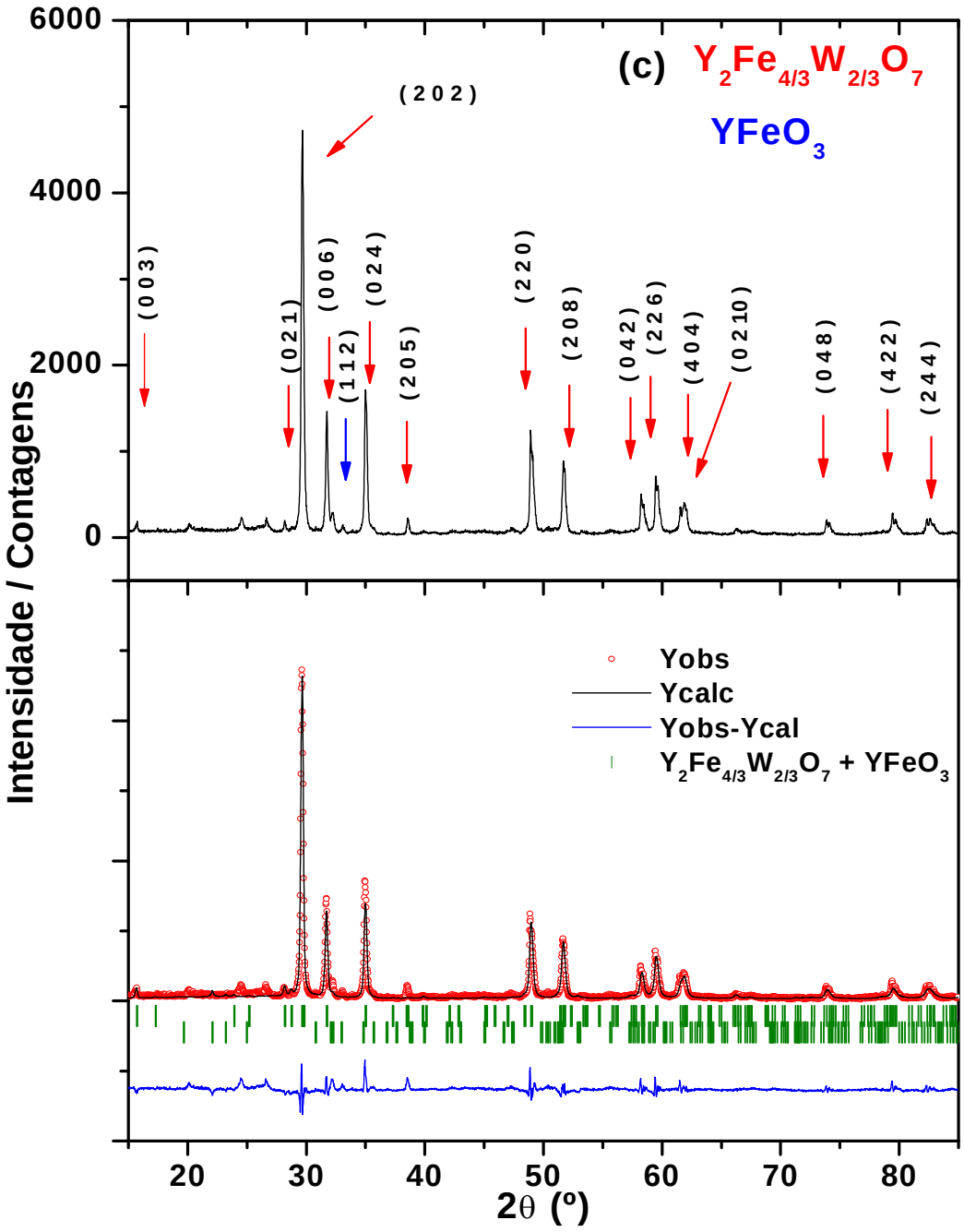


Tabela 4.6: Parâmetros cristalográficos e microestruturais refinados, e frações molares das fases identificadas nas amostras TR / W.

Amostra	Fase / Componente	Parâmetros de Rede (Å) (±0,0050)		Grupo Espacial	Fração Molar (%)
Gd / W	$Gd_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$	a = b = 7,5027	5,61 30,6 34,9 14,8	R-3	94,4
		c = 16,9957			
	$GdFeO_3$	a = 5,6128		Pnma	5,6
		b = 7,6472			
		c = 5,3483			
Dy / W	$Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$	a = b = 7,4135	11,19 30,6 36,7 11,0	R-3	99,5
		c = 16,8828			
	$DyFeO_3$	a = 5,3142		Pbnm	0,5
		b = 5,5841			
		c = 7,5767			
Y / W	$Y_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$	a = b = 7,4388	7,76 29,2 35,4 12,7	R-3	99,5
		c = 16,9227			
	$YFeO_3$	a = 5,5823		Pbnm	0,5
		b = 5,8132			
		c = 7,6651			

De acordo com os resultados da Figura 4.13 e da Tabela 4.6, as amostras do sistema TR / W revelaram a cristalização da fase (majoritária) $TR_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$, com a mesma simetria cúbica R-3 dos compostos TR_2FeTaO_7 e TR_2FeNbO_7 e, mais uma vez, a presença minoritária da perovskita $TRFeO_3$. A ocorrência indesejável da perovskita, em frações de até ~5.6 %, mostra que as condições empregadas no tratamento térmico de novo não foram as ideais para formação monofásica do pirocloro. Observe-se, aqui também, que comparações com difratogramas de outros autores (refinados ou não) não é possível devido à inexistência de resultados gráficos ou tabelados para este sistema.

Na Figura 4.14, são apresentados os espectros Mössbauer para as amostras $TR_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$, obtidos em temperatura ambiente. Mais uma vez, o ajuste foi feito com dois dubletos, já que o sexteto da fase perovskita (obs. só identificável em medidas feitas com maior velocidade) não ultrapassou a área relativa de 0,3 %. Os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos para esses pirocloros são mostrados na Tabela 4.7.

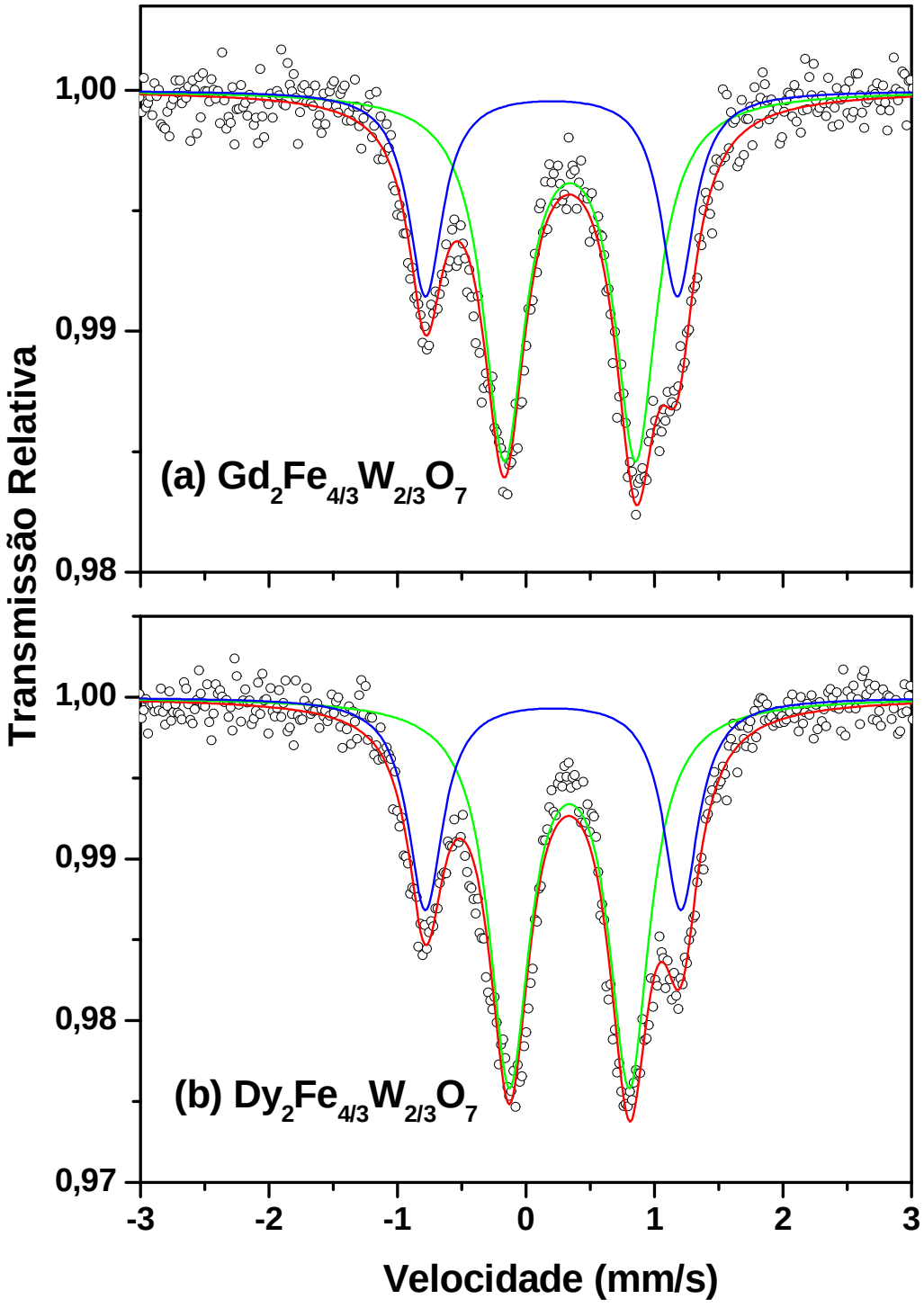


Figura 4.14 - Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as amostras Gd / W (a), Dy / W (b) e Y / W (c).

Figura 4.14 – continuação.

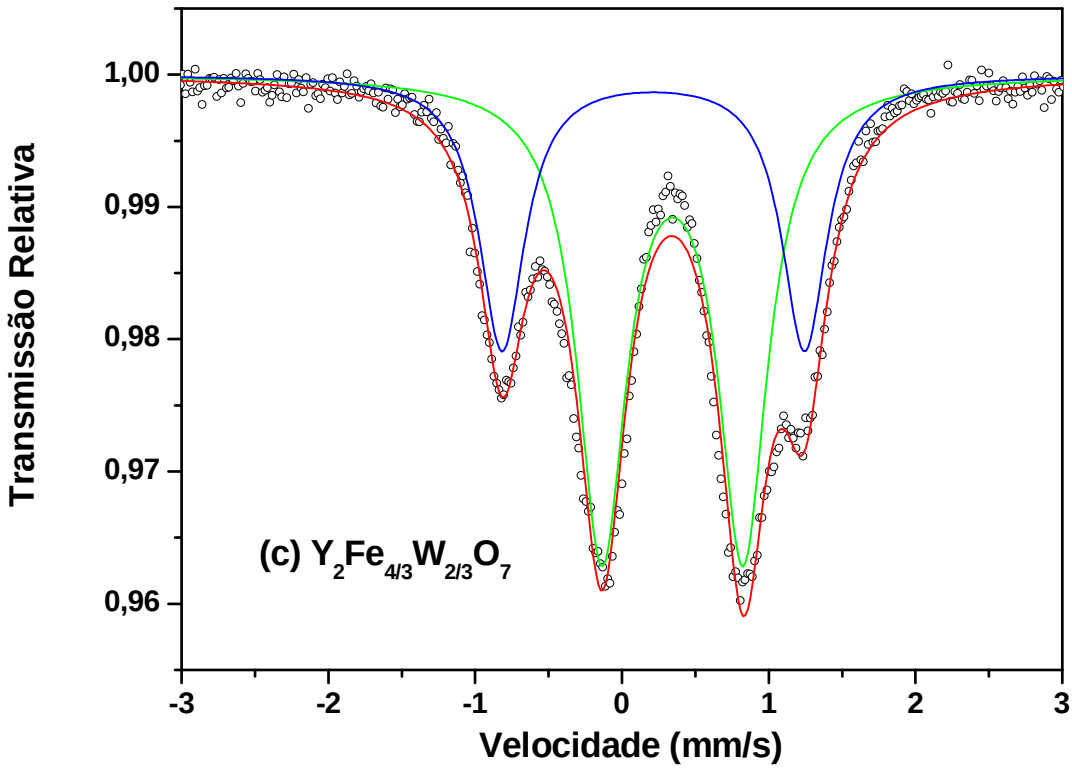


Tabela 4.7: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para as amostras TR / W.

Amostra	Sítio	IS (mm/s) (±0,01)	QS (mm/s) (±0,02)	Γ (mm/s) (±0,01)	Área (%) (±0,1)
Gd / W	9(e)	0,34	1,02	0,39	68,1
	3(a)	0,19	1,96	0,32	31,9
Dy / W	9(e)	0,34	093	0,38	67,2
	3(a)	0,21	1,99	0,33	32,8
Y / W	9(e)	0,34	0,91	0,38	66,5
	3(a)	0,20	1,97	0,32	33,5

Conforme a Tabela 4.7, os desdobramentos quadrupolares respectivos aos dois sítios do ferro são maiores que seus análogos anteriores para o sistema TR / Ta, mas menores que os do sistema TR / Nb. Por outro lado, verifica-se que é obedecido o limite mínimo nominal de 62,5% para área subespectral do sítio 9(e) (desprezando, como antes, diferenças no fator F dos sítios). Verifique-se que, também aqui, há uma pequena fração de ocupação dos sítios 3(a) por parte dos átomos parceiros do ferro, neste caso, pelos átomos de tungstênio.

Por outro lado, corrobora-se pelos dados de ocupação de sítio acima apontados que, efetivamente, o maior / menor quadrupolo pertence ao sítio 3(a) / 9(e) mantendo-se, portanto, a inconsistência com os valores de V_{zz} calculados para ambos os sítios, que indica o contrário. A explicação para esta inconsistência reside, possivelmente, na excessiva simplificação do cálculo do V_{zz}, que não considerou a contribuição de segundos vizinhos.

4.3- Magnetização:

Na Figura 4.15 são mostradas as medidas de magnetização *versus* temperatura (ZFC) (4.15.a), e o seu inverso (i.;e., χ^{-1}) (4.15 b, c, d e e) para dois sistemas ternários e para a série TR_2FeTaO_7. Os dois pirocloros ternários foram medidos para efeitos de comparação com os pseudo-ternários e, também, com medidas reportadas anteriormente por outros autores.

Em 4.15 (a) as curvas mostram que a magnetização depende, além da temperatura, do momento magnético do TR, já que dois grupos de curvas posicionam-se no gráfico de acordo com esse critério. Além disto, até a menor temperatura de medida nenhuma transição pode ser inequivocamente identificada.

Através do inverso da magnetização (4.15 b e c), pode-se também identificar diferenças que se baseiam no momento magnético do TR. Por um lado, os compostos com ítrio e európio (pequeno momento), com ou sem ferro, apresentam "curvas" de $1/\chi$ que são retas no intervalo de maiores temperaturas (150 K – 300K). Isto é típico de antiferromagnéticos, que seguem uma lei de Curie-Weiss [42]. No entanto, com a diminuição da temperatura, apresentam inflexão moderada (Y_2FeTaO_7) ou nem tanto (Eu_2FeTaO_7 e $Eu_2Ti_2O_7$), a medida que T decresce, o que mais representa sistemas ferrimagnéticos [42].

Por outro lado, os compostos cujo TR tem momento magnético, revelam comportamento para $1/\chi$ mais linear, típico de um antiferromagneto ideal, embora uma cuidadosa inspeção nas curvas também revele uma sutil inflexão para baixo, no intervalo de 30 K a 80 K.

Com o intuito de melhor visualizar a parte final das curvas $1 / \chi$, a Figura 4.15 (d) e (e) oferecem um “zoom” da medida no intervalo de baixas temperaturas. Verifica-se, mais uma vez, uma nova inflexão, desta vez para cima, como ocorre para antiferromagnetos na iminência de uma transição (p/ a fase ordenada).

Este complexo comportamento, isto é, com diferentes tendências em diferentes intervalos de temperatura, deve-se às inúmeras interações intra e inter sub-redes magnéticas que podem co-existir nestes compostos.

Assim, para o caso dos pirocloros ternários existem as interações de troca dos tipos AA, BB e AB, já que os TR magnéticos ocupam dois sítios cristalográficos distintos e podem ter momentos diferentes e desigual dependência com a temperatura.

Caso mais complicado ainda é o representado pelos compostos que têm TR magnético e ferro, cujo número de interações é, teoricamente,bem maior.

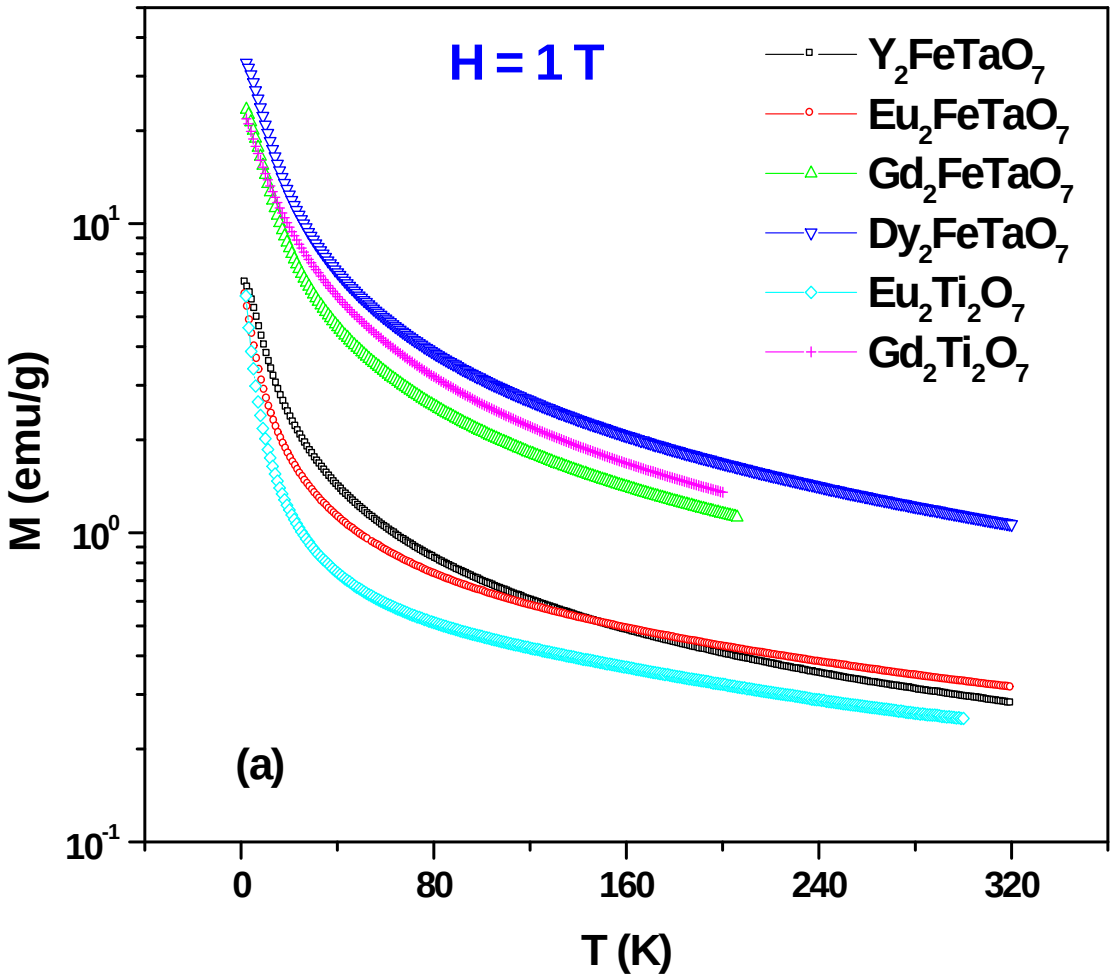
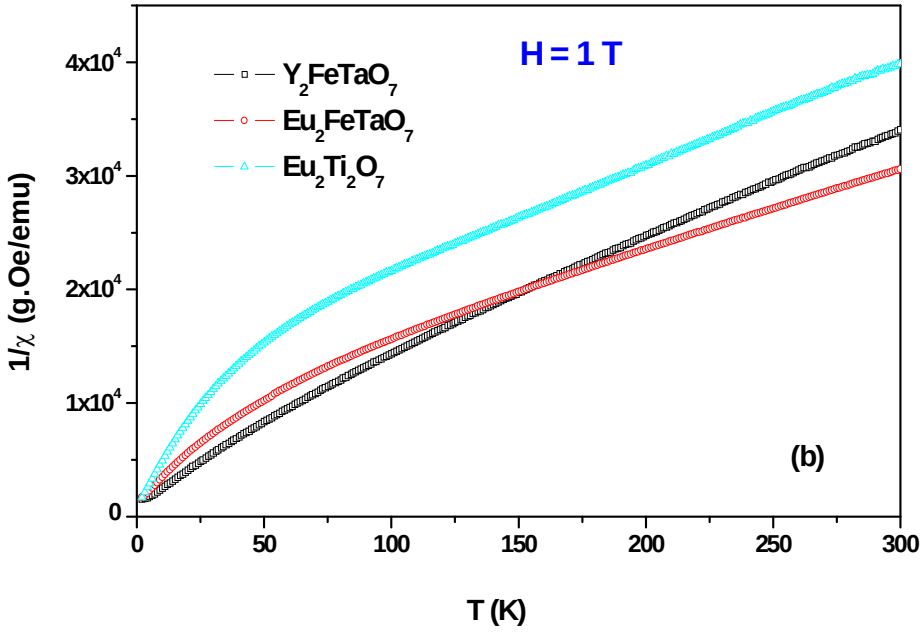


Figura 4.15 – (a) Curvas de magnetização *versus* temperatura, com campo aplicado de 1 T, para o sistema ternário $TR_2Ti_2O_7$, onde TR = Gd e Eu; e para o sistema pseudo-ternário TR_2FeTaO_7, onde TR = Gd, Eu, Dy e Y; (b) e (c) Curvas do inverso da susceptibilidade (1/ χ) para os mesmos sistemas; e (d) e (e) "zoom" das mesmas, na região de mais baixas temperaturas.

Figura 4.15 - continuação



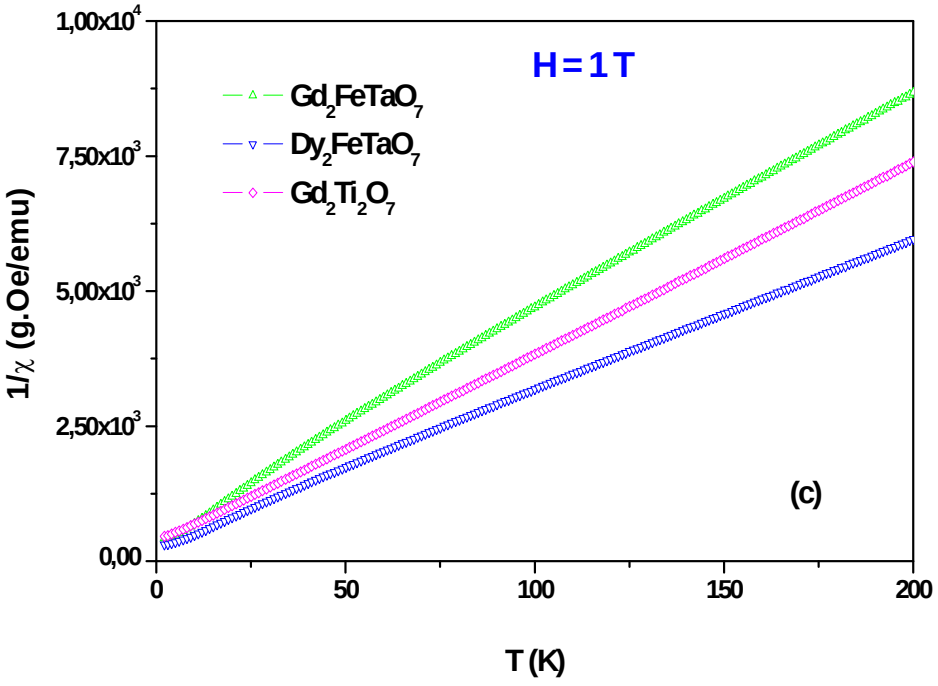
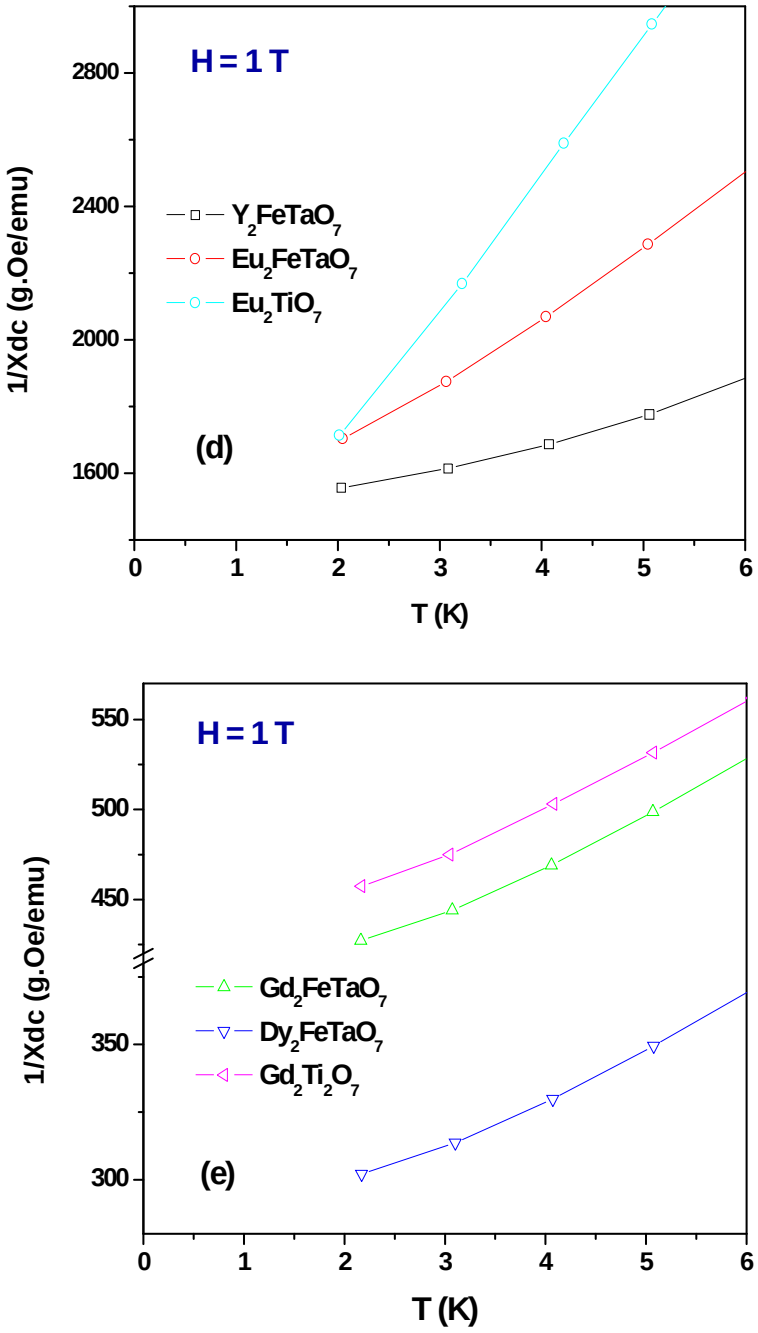


Figura 4.15 – continuação



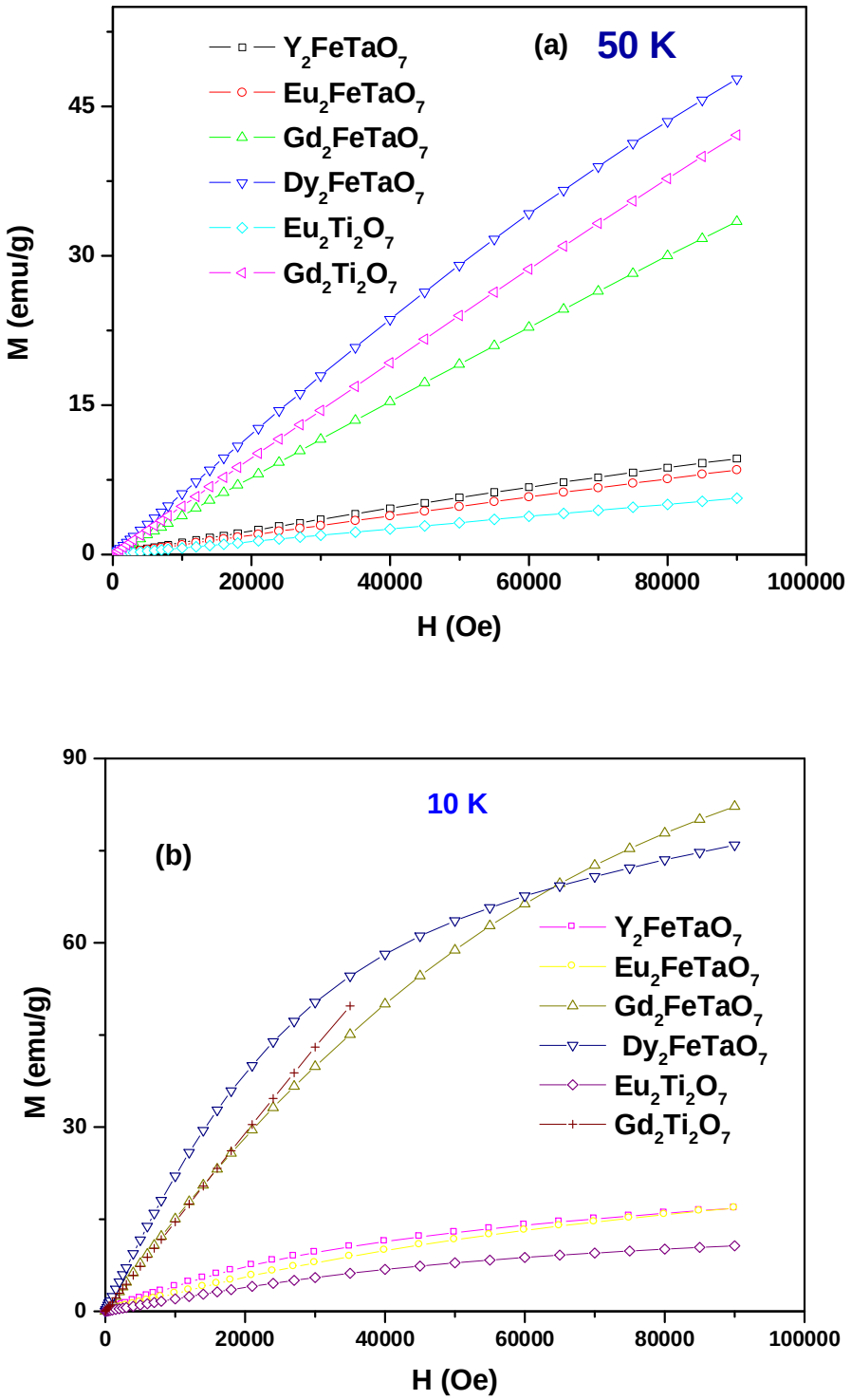
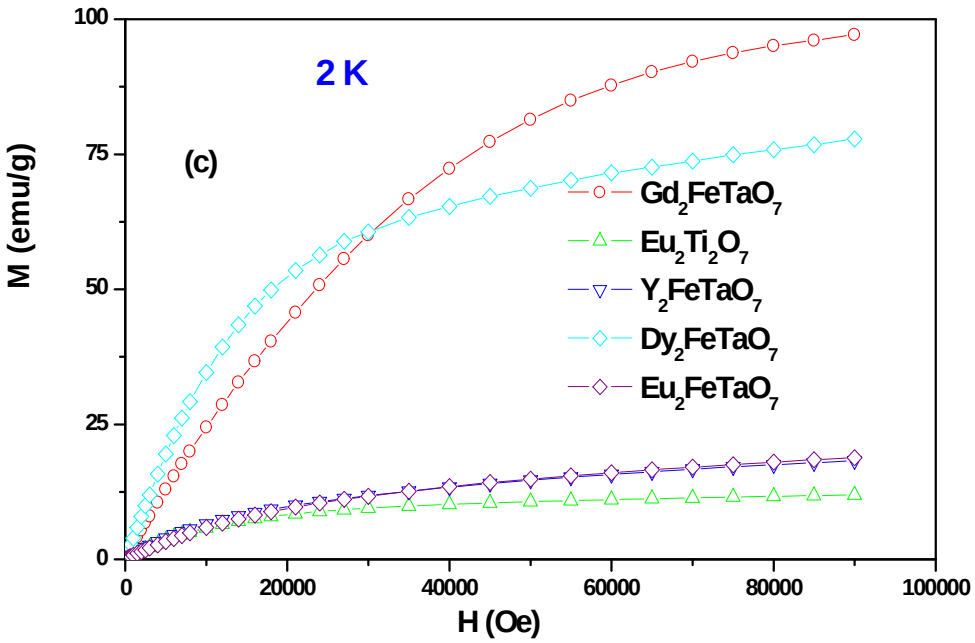


Figura 4.16 – "Curvas" de Magnetização *versus* Campo Aplicado, para o sistema ternário $TR_2Ti_2O_7$ - onde TR = Gd e Eu - e para o sistema pseudo-ternário TR_2FeTaO_7 , obtidas nas temperaturas de 50 K (a), 10 K (b) e 2 K (c).

Figura 4.16 – continuação.



Verifica-se, para estas amostras, um comportamento quase linear para a magnetização (i.e., susceptibilidade aproximadamente constante), mas com uma pequena inflexão das curvas (maior para o Gd_2FeTaO_7), à medida que o campo aplicado aumenta. As amostras cujo TR não têm momento magnético (i.e., ítrio), ou com possível pequeno momento (i.e., európio) são aquelas de menor susceptibilidade. A presença do ferro em duas destas amostras faz aumentar levemente a susceptibilidade. Por outro lado, as amostras cujo TR têm momento magnético formam um grupo destacado, de susceptibilidade bem maior que as demais a 50 K. O composto Dy_2FeTaO_7 é o que apresenta a maior χ entre este grupo que reúne também as amostras com gadolínio. É interessante perceber que entre estas duas últimas, a amostra ternária tem maior sinal do

que aquela com ferro. Isto, plausivelmente, indica que este último apresenta correlações antiferromagnéticas a 50 K.

Reduzindo-se a temperatura para 2 K, verifica-se que a inflexão nas curvas aumenta, isto é, surge uma tendência para saturação magnética. Ocorre um aumento generalizado na magnetização e, ao menos para o grupo dos TR sem momento, há certo padrão de modificação das curvas, quando comparado com 50 K. Calculando-se a magnetização de saturação para o composto Y_2FeTaO_7, supondo (i) que o momento do ferro seja μ_{Fe} = 221,9 meu/g [42], e, (ii) que todos os momentos do ferro estejam alinhados, resulta o interessante valor de 23,53 emu/g, bastante próximo do indicado no gráfico (i.e., ~ 18,5 emu/g).

Para o grupo dos TR com momento, observa-se uma inversão de curvas, pois aproximadamente em 25 kOe a magnetização do composto Gd_2FeTaO_7 supera a do Dy_2FeTaO_7. Aqui se reflete o fato de que o gadolínio, sendo um estado S, orienta-se mais facilmente com o campo aplicado, enquanto o disprósio sofre a interação com o campo cristalino [55] e deve exigir maior campo aplicado para a saturação. É previsível que o composto com disprósio volte a superar o composto com gadolínio, em termos de magnetização absoluta, em campos aplicados maiores.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes da presente investigação, objetivamente destacadas, são:

1 – Existem e são estáveis os pirocloros pseudo-ternários Gd_2FeSbO_7, Eu_2FeSbO_7, Dy_2FeSbO_7, Y_2FeSbO_7, Gd_2FeTaO_7, Eu_2FeTaO_7, Dy_2FeTaO_7, Y_2FeTaO_7, Gd_2FeNbO_7, Eu_2FeNbO_7, Dy_2FeNbO_7, Y_2FeNbO_7, $Gd_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$, $Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$ e $Y_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$;

2 – Os pirocloros TR / Sb cristalizam com estrutura cúbica (Fd3m), enquanto que os pirocloros TR / Ta, TR / Nb e TR / W, cristalizam com estrutura romboedral (R-3);

3 – Nos pirocloros com estrutura cúbica o ferro ocupa apenas um sítio – 16(c) - , enquanto que nos romboedrais ocupa dois sítios - 3(a) e 9(e) - ; neste caso, proporcionalmente, o ferro tem preferência pelo sítio 3(a);

4 – Para o sistema TR / Ta há evidências de correlações magnéticas em temperaturas maior ou ~5K , temperatura esta em que as sub-redes do ferro apresentam alguma orientação;

5 – Até a temperatura de ~ 5 K não há evidências de que o ferro influencie a orientação magnética da sub-rede do TR.

APÊNDICE A

Lista dos índices de Miller para as fases pirocloros obtidas:
Amostra: $Gd_2Ti_2O_7$
Grupo espacial: Fd3m (227) (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.0617	(1 1 1)	26.2
2	29.0580	(3 1 1)	12.6
3	30.3800	(2 2 2)	100.0
4	35.2230	(4 0 0)	25.8
5	38.5020	(3 3 1)	18.1
6	46.4090	(5 1 1)	4.3
7	50.6670	(4 4 0)	42.3
8	53.1660	(5 3 1)	6.1
9	59.4720	(5 3 3)	1.5
10	60.2300	(6 2 2)	33.5
12	63.2080	(4 4 4)	6.9
13	65.3910	(7 1 1)	2.5
14	71.0420	(5 5 3)	2.2
15	74.4750	(8 0 0)	4.4
16	76.5060	(7 3 3)	1.9
17	81.8480	(7 5 1)	2.0
18	82.5100	(6 6 2)	10.6

Amostra: $Eu_2Ti_2O_7$
Grupo espacial: Fd3m (227) (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.0326	(1 1 1)	17.5
2	29.0070	(3 1 1)	11.7
3	30.3270	(2 2 2)	100.0
4	35.1600	(4 0 0)	25.7
5	38.4330	(3 3 1)	19.5
6	46.2030	(5 1 1)	7.9
7	50.7080	(4 4 0)	44.6
8	53.0670	(5 3 1)	5.9
9	59.3590	(5 3 3)	1.4
10	60.1150	(6 2 2)	33.7
12	63.0870	(4 4 4)	7.2
13	65.2640	(7 1 1)	2.8
14	71.1040	(5 5 3)	1.3
15	74.3250	(8 0 0)	4.6
16	76.3510	(7 3 3)	2.0
17	81.6375	(7 5 1)	1.7
18	82.3142	(6 6 2)	10.4

Amostra: $Dy_2Ti_2O_7$

Grupo espacial: Fd3m (227) (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.1641	(1 1 1)	16.9
2	29.2410	(3 1 1)	11.9
3	30.5720	(2 2 2)	100.0
4	35.4470	(4 0 0)	26.0
5	38.7417	(3 3 1)	18.0
6	46.5890	(5 1 1)	7.2
7	51.0010	(4 4 0)	41.6
8	53.5190	(5 3 1)	6.0
9	59.5760	(5 3 3)	1.3
10	60.6400	(6 2 2)	32.5
12	63.6430	(4 4 4)	7.1
13	65.8450	(7 1 1)	2.0
14	71.7220	(5 5 3)	2.1
15	75.0120	(8 0 0)	2.2
16	77.0640	(7 3 3)	1.9
17	82.4352	(7 5 1)	1.7
18	83.1161	(6 6 2)	10.3

Amostra: $Y_2Ti_2O_7$

Grupo espacial: Fd3m (227) (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.2520	(1 1 1)	6.2
2	29.3190	(3 1 1)	2.8
3	30.6540	(2 2 2)	100.0
4	35.6340	(4 0 0)	20.3
5	38.8540	(3 3 1)	14.3
6	46.7180	(5 1 1)	5.0
7	51.1440	(4 4 0)	46.8
8	53.6700	(5 3 1)	2.9
9	60.8150	(6 2 2)	32.3
10	63.8290	(4 4 4)	6.6
11	66.0390	(7 1 1)	1.3
12	71.7630	(5 5 3)	0.9
13	75.2430	(8 0 0)	5.3
14	77.3030	(7 3 3)	1.5
15	80.7061	(7 5 1)	0.5
16	83.4182	(6 6 2)	10.4

Amostra: Gd_2FeSbO_7
Fase 1: Gd_2FeSbO_7
Grupo espacial: Fd-3m (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	14.8813	(1 1 1)	2.0
2	28.7305	(3 1 1)	1.8
3	30.0375	(2 2 2)	100.0
4	34.8219	(4 0 0)	27.7
5	38.0188	(3 3 1)	4.5
6	45.7475	(5 1 1)	1.3
7	50.0692	(4 4 0)	42.5
8	59.4985	(6 2 2)	34.2
9	62.4325	(4 4 4)	7.4
10	65.3910	(7 1 1)	2.5
11	73.5174	(8 0 0)	4.4
12	81.6486	(6 6 2)	10.2
13	83.9927	(8 4 0)	7.6

Amostra: Eu_2FeSbO_7
Fase 1: Eu_2FeSbO_7
Grupo espacial: Fd-3m (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	14.8435	(1 1 1)	1.6
2	28.6790	(3 1 1)	3.1
3	29.9835	(2 2 2)	100.0
4	34.7588	(4 0 0)	29.2
5	37.9916	(3 3 1)	4.4
6	45.6627	(5 1 1)	1.7
7	49.9753	(4 4 0)	38.5
8	59.5440	(6 2 2)	32.9
9	62.3107	(4 4 4)	7.6
10	73.5769	(8 0 0)	4.3
11	81.2337	(6 6 2)	8.9
12	83.8118	(8 4 0)	8.1

Amostra: Dy_2FeSbO_7
Fase 1: Dy_2FeSbO_7
Grupo espacial: Fd-3m (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	14.9765	(1 1 1)	1.5
2	24.5959	(2 2 0)	3.0
3	30.2428	(2 2 2)	100.0
4	35.0619	(4 0 0)	26.7
5	38.3249	(3 3 1)	4.2
6	46.0705	(5 1 1)	1.3
7	50.4268	(4 4 0)	36.5
8	59.9363	(6 2 2)	27.7
9	62.8967	(4 4 4)	5.7
10	74.0900	(8 0 0)	3.5
11	82.0663	(6 6 2)	6.6
12	84.6834	(8 4 0)	5.2

Amostra: Y_2FeSbO_7
Fase 1: Y_2FeSbO_7
Grupo espacial: Fd-3m (Cúbico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	30.2623	(2 2 2)	100.0
2	35.0840	(4 0 0)	24.6
3	38.3500	(3 3 1)	1.8
4	45.7475	(5 1 1)	1.3
5	50.4608	(4 4 0)	40.9
6	59.9779	(6 2 2)	31.3
7	62.9404	(4 4 4)	6.2
8	65.3910	(7 1 1)	2.5
9	74.1445	(8 0 0)	4.2
10	82.1292	(6 6 2)	9.5
11	84.7492	(8 4 0)	6.6

Amostra: Gd_2FeTaO_7
Grupo espacial: R-3 (148) (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	27.8850	(0 2 1)	1.2
2	29.3483	(2 0 2)	100.0
3	31.4374	(0 0 6)	24.7
4	34.6414	(0 2 4)	35.2
5	38.1841	(2 0 5)	2.2
6	48.4022	(2 2 0)	27.5
7	51.1704	(2 0 8)	16.7
8	57.6185	(0 4 2)	10.5

9	58.8615	(2 2 6)	15.1
10	60.8811	(4 0 4)	6.2
12	61.3005	(0 2 10)	5.2
13	65.4942	(0 3 9)	1.1
14	73.0879	(0 4 8)	3.4
15	78.4952	(4 2 2)	5.4

Amostra: Eu_2FeTaO_7

Grupo espacial: R-3 (148) (Romboédrico)

	2θ(º)	**h k l**	**Intensidade Relativa (%)**
1	27.7852	(0 2 1)	1.3
2	29.2619	(2 0 2)	100.0
3	31.3812	(0 0 6)	26.2
4	34.5378	(0 2 4)	36.0
5	38.0770	(2 0 5)	1.8
6	48.2184	(2 2 0)	25.7
7	51.1790	(2 0 8)	16.0
8	57.3977	(0 4 2)	10.2
9	58.6667	(2 2 6)	14.1
10	60.6564	(4 0 4)	6.6
12	61.1554	(0 2 10)	5.3
13	65.3076	(0 3 9)	1.1
14	73.0496	(0 4 8)	3.4
15	78.3933	(4 2 2)	5.4

Amostra: Dy_2FeTaO_7

Grupo espacial: R-3 (148) (Romboédrico)

	2θ(º)	**h k l**	**Intensidade Relativa (%)**
1	28.0599	(0 2 1)	1.0
2	29.5238	(2 0 2)	100.0
3	31.5332	(0 0 6)	26.4
4	34.8220	(0 2 4)	37.5
5	38.3704	(2 0 5)	2.0
6	48.7249	(2 2 0)	25.4
7	51.3877	(2 0 8)	16.1
8	58.0063	(0 4 2)	10.4
9	59.2020	(2 2 6)	16.4
10	61.2750	(4 0 4)	6.7
12	61.5505	(0 2 10)	7.3
13	65.8185	(0 3 9)	1.0
14	73.5175	(0 4 8)	3.4
15	79.3086	(4 2 2)	5.7

Amostra: Y_2FeTaO_7

Grupo espacial: R-3 (148) (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	28.1496	(0 2 1)	2.5
2	29.6096	(2 0 2)	100.0
3	31.5342	(0 0 6)	23.6
4	34.8963	(0 2 4)	33.1
5	38.0770	(2 0 5)	1.8
6	48.8934	(2 2 0)	25.6
7	51.4430	(2 0 8)	16.8
8	58.2055	(0 4 2)	9.3
9	59.3501	(2 2 6)	15.8
10	61.4679	(4 0 4)	9.3
12	61.7679	(0 2 10)	7.3
13	65.9245	(0 3 9)	1.0
14	73.6947	(0 4 8)	3.8
15	78.3775	(4 2 2)	4.3

Amostra: Gd_2FeNbO_7

Fase : Gd_2FeNbO_7

Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.6297	(0 0 3)	5.8
2	27.0929	(0 2 1)	10.8
3	29.3764	(2 0 2)	100.0
4	31.5600	(0 0 6)	22.3
5	34.7030	(0 2 4)	30.9
6	38.1693	(2 0 5)	7.6
7	48.3026	(2 2 0)	27.2
8	51.3248	(2 0 8)	15.9
9	57.6583	(0 4 2)	8.3
10	58.9595	(2 2 6)	11.9
11	60.9439	(4 0 4)	5.5
12	61.5105	(0 2 10)	3.8
13	73.2444	(0 4 8)	2.5
14	78.5496	(4 2 2)	4.7
15	81.4184	(2 4 4)	3.1

Amostra: Eu_2FeNbO_7
Fase : Eu_2FeNbO_7
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.5851	(0 0 3)	5.1
2	23.5736	(1 1 0)	3.0
2	27.7922	(0 2 1)	7.6
3	29.2626	(2 0 2)	100.0
4	31.4682	(0 0 6)	19.4
5	34.5769	(0 2 4)	29.0
6	38.1313	(2 0 5)	6.8
7	48.2264	(2 2 0)	24.7
8	51.1508	(2 0 8)	14.4
9	57.4131	(0 4 2)	8.0
10	58.7268	(2 2 6)	11.1
11	60.6887	(4 0 4)	6.0
12	61.1352	(0 2 10)	3.6
13	72.9346	(0 4 8)	2.5
14	78.1841	(4 2 2)	4.4
15	81.0400	(2 4 4)	3.3

Amostra: Dy_2FeNbO_7
Fase : Dy_2FeNbO_7
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.6461	(0 0 3)	4.9
2	28.1427	(0 2 1)	6.7
3	29.6082	(2 0 2)	100.0
4	31.5238	(0 0 6)	25.8
5	34.9133	(0 2 4)	32.0
6	38.4671	(2 0 5)	7.4
7	48.8769	(2 2 0)	27.1
8	51.5086	(2 0 8)	16.2
9	58.1901	(0 4 2)	9.9
10	59.3720	(2 2 6)	15.1
11	61.2982	(4 0 4)	6.8
12	73.5251	(0 4 8)	3.9
13	79.1192	(4 2 2)	4.5
14	81.9751	(2 4 4)	3.8

Amostra: Y_2FeNbO_7
Fase : Y_2FeNbO_7
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	28.2036	(0 2 1)	8.1
2	29.5958	(2 0 2)	100.0
3	31.5557	(0 0 6)	26.8
4	34.8917	(0 2 4)	27.9
5	38.4397	(2 0 5)	4.3
6	48.8611	(2 2 0)	29.2
7	51.4606	(2 0 8)	19.6
8	58.1689	(0 4 2)	10.3
9	59.3362	(2 2 6)	16.1
10	61.4372	(4 0 4)	6.6
11	61.6299	(0 2 10)	9.6
12	73.6837	(0 4 8)	4.0
13	79.3211	(4 2 2)	4.9

Amostra: $Gd_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Fase 1: $Gd_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.6966	(0 0 3)	2.1
2	28.1768	(0 2 1)	2.6
3	29.6509	(2 0 2)	100.0
4	31.5579	(0 0 6)	24.1
5	34.7301	(0 2 4)	36.3
6	38.2911	(2 0 5)	3.6
7	48.4926	(2 2 0)	24.6
8	51.3427	(2 0 8)	16.1
9	57.7335	(0 4 2)	10.3
10	59.0140	(2 2 6)	12.9
11	61.0162	(4 0 4)	5.7
12	61.5252	(0 2 10)	5.0
13	65.7065	(0 3 9)	1.1
14	73.2990	(0 4 8)	2.6
15	78.6633	(4 2 2)	5.0
16	81.5308	(2 4 4)	3.5

Amostra: $Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Fase 1: $Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	29.8250	(2 0 2)	100.0
2	31.8546	(0 0 6)	29.1
3	35.0912	(0 2 4)	32.1
4	38.7675	(2 0 5)	1.1
5	49.1147	(2 2 0)	30.7
6	51.8001	(2 0 8)	20.3
7	58.6410	(0 4 2)	10.8
8	59.6903	(2 2 6)	16.6
9	61.9530	(4 0 4)	6.7
10	62.0608	(0 2 10)	8.1
11	66.3740	(0 3 9)	1.3
12	74.1598	(0 4 8)	4.3
13	79.7800	(4 2 2)	6.3
14	82.6845	(2 4 4)	4.1

Amostra: $Y_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Fase 1: $Y_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$
Grupo espacial: R-3 (Romboédrico)

	2θ(º)	h k l	Intensidade Relativa (%)
1	15.6966	(0 0 3)	1.9
2	28.1778	(0 2 1)	2.5
3	29.6509	(2 0 2)	100.0
4	31.6978	(0 0 6)	30.9
5	34.9819	(0 2 4)	35.7
6	38.5522	(2 0 5)	4.0
7	48.9369	(2 2 0)	24.7
8	51.6516	(2 0 8)	18.3
9	58.2621	(0 4 2)	8.8
10	59.4878	(2 2 6)	14.5
11	61.5610	(4 0 4)	6.7
12	61.8831	(0 2 10)	7.4
13	66.1637	(0 3 9)	1.3
14	73.8990	(0 4 8)	3.5
15	79.4650	(4 2 2)	4.6
16	82.3504	(2 4 4)	3.3

APÊNDICE B

Cálculo para os gradientes de campo elétrico nos sítios do Fe para a fase Gd_2FeTaO_7.

Os parâmetros de rede obtidos para a amostra Gd_2FeTaO_7 são:

a = b= 7,52 Å e c = 17,06 Å.

Transformando as coordenadas, teremos:

$$y_0' = y_0 - \frac{x_0}{2}$$

$$x_0' = \frac{x_0\sqrt{3}}{2}$$

$$z_n' = z_n$$

Para o sítio octaédrico 9 (e), as coordenadas transformadas são as seguintes:

- Fe: x_0' = 4,3373 Å, y_0' = 3,7622 Å e z_0' = 5,68098 Å.

- O_1 = 26 => x_0' = 4,463 Å, y_0' = 3,9702 Å e z_0' = 7,4825 Å.

- O_1 = 27 => x_n' = 4,2201 Å, y_n' = 3,54944 Å e z_n' = 3,88797 Å.

- O_2 = 52 => x_0' = 3,0518 Å, y_0' = 1,6168 Å e z_0' = 6,1041 Å.

- O_2 = 55 => x_0' = 5,09669 Å, y_0' = 1,92512 Å e z_0' = 5,2681 Å.

- O_2 = 128 => x_0' = 3,5859 Å, y_0' = 5,59488 Å e z_0' = 6,1041 Å.

- O_2 = 119 => x_0' = 5,6307 Å, y_0' = 5,9032 Å e z_0' = 5,2681 Å.

Para o sítio dodecaédrico 3 (a), as coordenadas transformadas são as seguintes:

- Fe: x_0' = 4,3412 Å, y_0' = 0 Å e z_0' = 5,6861 Å.

- O_2 = 43 => x_0' = 2,2963 Å, y_0' = -0,3083 Å e z_0' = 5,2681 Å.

- O_2 = 46 => x_0' = 6,3862 Å, y_0' = 0,3083 Å e z_0' = 6,1041 Å.

- O_2 = 49 => x_0' = 5,6307 Å, y_0' = -1,6168 Å e z_0' = 5,2681 Å.

- O_2 = 52 => x_0' = 3,0518 Å, y_0' = 1,6168 Å e z_0' = 6,1041 Å.

- O_2 = 55 => x_0' = 5,0967 Å, y_0' = 1,9251 Å e z_0' = 5,2681 Å.

- O_2 = 56 => x_0' = 3,5858 Å, y_0' = -1,9251 Å e z_0' = 6,1041 Å.

- O_3 = 61 => x_0' = 4,3412 Å, y_0' = 0 Å e z_0' = 3,5195 Å.

- O_3 = 64 => x_0' = 4,3412 Å, y_0' = 0 Å e z_0' = 7,8517 Å.

A partir deste ponto precisamos calcular o gradiente de campo elétrico que é dado por:

$$\text{G.C.E} = \begin{bmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Onde V(x,y,z) = kq/r

Sendo $r = [(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2 + (z - z_0)^2]^{1/2}$

As equações para encontrar os valores de gradiente de campo são:

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} = \frac{-kq}{[(x-x_o)^2+(y-y_o)^2+(z-z_o)^2]^{3/2}} + \frac{3\,k\,q\,(x-x_o)^2}{[(x-x_o)^2+(y-y_o)^2+(z-z_o)^2]^{5/2}} \quad (1)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial y} = \frac{-kq\,(x-x_o)(y-y_o)}{[(x-x_o)^2+(y-y_o)^2+(z-z_o)^2]^{5/2}} \quad (2)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial x \partial z} = \frac{3\,k\,q\,(x-x_o)(z-z_o)}{[(x-x_o)^2+(y-y_o)^2+(z-z_o)^2]^{5/2}} \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 V}{\partial z \partial y} = \frac{3\,k\,q\,(z-z_o)(y-y_o)}{[(x-x_o)^2+(y-y_o)^2+(z-z_o)^2]^{5/2}} \quad (4)$$

O GCE para obtido para o sítio octaédrico 9 (e) será dada por:

$$\text{G.C.E} = \begin{bmatrix} 0{,}172 & 0{,}0672 & -0{,}0269 \\ 0{,}0672 & 0{,}327 & -0{,}0071 \\ -0{,}0269 & 0{,}0071 & -0{,}4999 \end{bmatrix}$$

Fazendo-se os cálculos, os valores obtido para os Auto-valores são dados por:

(-0,504467, 0,336978, 0,167489)

e os Auto-vetores

(0,00726745, -0,0803226, 0,996742)

(0,163776, -0,983214, -0,084265)

(0,986471, 0,163827, 0,00600949)

Sendo assim, para o sítio octaédrico 9 (e), o valor obtido para o eixo z para este sítio é de 0,996742. O ângulo entre o eixo Z principal, do gradiente de campo elétrico, e o eixo cristalográfico c é de $\theta = 4{,}7^0$.

Para o sítio dodecaedral 3 (a), o GCE para obtido será dada por:

$$G.C.E = \begin{bmatrix} 0{,}0876 & 0{,}1006 & -0{,}0492 \\ 0{,}1006 & 0{,}0888 & -0{,}1237 \\ -0{,}0492 & -0{,}1237 & -0{,}1718 \end{bmatrix}$$

Fazendo-se os cálculos, os valores obtido para os Auto-valores são dados por:

(-0,218698, 0,20735, 0,0159483)

E os auto-vetores:

(-0,0297214, -0,364663, -0,930665)

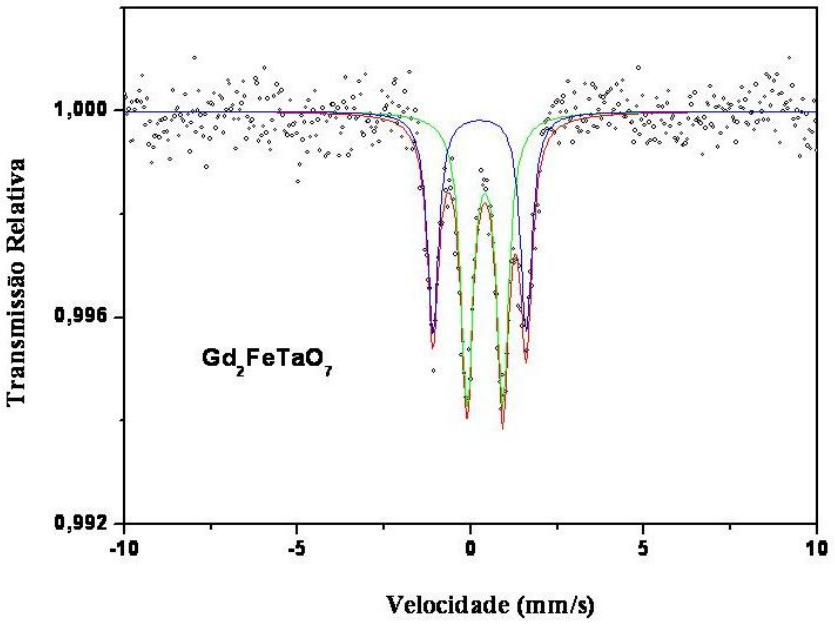
(-0,0671319, -0,72589, 0,149713)

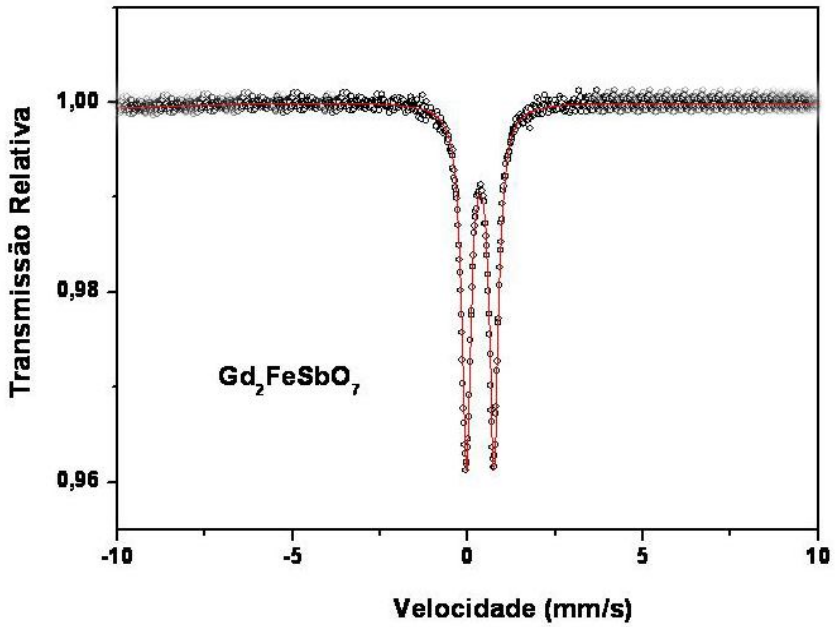
(-0,81621, 0,36054, -0,41445)

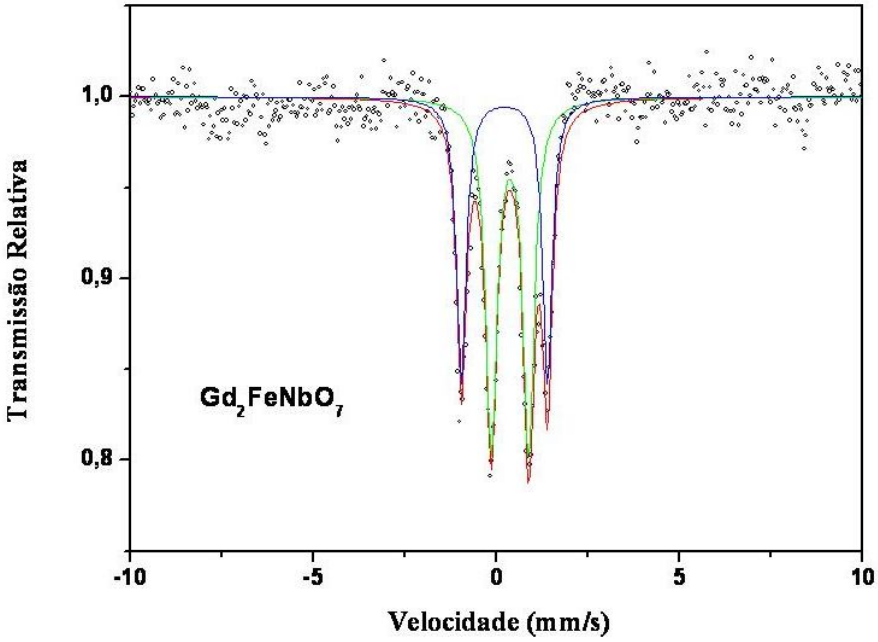
Sendo assim, para o sítio dodecaédrico 3 (a), o valor obtido para o eixo z para este sítio é de -0,930665. O ângulo entre o eixo Z principal, do gradiente de campo elétrico, e o eixo cristalográfico c é de $\theta = 158{,}5^0$.

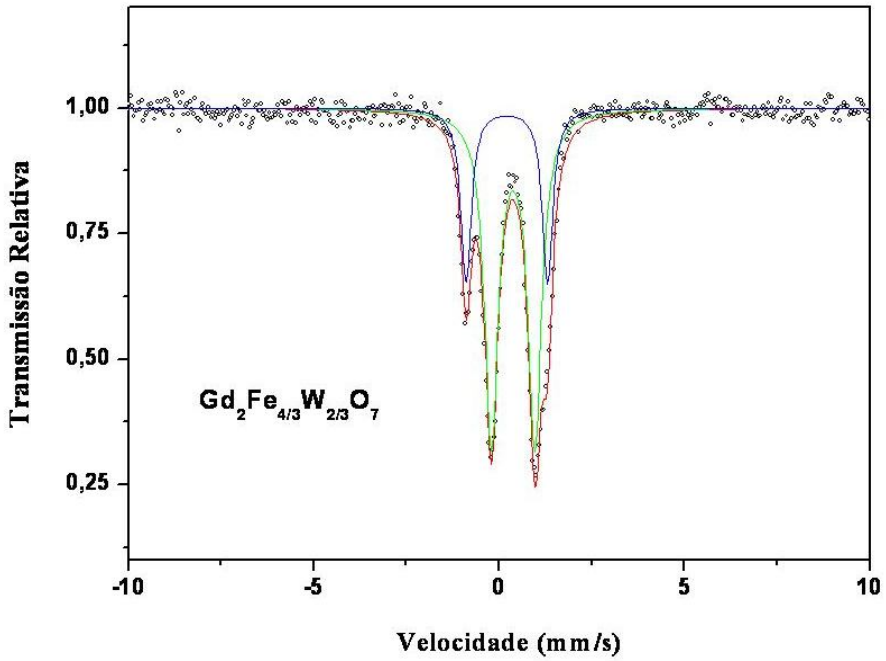
APÊNDICE C

Espectros Mössbauer para os sistemas TR/Ta, TR/Nb e TR/W; medidos com velocidade de 10,0 mm/s.






Transmissão Relativa
1,0
0,9
0,8
Gd2FeNbO7
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)


Transmissão Relativa
1,00
0,75
0,50
0,25
Gd2Fe4/3W2/3O7
-10
-5
0
5
10
Velocidade (mm/s)

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

1. M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, Prog. Sol. Sta. Chem. **15**, 55 (1983).

2. R. Moessner and J. T. Chalker, Phys. Rev Lett. **80**, 2929 (1998).

3. R. Moessner and J. T. Chalker, Phys. Rev B **58**, 12049 (1998).

4. S. T. Bramwell and M. J. P. Gingras, Science **294**, 1495 (2001).

5. J. E. Greedan, J. Mater. Chem. **11**, 37 (2001).

6. J. E Greedan., J. Alloys Comp. **408**, 444 (2006).

7. B. D. Gaulin, Hyp. Interac. **85**, 159 (1994).

8. H. Y. Hwang, S. Hwang, W. Cheong, Nature **389**, 942 (1997).

9. M. E. Zhitomirsky, Phys. Rev. B **67**, 104421 (2003).

10. O. Knop, F. Brisse, R. E. Meads, and J. Bainbridge, Can. J. Chem. **46**, 3829 (1968).

11. T. J. Snee, R. E. Meads, W. G. Parker, J. Phys. C: Sol. Sta. Phys. **10**, 1761 (1977).

12. P. G. Casado, A. Mendiola, J. Phys. Chem. Sol. **46**(8), 921 (1985).

13. G. Filoti, M. Rosenberg, V. Kuncser, B. Seling, T. Fries, A. Spies, S. Kemmler-Sack, J. Alloys Compd. **268**, 16 (1998).

14. G. M. Veith, M. V. Lobanov, T. J. Emge, M. Greenblatt, M. Croft, F. Stowasser, J. Hadermann, G. V. Tendeloo, J. Mater. Chem. **14**, 1623 (2004).

15. C. K. Matsuda, R. Barco, P. Sharma, V. Biondo, A. Paesano Jr., J. B. M. da Cunha, B. Hallouche, Hyper. Inter., DOI 10.1007/s10751-008-9588-x.

16. N. M. Masaki, A. Nakamura, F. Furuuchi, Y. Hinatsu, J. Phys. Chem. Solids, **66**, 312-317 (2005).

17. X. H. Zhao, S. K. Ruan, J. Du, M. L. Liu, M. Z. Jin, X. L. Li, H. Xiong, Y. W. Song, Y. Q. Jia, J. Sol. State Chem. **154**, 483-487 (2000).

18. S. Otsuka-Yao-Matsuo, Malten Salts **42**, 7 (1999).

19. T. Omata, H. Kishimoto, S. Otsuka-Yao-Matsuo, N. Ohtori, N. Umesaki, J. Solid State Chem. **147**, 573 (1999).

20. H. Kishimoto, T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, K. Ueda, H. Hosono, H. Kawazoe, J. Alloys Compd **312**, 94 (2000).

21. J.B. Thomson, A.R. Armstrong, P.G. Bruce, J. Solid State Chem. **148**, 56 (1999).

22. G. I. Goldanskii, *et al.* Chemical Aplications of Mössbauer Spectroscopy. New York, 1968.

23. R. D. Shannon, Acta Cryst., **A32**, 751 (1976).

24. F.Brisse e O. Knop, Can. J. Chem., **46**, 859 (1968).

25. J. A. Hodges, P. Bonville, A. Forget, A. Yaouanc, P. D.Réotier, G. André, M. Rams, K. Królas, C. Ritter, P. C. M. Gubbens, C. T. Kaiser, P. J. C. King e C. Baines, Phys. Rev. Let., **88** (7), 077204-1 (2002).

26. P. Bonville, J. A. Hodges, M. Ocio, J. P. Sanchez, P.Vulliet, S. Sosin e D. Braithwaite, J. Phys.: Condens. Matter, **15,** 7777–7787 (2003).

27. C. L. Chien, A. W. Sleight, Phys. Rev. B, **18**(5), 2031 (1978).

28. A. F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, Sol. Sta. Sci., **7**, 343-353 (2005).

29. B. Tolla, A. Demourgues, M. Pouchard, L. Rabardel, L. Fourn, A. Wattiaux, C. R. Acad. Sci. Paris, SCrie II c, 139-146 (1999).

30. H.C. Kim, Y. Jo, J. G. Park, S.W. Cheong, M. Uhlarz, C. Pfleiderer, H.V. Lo hneysend, Phys. B, 359–361, 1246–1248 (2005).

31. J. D. Wang, Y. H. Xie, Z. F. Zhang, R. Q. Liu, Z. J. Li, Mater. Res. Bulletin, **40**, 1294–1302 (2005).

32. G. G. Martinez, L.G. M. Gonzalez, J.I. E. Garcıa, A.F. Fuentes, Powder Technology **152**, 72–78 (2005).

33. S. J. Patwe, B. R. Ambekar, A.K. Tyagi, J. All. Comp., **389**, 243–246 (2005).

34. Z. Lu, J. Wang, Y. Tang, Y. Lia, J. Sol. State Chem., **177**, 3075–3079 (2004).

35. N. Taira, M. Wakeshima, Y. Hinatsu, A. Tobo, K. Ohoyamab, J. Sol. State Chem., **176**, 165–169 (2003).

36. J. M. Sohn, M. R. Kim, S. I. Woo, Catalysis Today, **83**, 289–297 (2003).

37. Z. Zou, J. Ye, H. Arakawa, J. Mol. Cat. A: Chem., **168**, 289–297 (2001).

38. Z. Zou, J.Ye, H. Arakawa, Sol. State Comm., **116**, 259-263 (2000).

39. S. Uma, J. Gopalakrishnan, J. Sol. State Chem., **105**, 595-598 (1993).

40. R. Kanno, Y. Takeda, T. Yamamoto, Y. Kawamoto, O. Yamamoto, J. Sol. State Chem., **102**, 106-114 (1993).

41. N. P. Raju, M. Dion, M. J. P. Gringas, T. E. Mason, J. E. Greedan, Phys. Rev. B, **59 (22)**, 14489-14498 (1999).

42. B. D. Cullity, Introduction to Magnetic Materials, 1972.

43. H. M. Rietveld, Line profile of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystal.* **22**, 151-152 (1967).

44. H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Appl. Crystal.* **2**, 61-65 (1969).

45.G. Malmros, J. O. Thomas, Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitometer. *J. App. Crystal.* **10**, 7-11 (1977).

46.R. A. Young, P. E. Mackie, R. B. von Dreeble, Application of pattern-fitting structure-refinement method to x-ray powder diffractometer patterns, *J. Appl. Crystal.* **10**, 262-269 (1977).

47.R. A. Young, R. A., The Rietveld Method, Oxford Science Publications, (1993).

48.C. P. Khattak, D. E. Cox, Profile analysis of x-ray powder diffractometer data - structural refinement of La0.75Sr0.25CrO3, *J. Appl. Crystal.* **10**, 405-411 (1977).

49.D. B. Wiles, R. A. Young, A new computer program for Rietveld analysis of X-ray powder diffraction patterns. *J. Appl. Crystal.* **14**, 149-151 (1981).

50.R. J. Hill, C. J. Howard, Quantitative phase-analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. *J. Appl. Crystal.* **20**, 467-474 (1987).

51.P. Riello, P. Canton, P. Fagherazzi, Quantitative phase analysis in semicrystalline materials using the Rietveld method. *J. Appl. Crystal.* 31, 78-82 (1998).

52. A. Lebail, H. Duroy, J. L. Fourquet, Ab initio structure determination of $LiSbWO_6$ by X-ray-powder diffraction. Materials Research Bulletin, Oxford, **23**, n. 3, 447-452 (1988).

53.G. S. Pawley, Unit-cell from powder diffraction scans. Journal of applied Crystalllography, Copenhagen, **14**, 357-361 (1981).

54.R. Carvajl, J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. Physica B: Condensed Matter, Amsterdan, **192**, 55-59 (1993).

55. S. T. Bramwell, M. N. Field, M. J. Harris, I. P. Parkin, J. Phys. Condens. Matter, **12**, 483 – 495 (2000).