



**UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ**

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

GRACIELE BERNDT

**ANÁLISE ESTRUTURAL E MAGNÉTICA
DE PIROCLOROS $A_2(BFe)O_7$ (B = Sb, Ta)**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Estadual de Maringá como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutora em Física, sob a orientação do Prof. Andrea Paesano Júnior.

Maringá - Paraná

Setembro / 2012

Aos meus pais, pois, deles recebi o dom mais precioso: a Vida. Ensinarão-me a vivê-la com dignidade, revestiram minha existência de amor, carinho e dedicação, iluminaram meus caminhos e incentivaram-me a seguir com esperança; abriram as portas do meu futuro, iluminando-o com a luz mais brilhante que puderam encontrar: o Estudo. Trabalharam dobrado, sacrificando seus sonhos em favor dos meus. Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

A minha “essência”, meus pais Ludevige e Helena, pelo exemplo de força, caráter e sustentação, as quais foram extraordinariamente importantes para minha chegada até aqui. Muitíssimo obrigado.

Ao meu orientador Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior, pela orientação e profissionalismo durante o período de estudo.

Ao Prof. Dr. Olivier Isnard (CNRS / Grenoble – França) e ao Prof. Dr. João Batista (UFGR) pela oportunidade dada. Por acreditarem na minha pesquisa e em mim.

Ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (UEM), em nome da secretária de pós-graduação, Akiko Nisida e demais professores, que me ajudaram e ofereceram este curso.

A CAPES pela bolsa de estudos concedida durante o período na UEM e ao CNRS, pela oportunidade e por disponibilizar recursos para a estadia em Grenoble-Fr.

Ao professor João Paulo Rocha Filho pelos ensinamentos inesquecíveis, pelo exemplo de pessoa e de profissional.

Aos amigos do laboratório de Espectroscopia Mössbauer e do curso de alemão pelo apoio e amizade. Aos físicos do CNRS, pela imensa ajuda e paciência com o “meu francês” durante as viagens para Grenoble.

As minhas amigas que disponibilizaram bons momentos e boas “conversas” mesmo a quilômetros de distâncias. A minha irmã (e o Kevin) pelas palavras de incentivo e distração.

Muito Obrigado!

SUMÁRIO

UNIVERSIDADE	1
ESTADUAL DE MARINGÁ.....	1
ÍNDICE DE FIGURAS	5
ÍNDICE DE TABELAS	10
RESUMO.....	12
ABSTRACT.....	13
1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	14
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA GEOMÉTRICA.....	18
2.2 Pirocloros.....	25
2.2.1 Aspectos gerais.....	25
2.2.2 Propriedades Estruturais.....	28
2.2.3 Espectroscopia Mössbauer	39
2.2.4 Caracterizações magnéticas.....	47
2.2.5 Calor específico.....	53
2.2.6 Difração de nêutrons	56
3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL.....	59
3.1. Preparação das Amostras.....	59
3.2 Caracterização das Amostras	60
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.2 Difração de Raios X.....	64
4.3 Espectroscopia Mössbauer	79
4.4 Magnetização	91
4.5 Calorimetria.....	113
4.6 Difração de nêutrons.....	117
5. CONCLUSÕES	123
6. APÊNDICES	125
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	151

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: (a) Arranjo dos átomos de hidrogênio (círculos pretos) sobre átomos de oxigênio (círculos brancos) no gelo. (b) As setas representam spins, para o análogo magnético [20].	18
Figura 2: (a) Frustração do gelo de spin. (b): Configuração das interações no líquido de spin [9].	19
Figura 3: (a) Frustração geométrica na rede triangular, (b) Rede triangular, (c) rede hexagonal, (d) rede de Kagomé [14].	20
Figura 4: Efeito da frustração magnética em um plano quadrado [9].	21
Figura 5: Frustração geométrica em tetraedro de uma rede tridimensional.	21
Figura 6: (a) Frustração geométrica na rede triangular para spin forçados a situar-se dentro do plano triangular e (b) estrutura tetraédrica com configuração de spin em 109° [9, 17].	21
Figura 7: Momentos magnéticos aleatoriamente ordenados de um vidro de spin.	22
Figura 8: Como a frustração se comporta em sistemas antiferromagnéticos. Adaptado da referência [15].	23
Figura 9: Pirocloros minerais do tipo $A_2Nb_2(O,OH)_6Z$ [93] e $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$ [94].	25
Figura 10: Tabela periódica mostrando os elementos que têm sido reportados por ocupar as posições A e B dos pirocloros $A_2B_2O_7$ [20].	26
Figura 11: (a) Subredes da estrutura octaedral de B_2O_6 , (b) tetraedral de A_2O' e (c) estrutura ideal dos pirocloros $A_2B_2O_7$ projetada ao longo da direção de $\langle 110 \rangle$ [143].	29
Figura 12: Redes planas, de kagomé e triangular, empilhadas alternadamente ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ da estrutura pirocloro [20].	30
Figura 13: Mapa de estabilidade de fase para pirocloros $A_2B_2O_7$ [23]. (Adaptado de [95]).	31
Figura 14: Parâmetros de rede obtidos para $A_2B_2O_7$: onde B = Ti, Ru, Mo, Sn, Zr e Pb [modificado de 150] e B = Ru, Ir e Sn [151].	31
Figura 15: Parâmetro de rede a em função do raio iônico de A para: (a) $A_2Ru_2O_7$ [152]; (b) $A_2V_2O_7$ [153].	32
Figura 16: Parâmetro de rede em função ao raio iônico do terra rara, para o sistema $A_2Sn_2O_7$, como descrito por Kennedy et al. [154] (a) e Chen et al. [155] (b).	32
Figura 17: Parâmetro de rede em função do raio iônico para: (a) $A_2(MnSb)O_7$ e (b) $Bi_2B_2O_7$ [29].	33
Figura 18: Parâmetro de rede a em função do raio iônico de A para os pirocloros pseudoternários $A_2(RuMn)O_7$ [25].	33
Figura 19: Estrutura $R_2(RuMn)O_7$ e distâncias interatômicas (R, Mn)16d–O (Ru, Mn) e dos ângulos 16c–O–(Ru, Mn)16c em função dos raios iônicos de R [(25)].	34
Figura 20: Parâmetros de rede dos pirocloros $A_2(FeSb)O_7$ em função às terras raras. Dados obtidos Montmory et al.[33] (à esquerda) e Knop et al. (à direita) [34].	35
Figura 21: Parâmetro de rede versus o raio iônico de A para pirocloros pseudoternários [165].	37
Figura 22: Octaedro distorcido (Mn, Ta) O_6 de $Dy_2(MnTa_{1.25})O_{7.67}$ [169].	38
Figura 23: Parâmetros de rede a e c em função do raio iônico de A^{3+} para $Ln_2(MnTa_{1+x})O_{7+y}$ [164].	38
Figura 24: (a) Espectro do Y_2SbFeO_7 , em 297 K, e (b) o desdobramento quadrupolar dos pirocloros $A_2(FeSb)O_7$, em função de $r(A^{3+})$ [34].	40

Figura 25: Variação do desdobramento quadrupolar versus o raio iônico dos terras raras para os pirocloros $A_2Sn_2O_7$ (círculos) e $A_2(FeSb)O_7$ (quadrados) [95].	41
Figura 26: Espectros Mössbauer de $Bi_2(Pt_{1.5}Fe_{0.5})O_7$, $Bi_2(NbFe)O_7$, $Y_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$, medidos em temperatura ambiente [35].	41
Figura 27: Espectros Mössbauer das amostras (a) $Bi_2(Pt_{1.5}Fe_{0.5})O_7$, (b) $Bi_2(NbFe)O_7$, (c) $Y_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$, obtidos em baixas temperaturas [35].	42
Figura 28: Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para $Dy_2(FeSb)O_7$, obtidos em 78 K e 10,2 K [172].	43
Figura 29: Espectros Mössbauer de $A_2(FeB)O_7$ ($B = Sb, Ta$) em temperatura ambiente [32].	43
Figura 30: Espectros de $Gd_2(FeB)O_7$ ($B = (a) Sb, (b) Ta$) em $T = 5K$ [36, 156].	43
Figura 31: Espectros Mössbauer para $Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$ em temperatura ambiente [32].	44
Figura 32: O espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para $(CaNd)(Fe_{1/2}Nb_{3/2})O_7$ [132].	45
Figura 33: Espectros Mössbauer para $CsNiFeF_6$ e $CsNiFeF_6$, medidos em várias temperaturas [176].	45
Figura 34: Espectros Mössbauer das amostras de Lueshe (em 297 K) e Araxá (297 e 15 K) [180].	46
Figura 35: Inverso da susceptibilidade versus temperatura, para pirocloros $A_2Ti_2O_7$ [23].	47
Figura 36: Inverso da magnetização para a série $A_2Ir_2O_7$, no intervalo de baixas temperaturas [181].	48
Figura 37: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura $B = 1 T$, para $Mn_2Sb_2O_7$ [66].	48
Figura 38: Inverso da susceptibilidade para $A_2(GaSb)O_7$ ($A = Yb, Tb, Sm$ e Dy) (esferas) [(184)].	50
Figura 39: Inverso da susceptibilidade vs. Temperatura para $Bi_2(MnM)O_7$ ($M = Nb$ e Sb). As linhas sólidas são os ajustes do comportamento Curie-Weiss [29].	51
Figura 40: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para $A_2(FeSb)O_7$ [156].	51
Figura 41: Susceptibilidade magnética dc inversa medida com $H = 1 T$ para $A_2(FeTa)O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [36].	52
Figura 42: Inverso da susceptibilidade versus a temperatura, para os pirocloros em 5 T [35].	52
Figura 43: Inverso da susceptibilidade (pontos) e ajuste pela lei Curie-Weiss (linhas sólidas) vs. a temperatura para pirocloros $(Bi_{2-x}A_x)Ru_2O_7$ [29].	53
Figura 44: Calor específico vs. temperatura, para o $A_2Ir_2O_7$ [30].	54
Figura 45: Calor específico vs. Temperatura, para os pirocloros $A_2Mo_2O_7$ [190], onde $A = Y$ (— curva abaixo), Gd (—curva acima), Sm (----), Ho (-.-.-)	54
Figura 46: Calor específico para os pirocloros: 1) $Sm_2Zr_2O_7$, 2) $La_2Zr_2O_7$, 3) $Ce_2Zr_2O_7$, 4) $NdLaZr_2O_7$, 5) $Eu_2Zr_2O_7$, 6) $Gd_2Zr_2O_7$ [191].	55
Figura 47: Calor específico em função da temperatura, (a) para $A_2Ru_2O_7$, obtidos próximos à temperatura de transição (os deslocamentos dos eixos verticais são escolhidos para alinhar os dados quase linearmente), (b) para $Gd_2Ru_2O_7$ [192].	55
Figura 48: Difração de nêutron medida para $Tb_2Ti_2O_7$ em 45 K. A curva sólida é refinamento Rietveld feito considerando uma estrutura cúbica [194].	56
Figura 49: (esquerda) Estrutura magnética com os spins ordenados a 1 K na rede. (direita) Intensidade magnética versus vetor de espelhamento q . O espectro á 100 K foi subtraído [195].	57
Figura 50: Difração de nêutrons medida em várias temperaturas para $Ho_2Mn_2O_7$ [196].	57

Figura 51: Difração de nêutron medida em várias temperaturas para $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [197].	58
Figura 52: (a) Difratoograma de nêutrons observado para o Y_2MnSbO_7 . (b) Difratoograma de raios X para a mesma amostra [198].	58
Figura 53: Magnetômetro de extração (BS2) do laboratório do Instituto Néel (CNRS).	62
Figura 54: Porta-amostra e equipamento utilizado nas medidas de calor específico.	63
Figura 55: Difratoogramas de raios X para os pirocloros $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.	65
Figura 56: Difratoogramas refinados para $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ (A = Nd, Ho e Yb).	67
Figura 57: Parâmetro de rede a vs. raio iônico de A da série $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. A reta contínua foi obtida por regressão linear.	68
Figura 58: Estrutura cúbica para $\text{Ho}_2\text{SbFeO}_7$. (a) Sítios cristalográficos: octaédrico 16d (Ho) - em azul - e o16c (SbFe) - em verde - e (b) redes tetraédricas formadas pelos cátions A (Ho) e B (SbFe) (obtido pelo programa Diamond).	69
Figura 59: Difratoogramas dos pirocloros romboédricos $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$.	71
Figura 60: Difratoogramas refinados para $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (A = Ho, Sm e Yb), cristalizados com estrutura romboédrica.	72
Figura 61: Parâmetros de rede (a, c) vs. raio iônico de A, para a série $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R). As retas (sólidas) foram obtidas por regressão linear.	73
Figura 62: Estrutura romboédrica para a série $\text{Ho}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$. (a) Sítios cristalográficos dodecaedra 3(a) e octaedra 9(e); (b) estrutura formada pelos cátions A (Ho) e B (TaFe) (obtido pelo programa Diamond).	74
Figura 63: Difratoogramas dos pirocloros $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C), setas – segunda fase existentes.	76
Figura 64: Refinamento para $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (A = Bi, Nd e Eu) cúbico.	77
Figura 65: Parâmetro de rede a vs. raio iônico de A, para a série $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C). A reta (sólida) foi obtida por regressão linear.	78
Figura 66: Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para pirocloros $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.	80
Figura 67: Deslocamento quadrupolar em função do raio iônico de A, para o sistema $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ medido em temperatura ambiente.	82
Figura 68: Espectros Mössbauer para amostras de $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, medidas em baixas temperaturas. A inserção representa a distribuição de campo magnético hiperfino.	83
Figura 69: Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para pirocloros $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).	86
Figura 70: Espectros Mössbauer para amostras de $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), medidas em baixas temperaturas. A inserção representa a distribuição de campo magnético hiperfino.	88
Figura 71: Espectros Mössbauer medidos em temperatura ambiente dos pirocloros $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).	90
Figura 72: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, com campo aplicado de 0,1 T.	92
Figura 73: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, com campo aplicado de 0,5 T.	93
Figura 74: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, com campo aplicado de 5 T.	94

Figura 75: Magnetização vs. temperatura, como obtido até 50 K para a série $A_2(SbFe)O_7$, com campo aplicado de 5 T. Estes resultados i. e., para as temperaturas < 50 K, para campos aplicados de 0,1 T e 0,5 T, são apresentados no apêndice D.	96
Figura 76: Retas ajustadas para o inverso da susceptibilidade vs. Temperatura, para a série $A_2(SbFe)O_7$, com $B = 5$ T.	98
Figura 77: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5$ T, para a série $A_2(SbFe)O_7$	99
Figura 78: Magnetização em função do campo magnético aplicado, medidas para a série $A_2(SbFe)O_7$ nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d).	102
Figura 79: Magnetização e o inverso da susceptibilidade magnética vs. Temperatura, como obtido para a série $A_2(TaFe)O_7$ (R), com campo aplicado de 0,5 T.	105
Figura 80: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $A_2(TaFe)O_7$ (R), com campo aplicado de 5 T.	106
Figura 81: Retas ajustadas para o inverso da susceptibilidade vs. Temperatura para $A_2(TaFe)O_7$ (R), em $B = 5$ T.	107
Figura 82: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5$ T, para a série a $A_2(TaFe)O_7$ (R).	108
Figura 83: Magnetização em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d), para a série $A_2(TaFe)O_7$ (R)	111
Figura 84: Calor específico vs. temperatura para $A_2(SbFe)O_7$: (a) medidas entre 1,8 K e 300 K, (b) “zoom” das medidas até 20 K.	114
Figura 85: Calor específico vs. temperatura para a série $A_2(TaFe)O_7$ (R).	116
Figura 86: Difrátogramas de nêutrons, refinados o para Nd_2SbFeO_7 caracterizados em diferentes temperaturas.	118
Figura 87: Difrátogramas de nêutrons, refinados o para Dy_2SbFeO_7 caracterizados em diferentes temperaturas.	119
Figura 88: Difrátogramas de nêutrons, refinados o para Yb_2SbFeO_7 caracterizados em diferentes temperaturas.	120
Figura 89: Parâmetro de rede (valores médios) em função do raio iônico do terra rara, obtido na difração de nêutrons, para os pirocloros $A_2(SbFe)O_7$	121
Figura 90: Varredura em baixos ângulos na difração de nêutrons para as amostras A_2SbFeO_7 (Nd, Dy, Tb, Er e Yb), medidas em diferentes temperaturas.	122
Figura 91: Refinamentos restantes das séries sintetizadas.	126
Figura 92: Espectros Mössbauer restantes das séries sintetizadas.	130
Figura 93: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade para os campos magnéticos estudados em baixas temperaturas (até 50 K) para $A_2(SbFe)O_7$ e $A_2(TaFe)O_7$ (R). ..	133
Figura 94: Inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para alguns pirocloros para série $A_2(SbFe)O_7$, nos diversos campos aplicados.	134
Figura 95: Constantes determinadas pelo inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 0,1$ T para a série $A_2(SbFe)O_7$	134
Figura 96: Constantes determinadas pelo inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 0,5$ T para a série $A_2(SbFe)O_7$	135
Figura 97: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade e curvas ajustadas de magnetização, em $B = 0,5$ T para a série $A_2(TaFe)O_7$ (R).	136

<i>Figura 98: Inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 5\text{ T}$, $0,5\text{ T}$ e $0,1\text{ T}$ para amostras não ajustadas da série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.</i>	137
<i>Figura 99: Inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 5\text{ T}$, $0,5\text{ T}$ e $0,1\text{ T}$ para amostras não ajustadas da série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) e $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	138
<i>Figura 100: Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado para de $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.</i>	139
<i>Figura 101: Magnetização em função do campo magnético aplicado para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).</i>	140
<i>Figura 102: Difractogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Tb}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.</i>	141
<i>Figura 103: Difractogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Er}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.</i>	142
<i>Figura 104: Magnetização e o inverso da susceptibilidade magnética, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) com campo aplicado de 5 T.</i>	143
<i>Figura 105: Susceptibilidade magnética e seu do inverso, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) com campo aplicado de $0,5\text{ T}$.</i>	144
<i>Figura 106: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade em $B = 5\text{ T}$ para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C). ...</i>	145
<i>Figura 107: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5\text{ T}$, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	145
<i>Figura 108: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade em $B = 0,5\text{ T}$ para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	146
<i>Figura 109: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 0,5\text{ T}$, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	146
<i>Figura 110: Magnetização em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d), para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	148
<i>Figura 111: Variação da magnetização em relação ao campo magnético aplicado para os substitucionais de $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ cúbicos.</i>	150
<i>Figura 112: Calor específico vs. temperatura para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	150

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela 1: Compostos frustrados e os respectivos parâmetros magnéticos [14].</i>	24
<i>Tabela 2: Relação entre os raios de A e B para os pirocloros [26].</i>	26
<i>Tabela 3: Especificações cristalográficas do pirocloro cúbico ($A_2B_2O_7$) [20, 95].</i>	28
<i>Tabela 4: Parâmetros de rede (Å) para $A_2B_2O_7$ cúbicos ([95 e 147]).</i>	30
<i>Tabela 5: Parâmetros de rede, a (Å), para $A_2(BB')O_7$ [34, 33].</i>	34
<i>Tabela 6: Parâmetros de rede (Å) de pirocloros obtidos por Matsuda et al. [32, 36, 156].</i>	35
<i>Tabela 7: Estruturas dos pirocloros romboédricos $A_2(BFe)O_7$ [161].</i>	36
<i>Tabela 8: Parâmetros de rede, a e c (Å), para sistemas pseudoternários obtidos por Nakano et al. [166] (e respectivas referências citadas [a 162, b 163, c 167, d 158, e 164, f 26]).</i>	37
<i>Tabela 9: Parâmetros de rede (Å) de pirocloros obtidos por Matsuda et al. [32].</i>	39
<i>Tabela 10: Parâmetros de rede e parâmetros hiperfinos para os pirocloros $A_2(FeSb)O_7$ [34].</i>	39
<i>Tabela 11: Parâmetros hiperfinos obtido em temperatura ambiente por Filoti et al. [35] ($IS = \delta$ - deslocamento isomérico; $QS = \Delta E_Q$ – desdobramento quadrupolar).</i>	41
<i>Tabela 12: Parâmetros hiperfinos para o $Dy_2(FeSb)O_7$ [172].</i>	43
<i>Tabela 13: Parâmetros hiperfinos para as amostras de pirocloros $Gd_2(FeB)O_7$ [36, 156].</i>	44
<i>Tabela 14: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ [32].</i>	44
<i>Tabela 15: Parâmetros hiperfinos de pirocloros minerais [180].</i>	46
<i>Tabela 16: Parâmetros magnéticos dos pirocloros $A_2Ir_2O_7$ [181].</i>	48
<i>Tabela 17: Parâmetros magnéticos para alguns pirocloros $A_2B_2O_7$ [95].</i>	49
<i>Tabela 18: Parâmetros magnéticos para pirocloros $A_2(CrSb)O_7$ [183].</i>	50
<i>Tabela 19: Parâmetros magnéticos para os pirocloros estudados por Matsuda et al. [36].</i>	52
<i>Tabela 20: Temperatura e constante de Curie-Weiss, e μ_{Fe} dos pirocloros estudados [35].</i>	52
<i>Tabela 21: Cálculo do constante magnética da relação à lei de Curie-Weiss [29].</i>	53
<i>Tabela 22: Pirocloros pseudoternários $A_2(BFe)O_7$ sintetizados.</i>	60
<i>Tabela 23: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(SbFe)O_7$.</i>	68
<i>Tabela 24: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(TaFe)O_7$ romboédricos.</i>	73
<i>Tabela 25: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(TaFe)O_7$ (C) / $A_2(SbFe)_2O_7$.</i>	78
<i>Tabela 26: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais dos pirocloros $A_2(SbFe)O_7$, medidos em temperatura ambiente.</i>	81
<i>Tabela 27: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais, para medidas em baixas temperaturas, para $A_2(SbFe)O_7$.</i>	85
<i>Tabela 28: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais dos pirocloros da série $A_2(TaFe)O_7$ (R) em temperatura ambiente.</i>	87
<i>Tabela 29: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para $A_2(TaFe)O_7$ (R) medidos em 8 K...</i>	89
<i>Tabela 30: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais dos pirocloros $A_2(TaFe)O_7$ (C), medido em temperatura ambiente.</i>	90
<i>Tabela 31: Parâmetros magnéticos obtidos para os pirocloros da série $A_2(SbFe)O_7$.</i>	100
<i>Tabela 32: Parâmetros magnéticos obtidos para os pirocloros da série $A_2(TaFe)O_7$ (R). ΔT indica o intervalo de temperatura no qual foram tomados os pontos para a regressão linear.</i>	109

<i>Tabela 33: Parâmetros obtidos no refinamento dos difratogramas de nêutrons para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.</i>	
.....	121
<i>Tabela 34: Propriedade dos elementos químicos estudados [218, 219].</i>	125
<i>Tabela 35: Parâmetros magnéticos obtidos para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).</i>	147

RESUMO

No presente estudo, pirocloros do tipo $A_2(BFe)O_7$ ($A = \text{Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb e Lu}$; $B = \text{Sb, Ta}$) foram sintetizados – pioneiramente, para algumas das combinações acima – por moagem de alta energia e tratamento térmico. Os compostos preparados foram estruturalmente e magneticamente caracterizados por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, técnicas de magnetização, difração de nêutrons e calorimetria. O objetivo da investigação foi o de determinar a influência – sobre as diferentes propriedades estruturais e magnéticas – 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 Fe/Sb e Fe/Ta no sítio de B e, também, determinando propriedades cristalográficas fundamentais tais como parâmetro de rede, posição e população dos cátions. Verificou-se que quando $B = \text{Sb}$, os pirocloros retêm a estrutura cúbica ($Fd3m$), mas quando $B = \text{Ta}$, cristalizam com estrutura romboédrica ($R-3$) ou, mesmo, cúbica, dependendo finamente das condições de síntese. Foi observado, ainda, que o parâmetro de rede varia linearmente com o raio iônico de A, para as três séries de pirocloros sintetizados. Também a distorção do(s) sítio(s) ocupado(s) pelo ferro mostrou depender do raio iônico de A. Até a temperatura de 1,8 K, a mais baixa para qualquer das caracterizações, nenhuma transição magnética de longo alcance foi identificada pelas técnicas macroscópicas aplicadas, demonstrando que todos os pirocloros preparados são magneticamente frustrados. No entanto, a espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe revelou que existem ilhas com ferro orientado em alguns pirocloros já em 15 K. Embora a fração de ferro orientado mostre correlação com o momento magnético de A, o campo magnético hiperfino mostrou-se insensível ao terra rara presente no composto.

ABSTRACT

In the present study pyrochlores of the A_2BFeO_7 ($A = \text{Nd, Pr, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Er, Ho, Tm, Yb e Lu; B = Sb, Ta}$) type were synthesized – pioneerly, for some of the above formulas – through high energy milling, followed by heat treatment. The prepared compounds were structurally and magnetically characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, magnetization techniques, neutron diffraction and calorimetry. The aim of the investigation was to determine the influence – on the structural or magnetic properties – of the iron introduction in the original ternary lattice of these compounds, known for presenting geometric magnetic frustration. The X ray diffractograms were analyzed by the Rietveld method, identifying the structures resulting from the inclusion of Fe/Sb or Fe/Ta in the site B and, also, determining the fundamental crystallographic properties such as lattice parameter, position and cation population. It was verified that when $B = \text{Sb}$, the pyrochlores retain the original cubic structure, though when $B = \text{Ta}$, they crystallize with, both, the rhombohedral ($R-3$) or the cubic structure, depending strict on the synthesis conditions. It was observed yet that the lattice parameter varies linearly with the ionic radius, for the three series of synthesized pyrochlores. Also the distortion of the sites occupied by the iron was shown to depend on the ionic radius of A. Going down to 1,8 K, the lowest temperature for every characterization, any long range magnetic transition has not been identified by the applied macroscopic techniques, revealing that all prepared pyrochlores are magnetically frustrated. However, the ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy revealed in some pyrochlores the occurrence of islands of oriented iron at 15 K yet. Although the iron oriented fraction shows correlation with the magnetic moment of A, the hyperfine magnetic field showed to be insensible to the rare earth present in the compound.

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Materiais magneticamente frustrados tem sido o foco de vários estudos nos últimos anos [1 - 5]. É um importante tema atual da física da matéria condensada, reunindo razoável acervo de resultados, incluindo caracterizações experimentais e modelos teóricos [6 - 9].

A origem da palavra *frustração* vem do latim e é definida no dicionário [10] como sendo o “ato ou efeito de frustrar-se” e o “estado daquele que, pela ausência de um objeto ou por um obstáculo externo ou interno, é privado da satisfação dum desejo ou duma necessidade”. Em termos “físicos”, a origem do termo *frustração* foi primeiramente inserida em dois artigos por Toulouse, em 1977 [11, 12], e tem um significado muito similar ao geral (utilizado corriqueiramente).

No contexto do magnetismo, um material é denominado *frustrado* quando o arranjo dos spins exibe interações competitivas, que não favorecem um estado ordenado. Se estas competições forem suficientemente fortes, estes sistemas podem originar situações onde os spins não se comportam como esperado para sistemas magnéticos “normais”, isto é, não ordenam mesmo em temperaturas “muito baixas”.

A *frustração magnética geométrica (FMG)* refere-se à impossibilidade de formação de um estado fundamental, com ordem de longo alcance, atribuída ao arranjo espacial de íons magnéticos em certas redes cristalinas. Este arranjo “especial” torna impossível o acoplamento antiferromagnético simultâneo, entre momentos magnéticos vizinhos mais próximos, como no caso de spins localizados em pontos de uma rede plana triangular ou rede (tridimensional) tetraédrica. O interesse nesses sistemas deve-se, precisamente, à presença e formação de estados desordenados de spin, muitas vezes denominados de estados exóticos, como o vidro de spin, o líquido de spin e o gelo de spin. Neste sentido, já foram desenvolvidos muitos modelos teóricos, descritos em detalhe na literatura [13 - 18].

Experimentalmente, a FMG é, com mais frequência, percebida e estudada em sistemas óxidos cristalinos como os pirocloros ($A_2B_2O_7$), os espinélios (ABO_4), as perovskitas (ABO_3) e as granadas ($A_3B_5O_{12}$) [19, 20]. Os pirocloros são, de longe, os mais estudados e apresentam, além da frustração magnética geométrica, uma diversidade de propriedades interessantes como a magnetoresistência gigante, supercondutividade, semicondutividade, de transporte elétrico,

ferroeletricidade, piezoeletricidade, condutividade iônica, atividade catalítica e células de combustível [21 - 23].

Estes compostos, usualmente cúbicos, apresentam uma vasta gama de combinações de elementos para ocupação dos sítios catiônicos (A e B) [1, 23 - 25] e podem ser classificados como: (i) ternários e (ii) pseudoternários. No primeiro caso, a composição é dada por $A_2B_2O_7$, onde A e B podem ter diferentes valências, embora, mais frequentemente, A é um terra rara trivalente (3+) e B é um cátion de transição tetravalente (4+). Na segunda situação, A ou B são parcialmente substituídos por outros elementos químicos, como nas composições $A_2(BB')O_7$, $(AA')B_2O_7$ e $(AA')(BB')O_7$, sempre se observando a neutralidade eletrônica do composto. Os elementos químicos que podem ser inseridos nesta estrutura dependem, ainda, de uma relação entre tamanhos iônicos [26].

As técnicas mais empregadas na investigação da FMG em pirocloros – usualmente, originada na sub-rede (A) dos terras raras (magnéticos) - são as técnicas de magnetização e de calorimetria e a difração de nêutrons. O objetivo, quase sempre, é determinar a temperatura onde surge uma transição magnética, de curto ou longo alcance e, se possível, descrever e modelar este ordenamento.

O “problema” da FMG em pirocloros fica mais complexo quando existe na sub-rede B um cátion magnético posto que, neste caso, passam a existir, possivelmente, interações magnéticas do tipo A-B e B-B, quando, antes, só havia a interação intra rede A, i.e., a interação A-A. São exemplos destes sistemas os pirocloros do tipo $A_2Mo_2O_7$, $A_2Mn_2O_7$ e $A_2Ru_2O_7$ [27 - 30].

Sendo o presente trabalho desenvolvido em um Grupo de Pesquisa que tem disponíveis facilidades experimentais de espectroscopia Mössbauer (EM), interessa-nos mais uma investigação onde se possa bem explorar as potencialidades desta técnica nuclear.

Efetivamente, a EM é uma ferramenta potencialmente muito eficiente para o estudo de sistemas magnéticos frustrados, pois experimenta o ambiente magnético local ao redor do núcleo-sonda de forma muito peculiar. A figura de mérito da EM repousa no tempo de medida da mesma (escala de 10^{-8} s) que, em relação a outras técnicas, é muito curto, permitindo identificar o início (*onset*) de um ordenamento magnético muito “antes” que, por exemplo, as técnicas usuais de magnetização, cujo tempo da medida é, tipicamente, de 10 s. Por outro lado, não exige que a ordem seja de longo alcance, como a difração de nêutrons, cuja escala de tempo de medida é de 10^{-12} segundos, i.e., ainda menor que a EM. Desta maneira, a EM é capaz de fornecer

informações sobre o ordenamento de curto alcance em sistemas magneticamente frustrados, que não podem ser examinadas com eficiência por outras técnicas [31].

Na verdade, existem alguns trabalhos na literatura, onde resultados obtidos com a técnica são reportados, mais frequentemente utilizando elementos terras raras como sondas nucleares (p.ex., o ^{155}Gd). Entretanto, a aplicação da técnica nestes casos (i.e, valendo-se de terras raras como sonda Mössbauer) é, via de regra, experimentalmente bem mais complexa do que quando se usa o ^{57}Fe . Portanto, seria de grande interesse a aplicação da EM neste isótopo, que é o mais utilizado e para o qual a metodologia experimental é consideravelmente simples. O problema é que a síntese de pirocloros contendo ferro – particularmente, na preparação por métodos cerâmicos tradicionais - requer a observação de certos critérios, eventualmente complicadores. A possibilidade a ser considerada é que o cátion de ferro ocupe o sítio de B, trazendo consigo a necessidade de compensar a valência mais provável (i.e., 3+), com a ocupação simultânea por outro cátion, este pentavalente (de forma a perfazer 8+).

Neste sentido, há alguns anos iniciou-se no âmbito do Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física, uma linha de trabalho onde, com critérios de neutralidade eletrônica e de relação entre raios iônicos, foram sintetizados e caracterizados os sistemas pirocloros do tipo TR_2FeBO_7 e $\text{TR}_2\text{Fe}_{4/3}\text{B}'_{2/3}\text{O}_7$, onde $\text{TR} = \text{Eu, Gd, Dy e Y}$; $\text{B} = \text{Sb, Ta e Nb}$; e $\text{B}' = \text{W}$. Este estudo constituiu a Tese de Doutorado de Célia K. Matsuda, defendida em 2008 [32]. No início daquele trabalho, resultados reportados sobre pirocloros contendo ferro na estrutura não eram muito numerosos. Mesmo considerando aqueles de composição do tipo $\text{A}_2(\text{BFe})\text{O}_7$, o número era ainda menor [33 - 35] - o que atribuiu pioneirismo àquela linha de investigação. Resultados significativos, que serão sucintamente apresentados adiante, foram obtidos [32, 36] apesar do restrito número de terras raras empregados na síntese das amostras estudadas. A formação de “ilhas” de ferro magneticamente orientado em baixas temperaturas, por exemplo, foi um importante efeito observado. Por outro lado, não foi possível naquele estudo determinar plenamente o efeito da substituição dos vários terras raras no lugar do cátion A.

Assim, com a intenção de completar a pesquisa já iniciada, estendendo os sistemas estudados a outros terras raras e ao bismuto, no presente trabalho foram sintetizados e caracterizados pirocloros do tipo $\text{A}_2(\text{BFe})\text{O}_7$ - onde $\text{A} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Bi}$, e $\text{B} = \text{Sb e Ta}$. A meta foi realizar um estudo mais abrangente sobre as propriedades estruturais, magnéticas e hiperfinas, visando melhor descrever a FMG na estrutura

dos pirocloros acima arrolados. Particularmente, interessa-nos o efeito da substituição dos diferentes terras raras na sub-rede A.

As técnicas de caracterização extensivamente empregadas foram a difração de raios X, a espectroscopia Mössbauer, magnetização e medidas de calor específico. Para algumas amostras selecionadas, também foram aplicadas a difração de nêutrons.

Neste sentido, para trazer ao leitor um panorama geral do que já foi publicado na literatura, no Capítulo 2 desta Tese são apresentados os resultados mais importantes anteriormente reportados sobre pirocloros, onde foram aplicadas as técnicas de caracterização acima citadas. Uma revisão sobre os principais aspectos da FMG abre o capítulo, estabelecendo alguns referenciais teóricos para a presente investigação.

No capítulo 3, é descrito o método de síntese das amostras preparadas, que pirocloros foram especificamente sintetizados e quais as especificações das técnicas utilizadas.

Os resultados obtidos são apresentados e discutidos no capítulo 4, que também oferece algumas conclusões parciais, estabelecidas por técnica de caracterização. Como se verá, uma nova estrutura para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ foi pioneiramente sintetizada.

Finalmente, no capítulo 5, são apresentadas as conclusões gerais do trabalho e uma seção de perspectivas para continuidade do mesmo também aparece.

Existem, ainda, vários Apêndices apostos ao fim do documento, contendo dados e informações – como gráficos e tabelas – que apesar de relevantes a esta Tese, não são estritamente necessários à compreensão do trabalho; para tornar o texto mais conciso e objetivo, estes dados foram organizados por técnica de caracterização. Alguns resultados experimentais, que foram obtidos muito recentemente, e, portanto, ainda não devidamente analisados, também foram incluídos nos apêndices, de forma a apoiar as perspectivas futuras consideradas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 FRUSTRAÇÃO MAGNÉTICA GEOMÉTRICA

O gelo foi, provavelmente, a primeira constatação do efeito da frustração geométrica, reportada em um estudo pioneiro de Linus Pauling, em 1935 [37, 38]. Foi verificado que a estrutura do gelo exibe graus de liberdade que devem existir mesmo no zero absoluto e que o gelo possui uma entropia residual a 0 K. Isso resulta do fato de que a estrutura da água no estado sólido contém átomos de oxigênio com quatro átomos de hidrogênio vizinhos cada, onde duas ligações são “curtas” e duas são “longas” (Figura 1). Pauling apontou que o número de configurações de longo alcance que se encaixam nessa regra não é única – na verdade, perfazem um número enorme – e, portanto, existe uma entropia remanescente, ainda que o congelamento seja completo [20].

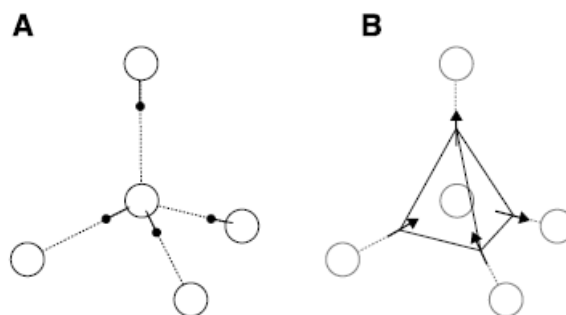


Figura 1: (a) Arranjo dos átomos de hidrogênio (círculos pretos) sobre átomos de oxigênio (círculos brancos) no gelo. (b) As setas representam spins, para o análogo magnético [20].

A frustração também ocorre em sistemas magnéticos, como no caso do *gelo de spin*, onde – numa rede de tetraedros conectados – dois spins apontam para dentro e dois para fora do tetraedro (Figura 2a). Isto ocorre, por que não é possível encontrar nenhum arranjo entre os spins, cuja energia de troca seja mínima, considerando todos os pares de interações. Frustração e ausência de ordem de longo alcance ainda podem ser identificadas no caso do *líquido de spin*, em que os momentos individuais são orientados aleatoriamente, somente com ordem de curto alcance (Figura 2b) [17, 39, 40].

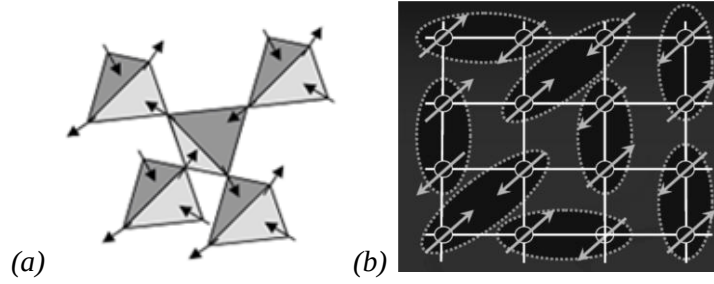


Figura 2: (a) Frustração do gelo de spin. (b): Configuração das interações no líquido de spin [9].

Conceitualmente, a frustração magnética geométrica acontece em certas redes por que nenhuma configuração de orientações entre os momentos pode satisfazer simultaneamente todos os pares de spins, minimizando a energia de todos ao mesmo tempo [14, 15, 41, 42].

Lembrando que a função que representa a energia total do sistema é dada por [17]:

$$H = - \sum_{ij} J_{ij} S_i S_j$$

onde J_{ij} representa a magnitude da interação (i.e., a integral de troca) existente entre os spins i e j , S (vetor) é a orientação (e magnitude) do spin, fica expresso que a energia total é dada pela soma das energias das interações de cada um dos pares de spin: $E = -J (S_i \cdot S_j)$. O valor das interações de troca entre os spins é fixo e depende do material. Assim, de acordo com o princípio de energia mínima, os spins vizinhos tendem a se orientar de maneira que a energia total seja mínima, ou seja, paralelamente ou antiparalelamente. A equação descreve por que os materiais ordinários são ferromagnéticos ou antiferromagnéticos, dependendo se as interações J_{ij} têm valores negativos ou positivos, respectivamente.

No entanto, no caso específico de interações antiferromagnéticas, a situação pode não ser tão simples assim, advindo a *frustração magnética geométrica*. Conceitualmente, esta ocorre, normalmente, em redes contendo triângulos elementares, como é o caso, por exemplo, das redes triangulares e de Kagomé [43 - 48]. De fato, o caso mais simples de *rede (geometricamente) frustrada* é a rede triangular bidimensional, apresentada na Figura 3a. Observa-se que o spin localizado à direita acopla-se antiferromagneticamente ao spin do topo, o qual deveria acoplar-se, necessariamente, antiferromagneticamente ao terceiro spin. Ou seja, se dois spins estão alinhados antiferromagneticamente para minimizar a energia de troca entre eles, o terceiro spin será frustrado, no sentido que ele não pode minimizar simultaneamente suas energias de interação em

relação aos outros dois spins. Esta configuração de rede de plana (Figuras 3b), ou variantes da mesma (Figuras 3c e 3d), é encontrada muito frequentemente em sistemas reais [14]. Enquanto não houver “congelamento” dos momentos (*spin freezing*) – o que pode ocorrer abaixo de certa temperatura, levando a uma configuração onde os ângulos entre os momentos são diferentes de 0° ou 180° – todos os spins permanecem desordenados [20].

Tomando, por exemplo, o modelo de Ising - que considera que os spins podem orientar-se unicamente em dois sentidos de uma só direção, i.e., o i -ésimo spin, S_i , está para cima ou para baixo, foi demonstrado que não há ordem em longo alcance para as redes triangular e de Kagomé, mesmo em baixas temperaturas [17].

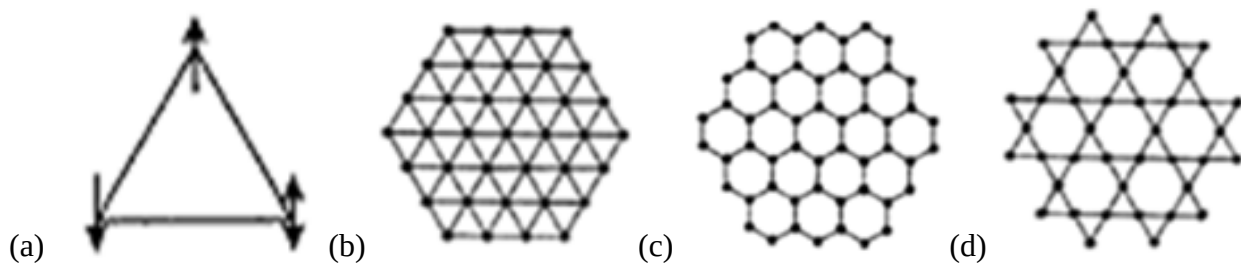


Figura 3: (a) Frustração geométrica na rede triangular, (b) Rede triangular, (c) rede hexagonal, (d) rede de Kagomé [14].

Redes de Kagome são efetivamente identificadas em planos cristalinos de compostos como para $\text{SrCr}_8\text{Ga}_4\text{O}_{19}$ [49], $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [50], dentre outros [3, 4, 51, 52, 53] e em moléculas magnéticas como $\text{Cu}_{12}\text{La}_8$ e $\text{Mo}_{72}\text{Fe}_{30}$ [54, 55].

Outro exemplo, menos comum de frustração magnética geométrica em rede plana, é o da rede quadrada dimensional, onde os spins estão nos cantos de um quadrado (Figura 4). Aqui, podem existir duas situações, devido às diferentes distâncias entre os spins vizinhos [44, 56 - 58]. Num caso, as interações entre os primeiros (nn) e segundos vizinhos (nnn) são do tipo $J_{nn} \gg J_{nnn}$ ou $J_{nn} \ll J_{nnn}$, e os spins são acoplados antiferromagneticamente. Logo, não há impedimento para a estabilidade e também não haverá o efeito da frustração. Num segundo caso, no entanto, as interações podem ser “redistribuídas” entre os vizinhos mais próximos, i.e., $J_{nn} \sim J_{nnn}$, gerando frustração, pois os spins não satisfazem simultaneamente todas as interações (Figura 4b) [9].

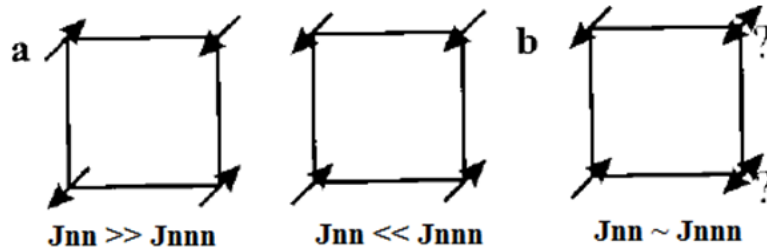


Figura 4: Efeito da frustração magnética em um plano quadrado [9].

No caso tridimensional, a rede frustrada mais ilustrativa é a formada por tetraedros, onde as interações entre os primeiros vizinhos também não podem ser satisfeitas simultaneamente (Figura 5). A cada par de dois spins acoplados antiferromagneticamente, o terceiro e o quarto spins não conseguem minimizar a energia, advindo a frustração. Esta situação também tem sido reportada para vários sistemas cristalinos reais [2, 9, 59].

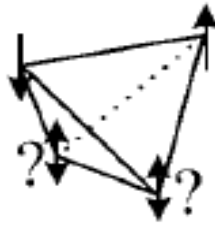


Figura 5: Frustração geométrica em tetraedro de uma rede tridimensional.

Para spins localizados nos vértices dos triângulos e confinados a um plano, a configuração ordenada mais estável é a ilustrada na Figura 6a. Neste caso, os spins não estão no estado fundamental – i.e., antiparalelos – mas, sim, num estado degenerado de spins orientados em relação a si (120° ou -120°) [60]. Neste alinhamento, o resultado do vetor magnetização total é zero para o plano e para a rede; logo, o ordenamento de longo alcance torna-se possível [14]. Na Figura 6b, é mostrado um tetraedro com spins apontados numa configuração na rede de 109° .



Figura 6: (a) Frustração geométrica na rede triangular para spin forçados a situar-se dentro do plano triangular e (b) estrutura tetraédrica com configuração de spin em 109° [9, 17].

As primeiras discussões sobre frustração em sistemas magnéticos numa rede periódica foram realizadas por Wannier e (independentemente) por Houtappel, em 1950 [61]. Wannier demonstrou teoricamente que o modelo de Ising bidimensional de vizinhos mais próximos (antiferromagnéticos) numa rede triangular anisotrópica não se submete a uma ordem de longo alcance.

Em sistemas reais, porém, anisotropias e interações de curto alcance podem cooperar para vencer a frustração e produzir ordem em longo alcance [62]. Também numa estrutura real, o ordenamento de longo alcance pode emergir do acoplamento entre camadas triangulares.

Villain, posteriormente, estudou um sistema de spin interagindo através dos vizinhos mais próximos com acoplamento antiferromagnético na rede do pirocloro [62], a qual exibe um estado fundamental com degenerescência macroscópica para cada tetraedro. Esta característica levou-o argumentar que esses sistemas continuam em um estado paramagnético, somente com correlações de curto alcance para todas as temperaturas. Isto foi confirmado por simulações de Monte Carlo e outros modelos teóricos [13, 14, 16].

Neste ponto é importante citar que vidros de spin são sistemas magnéticos em que, também, existe conflito nas interações entre momentos existentes. Isto impede uma interação de longo alcance, como a ferromagnética ou antiferromagnética, apresentando um forte grau de frustração, aumentado pela desordem estocástica. Estes sistemas são caracterizados por um “congelamento” dos momentos magnéticos em direções aleatórias abaixo de uma certa temperatura (T_f ou T_g) (Figura 7) [37, 13, 49].

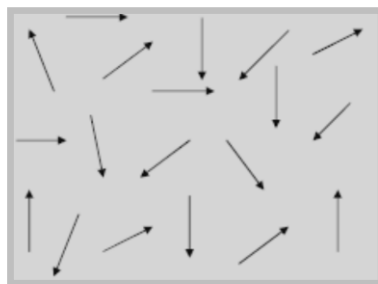


Figura 7: Momentos magnéticos aleatoriamente ordenados de um vidro de spin.

Os estudos teóricos sobre vidros de spin foram impulsionados pelo trabalho pioneiro de Edwards e Anderson (1975) [63], mas o conceito de frustração geométrica - no contexto dos sistemas magnéticos - aconteceu somente devido aos estudos de G. Toulouse (1977) [11].

Existe uma extensa gama de técnicas experimentais que são aplicadas para o estudo de sistemas frustrados, entre elas, estão medidas de susceptibilidade magnética, calor específico, ressonância magnética nuclear, ressonância paramagnética eletrônica, espalhamento de nêutrons e de raios X [64]. Um índice ou medida empírica de frustração é dada por [14].

$$f = \frac{-\theta_w}{T} \quad (1)$$

onde θ_w é constante de Curie-Weiss e T é Temperatura absoluta. Como, em princípio, θ_c e T_N são valores experimentais mensuráveis para sistemas antiferromagnéticos, a assinatura de um material frustrado é, mais comumente, revelada pela curva do inverso da susceptibilidade, $1/\chi$, em função da temperatura. Exemplos de sistemas não frustrados ($T \sim \theta_w$) e frustrados ($T \ll \theta_w$) são mostrados na Figura 8.

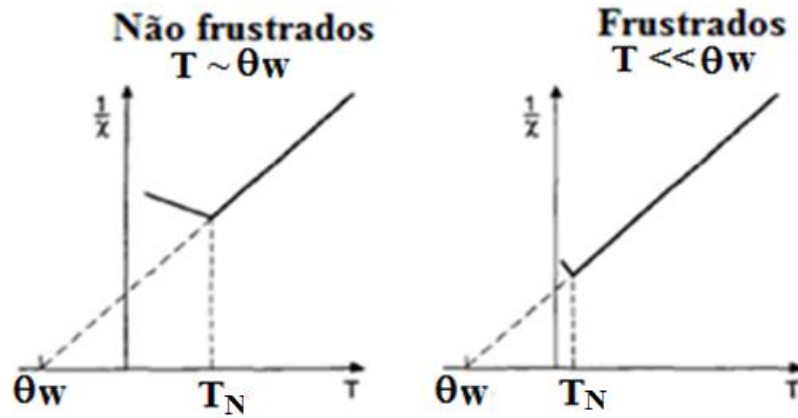


Figura 8: Como a frustração se comporta em sistemas antiferromagneticos. Adaptado da referência [15].

Embora não haja um critério consensual, quando $f > 1$, o que não é raro para antiferromagnetos, então o sistema é considerado frustrado. Se $f > 10$, define-se o sistema como fortemente frustrado [9, 14]. A Tabela 1 apresenta alguns exemplos reunidos por Ramirez *et.al.* [14].

O sistema real frustrado mais intensivamente estudado é o pirocloro [13, 17], das redes triangulares, rede de Kagomé, seguidos do espinélio [7, 9, 13, 14]. No entanto, existe, também, este conceito aplicado às moléculas magnéticas [54, 55].

Tabela 1: Compostos frustrados e os respectivos parâmetros magnéticos [14].

Composto	Rede magnética	θ_w (K)	T_N (K)	f
Magnetos bidimensionais				
NaTiO₂	Triangular	- 1000	< 2	> 500
LiCrO₃	Triangular	- 490	15	33
Gd_{0,8}La_{0,2}CuO₂	Kagomé	- 12,5	0,7	16
SrCr₈Ga₄O₁₉	Kagomé	- 515	3,5	150
Magnetos tridimensionais				
FeF₃	Spinel-B	- 240	15	16
C₅NiFeF₅	Spinel-B	- 210	4,4	48
Gd₃Ga₅O₁₂	Granada	- 2,3	< 0,03	> 100
Sr₂NbFeO₆	Perovskita	- 840	28	30
Ba₂NbVO₆	Perovskita	- 450	15	30

Nos pirocloros $A_2B_2O_7$ (descrito com maiores detalhes posteriormente), os elementos com momentos magnéticos podem estar tanto na rede A quando na rede B, em ambas ou nenhuma (sistema sem frustração) [9, 13, 15, 65, 66]. Desta perspectiva, os pirocloros podem apresentar os diversos tipos de sistemas frustrados (gelo de spin, líquido de spin, vidro de spin) [2, 8, 9, 67]. São exemplos de pirocloros frustrados os sistemas $A_2Ti_2O_7$ [15, 40, 44, 65, 68, 69], $A_2Sn_2O_7$ e $A_2Mo_2O_7$ [5, 58, 66, 70]. Modelos teóricos foram propostos e reportados em vários artigos [9, 14, 23, 46, 71 - 74].

A estrutura espinélio AB_2O_4 , através do sítio B, corresponde a uma “subrede” do pirocloro, que tem coordenação octaédrica (como a do pirocloro), mas a conectividade, i. e., o compartilhamento das bordas e dos cantos dos octaedros é diferente relativamente ao pirocloro. Isto significa que as distâncias do octaedro são consideravelmente menores nos espinélios do que pirocloros [75]. São exemplos de sistema geometricamente frustrados os compostos ACr_2O_4 , AV_2O_4 e $ZnFe_2O_4$ [76 - 80].

2.2 Pirocloros

2.2.1 Aspectos gerais

O mineral conhecido como pirocloro foi, pioneiramente, descrito por F. Woehler (1826), em Fredriksvärn, Noruega [81, 82], embora também seja encontrado em outros lugares do mundo, inclusive no Brasil [83 - 87]. O composto foi inicialmente analisado por H. Geartner (1930) e o nome é originado do grego *pyros* (fogo) e *khloros* (verde), já que o mineral adquire esta coloração quando aquecido [23].

A fórmula geral do mineral é dada por $A_{2-m}B_2O_6(O, OH, F)_{1-n} \cdot H_2O$, onde A é um cátion grande (com raio maior ou igual a 1,0 Å; por exemplo, Ca, Ba, Y, Sb^{3+} , Bi) e B é um cátion “menor” (Nb, Ta, Ti, Sn, Fe e/ou W) [88], sendo Nb, Ta e Ti os mais comumente observados [81, 88 - 91]. Uma descrição mais geral desta diversidade geoquímica é dada por Yaroshevskii *et al.* [92]. Na Figura 9 estão algumas imagens desse mineral.

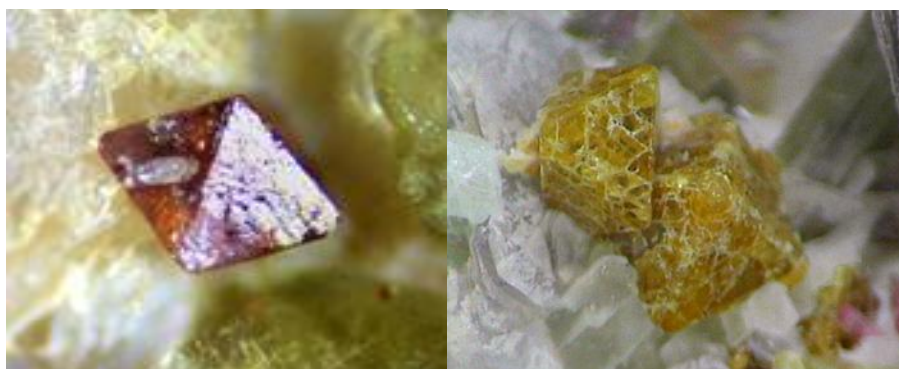


Figura 9: Pirocloros minerais do tipo $A_2Nb_2(O,OH)_6Z$ [93] e $(Na,Ca)_2Ta_2O_6(O,OH,F)$ [94].

Também são classificados como pirocloros os óxidos formados sinteticamente que apresentam a fórmula $A_2B_2O_7$ (ou $A_2B_2O_6O'$), com a mesma estrutura cristalográfica do mineral (i. e., cúbica), ou distorções a partir dela. Usualmente, A é trivalente e B é tetravalente, ou A é divalente, enquanto B é pentavalente. Há casos em que a fórmula é $A_2B_2O_6$ (onde A é um elemento 1+ e B é um elemento 5+) [26]. Segundo alguns estudos, são conhecidos cerca de 400 tipos de compostos [26].

Como há muitos íons, de valências diferentes, que podem ser substituídos em A e B, é difícil classificar os pirocloros sistematicamente [95]. Isso ocorre, mesmo, para os pirocloros de fórmula mais simples, i.e., ternários, pois B pode ser um metal de transição com estado de oxidação variável e A, por exemplo, pode ser um terra rara (Figura 10) [20, 95]. Uma descrição mais completa, sobre as possíveis substituições existentes nos sítios catiônicos dos pirocloros foi apresentada por Subramanian *et al.* [26, 95], que também apresenta uma vasta coletânea de dados cristalográficos relacionados. Segundo estes autores, os pirocloros podem ser classificados em relação ao número de cátions diferentes que ocupam a rede e a relação entre seus raios iônicos (Tabela 2), onde são considerados os critérios de estabilidade e neutralidade eletrônica do sistema.

Elementos sítio A (verde)

Elementos sítio B (azul)

1 Li 6.941	2 Be 9.012											13/III Al 26.98	14/IV Si 28.09	15/V P 30.97	16/VI S 32.07	17/VII Cl 35.45	18/VIII Ar 39.95
3 Li 6.941	4 Be 9.012	21 Sc 44.96	22 Ti 47.88	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.39	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc 98.91	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
19 K 39.10	20 Ca 40.08	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm 144.9	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.2	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0	
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po 210.0	85 At 210.0	86 Rn 222.0	
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	89 Ac 227.0	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np 237.0	94 Pu 239.1	95 Am 243.1	96 Cm 247.1	97 Bk 247.1	98 Cf 252.1	99 Es 252.1	100 Fm 257.1	101 Md 256.1	102 No 259.1	103 Lr 260.1	
87 Fr 223.0	88 Ra 226.0	104 Unq	105 Unp	106 Unh	107 Uns	108 Uno	109 Une										

Figura 10: Tabela periódica mostrando os elementos que têm sido reportados por ocupar as posições A e B dos pirocloros $A_2B_2O_7$ [20].

Tabela 2: Relação entre os raios de A e B para os pirocloros [26].

Pirocloro	Tipo	r_A/r_B	Características
Ternários	$A_2^{2+}B_2^{5+}O_7$	1,60 – 1,98	Número menor dos casos.
	$A_2^{3+}B_2^{4+}O_7$	1,39 – 1,89	Maioria dos exemplos encontrados.
Pseudoternários	$A_2(BB')O_7$ $(AA')B_2O_7$	1,34 – 1,85	A relação é feita através da média dos raios iônicos.
	$(AA')(BB')O_7$	1,36 – 1,98	O critério deve-se à relação dos raios iônicos e a valência de A e B.

Como se verifica na tabela acima, os pirocloros pseudoternários são compostos não estequiométricos, onde podem ocorrer vacâncias de oxigênio. Com alguma variação neste padrão, também é possível sintetizar pirocloros do tipo $A_2B'_{4/3}B''_{2/3}O_7$ (onde A é um terra rara, B' é um elemento 3+ e B'' é 6+).

Pelo objeto de estudo da presente pesquisa, é importante comentar que existem alguns estudos sobre pirocloros sintéticos que possuem ferro na fórmula, dividindo o sítio B com cátions pentavalentes. Muitos deles são importantes no contexto deste trabalho e são destacados na seção a seguir. No entanto, existem outros sistemas, menos significativos para esta pesquisa e que, por isso, não serão descritos aqui¹.

As primeiras observações sobre presença do ferro, supostamente na estrutura de um pirocloro (mineral), são muito antigas (1826 / Wöhler [82] e 1897 / Hussak *et al.* [135]). Segundo estes últimos autores, o material disponível não foi suficiente para determinar o estado de oxidação do ferro em $2FeO.Sb_2O_5$, composto este denominado, posteriormente, como *tripuhyite* (possível composição $Fe^{2+}_2Sb^{5+}_2O_7$). Segundo Berlepsch *et al.* [136], este mineral é, na verdade, do tipo rutilo, com fórmula $FeSbO_4$.

No entanto, outros minerais com a estrutura própria do pirocloro existem e foram identificados como sendo: $(Mn^{2+}, Fe^{2+})(Ta, Nb)_2O_6$, $(Ca, Na)_2Nb_2O_6(OH, F)$, $(Ba, Sr)_2(Nb, Ti)_2(O, OH)_7$, $(U, Ca, Ce)_2(Nb, Ta)_2O_6(OH, F)$, $Sr_2Nb_2(O, OH)_7$ [137 - 142].

Dos estudos sobre pirocloros sintéticos contendo ferro na estrutura destacam-se quatro trabalhos. O estudo pioneiro na literatura sobre pirocloros pseudoternários do tipo $A_2(BSb)O_7$ (onde A = Pr → Lu e B = Cr, Fe e Ga), foi publicado em 1961, por Montmory e Bertaut [33]. Em 1967, com o objetivo de complementar o artigo descrito anteriormente, Knop *et al.*, [34], estudaram o sistema $A_2(FeSb)O_7$ (A = La → Lu). Depois disso, Basile *et al.*, em 1977,

¹ $Pb_2Sb_2O_7$ [96], $Pb_2(FeRe)O_6$ [97], $Bi_2(FeV)O_7$ [98], $Y_2(B_{2/3}Mo_{4/3})O_7$ (B = Co, Fe) [99], $(Bi_{1.88}Fe_{0.12})(Fe_{1.42}Te_{0.58})O_{6.87}$ [100], $Bi_2(BNb)O_7$ (B = In, Al, Fe, Sm, Zn, ...) [101 - 108], $Sm_2(FeTa)O_7$ [109], $Bi_x(ZnSb_x)O_7$ [110, 111]; $Ln_2(B'Sb)O_7$ (B = Lu, Y, Gd, ou Ga) [112], $A_2(BSb)O_7$ (A = Pr → Dy, B = Sc, Ga ou In) [113], $A_2(CrSb)O_7$ (A = Terras raras) [114], $Gd_2(BSb)O_7$ (B = Bi e Y) [115], $Y_2(BSb)O_7$ (B = Y e Gd) [116], $Mg_2Ta_2O_7$ [117], $Bi_2(BB')O_7$ (B = Yb, Nd, Sm; B' = Sb, Nb, Ta) [118]; $Bi_{2-x}(CrTa)O_{7-y}$ [119]; $Ho_2(Mn_{2/3}Ta_{4/3})O_7$ [120]; $Bi_2(BTa)O_7$ (B = In, Ga e Fe) [121], $(MgNd)(MgTa)O_6$ e $(MgLa)(MgTa)O_6$ [122]; H_3OBWO_6 (B = Nb, Ta, Sb) [123], $Bi_2O_3-ZnO-Ta_2O_5$ [124 - 126], $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ (A = Gd - Yb, Y), $(A'Gd)(Fe_{1/2}W_{3/2})O_7$ (A' = La, Nd - Lu, Y), e $A_2(GaSb)O_7$ (A = Nd, Gd, Y), $Dy_2(Fe_{2/3}Re_{4/3})O_7$ [127, 128], $Ln_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$ [129], $Gd_2(BSb)O_7$ (B = Cr, Mn, Fe e In) [130] e $A_2(B_{2/3}Fe_{4/3})O_7$ (A = Y, Dy e B = Mn, Fe) [131]. $(CaNd)(Fe_{1/2}Nb_{3/2})O_7$ [132] Bi_2BTaO_7 (B = La e Y) [133]; Gd_2BSbO_7 (B = Bi e Y) [134].

sintetizaram pirocloros do tipo $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ ($A = Gd$ até Yb e Y) [129]. Mais recentemente, num estudo (de doutorado) realizado dentro nosso grupo de pesquisa [32], foram sintetizados e analisados os pirocloros $A_2(FeB)O_7$ ($A = Gd, Eu, Dy$ e Y ; $B = Sb$ e Ta) e $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ ($A = Gd, Dy$ e Y).

2.2.2 Propriedades Estruturais

PIROCLOROS CÚBICOS

Os pirocloros apresentam, geralmente, estrutura cúbica (grupo espacial $Fd3m$, nº 227), e possuem 8 fórmulas por célula unitária. São quatro sítios catiônicos e aniônicos cristalograficamente não equivalentes para os átomos existentes na célula (A , B , O e O'). As posições Wyckoff, a ocupação dos sítios, sua simetria e as coordenadas atômicas desta estrutura são listados na Tabela 3 [23, 95].

Tabela 3: Especificações cristalográficas do pirocloro cúbico ($A_2B_2O_7$) [20, 95].

Tipo de íon	Sítio de Wyckoff	Sítio de simetria	Coordenadas de posição		
			x	y	z
Cátion A	16d	3 m (D_{3d})	1/2	1/2	1/2
Cátion B	16c	3 m (D_{3d})	0	0	0
Ânion O	48f	Mm (C_{2v})	x	1/8	1/8
Ânion O'	8b	43m (T_d)	3/8	3/8	3/8

A rede do pirocloro, como representada graficamente Hinojosa *et al.* [143], é mostrada na Figura 11.

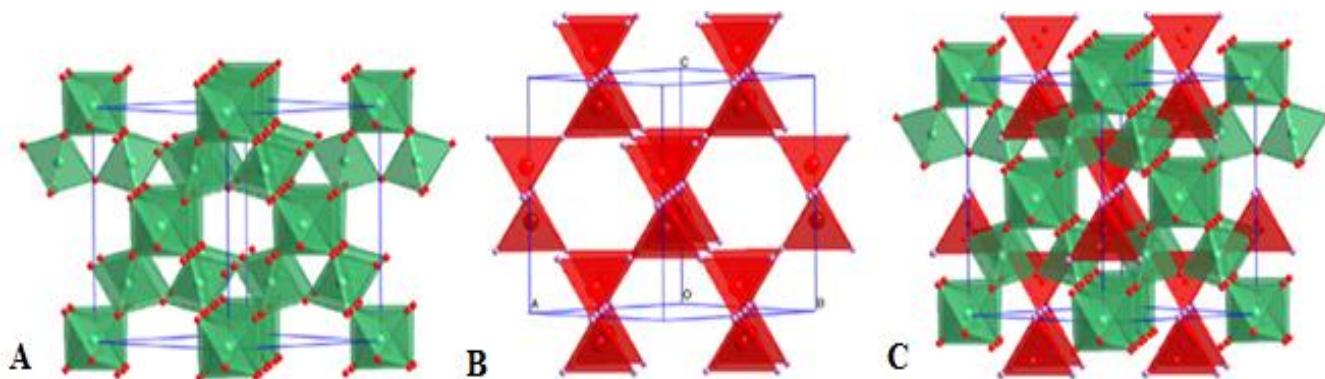


Figura 11: (a) Subredes da estrutura octaedral de B_2O_6 , (b) tetraedral de A_2O' e (c) estrutura ideal dos pirocloros $A_2B_2O_7$ projetada ao longo da direção de $\langle 110 \rangle$ [143].

Apesar das duas subredes A e B serem idênticas, os átomos de oxigênio ao redor dos diferentes cátions estão diferentemente posicionados. Para os átomos de A, eles formam cubos distorcidos, com oito oxigênios como vizinhos (i. e., $6O + 2O'$), e para B formam octaedros regulares, com seis oxigênios ao redor. As distâncias entre B-O são todas iguais e o ângulo B-O-B está entre 130° e 135° , para a maioria pirocloros. A vizinhança em torno do átomo A é mais complexa. Os átomos A estão no centro de um hexágono de oxigênios, com os dois átomos de oxigênios restantes, acima e abaixo (O') deste plano hexagonal. Esses átomos (O') estão consideravelmente mais próximos do sítio A do que os 6 oxigênios equatoriais e formam uma rede quase unidimensional de “correntes” em zigue-zague com ângulos de próximos de $109,5^\circ$ e 180° [21, 144, 145]. Para efeitos de comparação, cite-se a perovskita, que faz as ligações de B-O-B entre 160 - 180° , formando uma rede tridimensional quadrada de átomos [146].

Outra descrição para a estrutura do pirocloro cúbico é fornecida por Gardner (2010) [20], na qual os sítios 16c ou 16d formam camadas empilhadas ao longo de uma direção $\langle 111 \rangle$ (Figura 12). A partir desta perspectiva, a estrutura é vista como uma alternância de redes planas de kagomé e triangular. Do ponto de vista da ligação química, ela pode ser descrita como uma fluorita ordenada defeituosa, com duas redes interpenetrantes: uma de composição B_2O_6 (que partilha os cantos dos octaedros metal-oxigênio), e outra A_2O' (que forma uma cadeia em zigue-zague através das grandes vias formada pela rede B_2O_6).

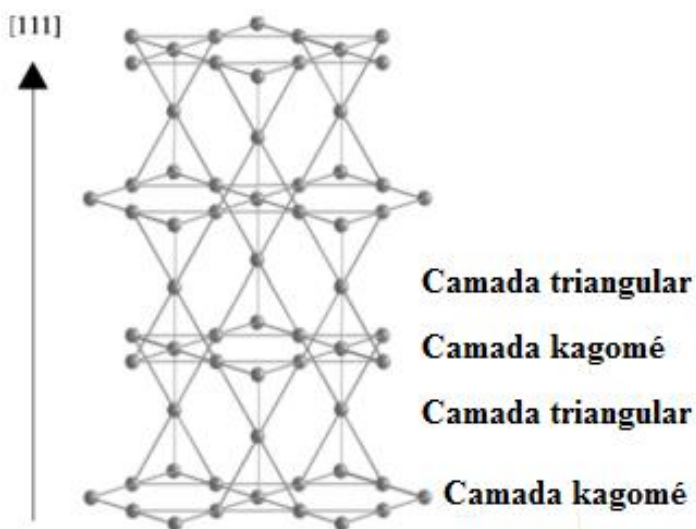


Figura 12: Redes planas, de kagomé e triangular, empilhadas alternadamente ao longo da direção $\langle 111 \rangle$ da estrutura pirocloro [20].

Parâmetros de rede para alguns pirocloros ternários podem ser encontrados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de rede (Å) para $A_2B_2O_7$ cúbicos ([95 e 147]).

	Ti	Mn	Zr	Mo	Os	Hf	Ir	Pt	Ru
La			10,805			10,773			
Pr			10,715		10,408	10,680	10,406	10,416	10,373
Nd			10,678		10,391	10,630	10,383	10,378	10,345
Sm	10,233		10,594	10,409	10,323	10,546	10,318	10,313	10,281
Eu	10,196		10,554	10,372	10,302	10,506	10,290	10,286	10,256
Gd	10,185		10,528	10,337	10,275	10,475	10,266	10,261	10,235
Tb	10,152			10,293	10,245	10,449	10,222	10,222	10,196
Dy	10,124	9,929		10,257	10,217		10,217	10,202	10,171
Ho	10,100	9,905		10,238	10,190		10,183	10,170	10,146
Er	10,087	9,869		10,204	10,167		10,158	10,144	10,121
Tm	10,054	9,847		10,183	10,147		10,136	10,118	10,098
Yb	10,030	9,830		10,158	10,124		10,115	10,095	10,075
Lu	10,018	9,815		10,140	10,106		10,095	10,076	
Y	10,095	9,901		10,232	10,188		10,180	10,180	

Observe-se, que os elementos terras raras, que constituem uma série em que domina o estado trivalente e que apresenta a contração lantanídea, constituem uma gama considerável de fases estáveis de pirocloros ternários [23]. Na Figura 13 são mostrados os pirocloros ternários já sintetizados e reunidos no artigo de Gardner et al. até 2010 [23]. É interessante acrescentar que, de acordo com estas pesquisas, a série $B = \text{Sn}$ é a única a formar fase para todos os íons de terras

raras. Ressalta-se, também, que para os íons B com raios muito pequenos, tais como o Mn^{4+} , a fase pirocloro pode ser preparada usando apenas métodos de alta pressão [95].

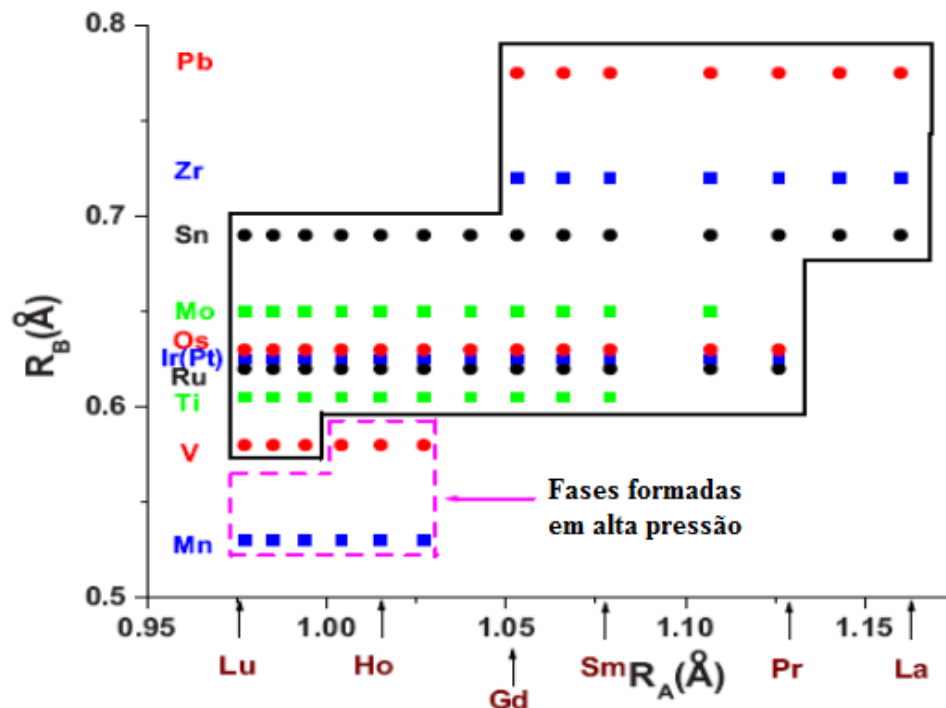


Figura 13: Mapa de estabilidade de fase para pirocloros $A_2B_2O_7$ [23]. (Adaptado de [95]).

Existem vários outros artigos que reportam o parâmetro de rede de séries de pirocloros, em função do raio iônico dos terras raras (em Å), para os pirocloros $A_2B_2O_7$ (onde $B = Ti, Ru, Mo, Sn, Zr$ e Pb) [26, 148, 149 - 151], como apresentado na Figura 14.

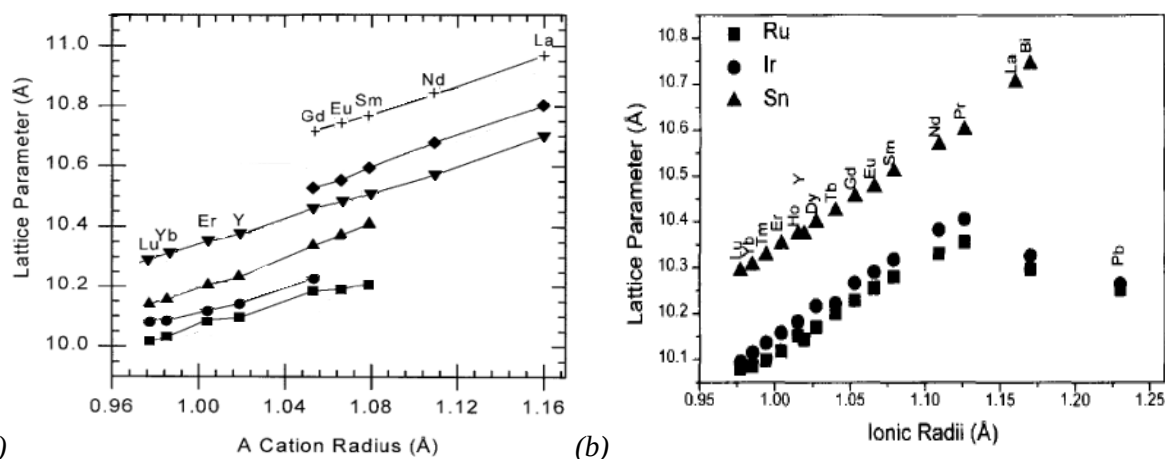


Figura 14: Parâmetros de rede obtidos para $A_2B_2O_7$: onde $B = Ti, Ru, Mo, Sn, Zr$ e Pb [modificado de 150] e $B = Ru, Ir$ e Sn [151].

Na Figura 15 são mostrados gráficos similares, para alguns outros sistemas de pirocloros ternários ($A_2Ru_2O_7$ [152], $A_2V_2O_7$ [153]). Observa-se, novamente, a dependência linear simples do parâmetro de rede em relação ao raio iônico de A.

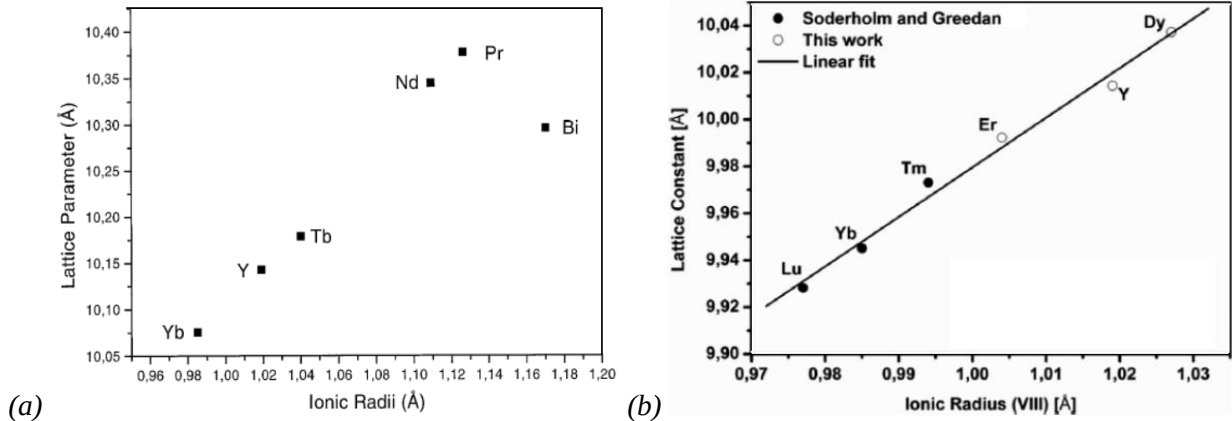


Figura 15: Parâmetro de rede a em função do raio iônico de A para: (a) $A_2Ru_2O_7$ [152]; (b) $A_2V_2O_7$ [153].

Na Figura 16 são apresentados os parâmetros de rede referentes ao sistema $A_2Sn_2O_7$, como descrito por Kennedy *et al.* [154] e por Cheng *et al.* [155]. De acordo com este último, houve uma pequena variação em relação aos parâmetros de rede, que são um pouco maiores quando comparado reportados por Kennedy *et al.* [154]. Segundo o primeiro autor, isso se deve ao método de síntese das amostras.

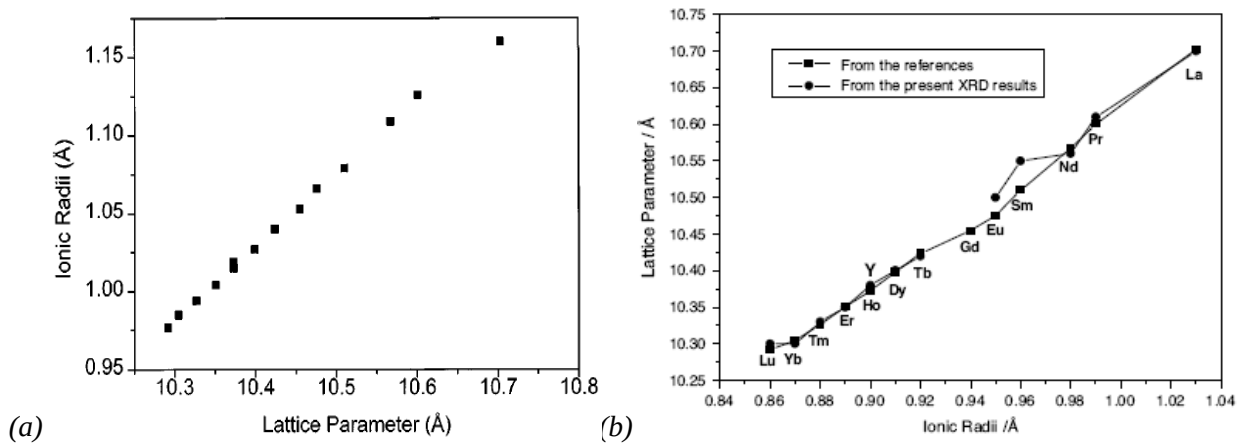


Figura 16: Parâmetro de rede em função ao raio iônico do terra rara, para o sistema $A_2Sn_2O_7$, como descrito por Kennedy *et al.* [154] (a) e Chen *et al.* [155] (b).

Ismunandar *et al.* [29] prepararam pirocloros pseudoternários do tipo $A_2(MnSb)O_7$ ($A = Sm - Dy$ ou Y) e $Bi_2(MnB')O_7$ ($B' = Nb, Ta$ e Sb). Para o sistema $A_2(MnSb)O_7$, observa-se um aumento linear de parâmetro de rede com raio iônico do A (Figura 17a), alterando, consequentemente, o parâmetro posicional do oxigênio x do sítio 48f. Para o sistema $Bi_2(MnB')O_7$, os autores observaram que os sítios não foram totalmente ocupados. O parâmetro da rede em função do raio iônico do cátion B para os pirocloros $Bi_2B_2O_{7-y}$ é mostrado na Figura 17b [29].

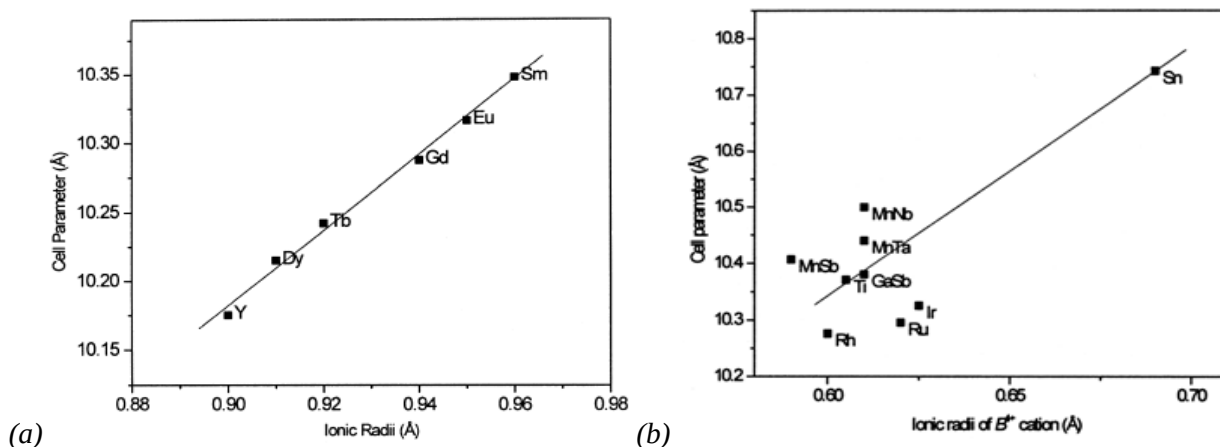


Figura 17: Parâmetro de rede em função do raio iônico para: (a) $A_2(MnSb)O_7$ e (b) $Bi_2B_2O_7$ [29].

Martinez-Coronado *et al.* [25] estudaram os pirocloros pseudoternários $A_2(RuMn)O_7$ e também observaram uma dependência linear simples do parâmetro de rede em relação ao raio iônico de A (Figura 18). Os pesquisadores analisaram, ainda, as distâncias interatômicas e os ângulos $(Ru, Mn)16c-O-(Ru, Mn)16c$, em função dos raios iônicos de R (Figura 19).

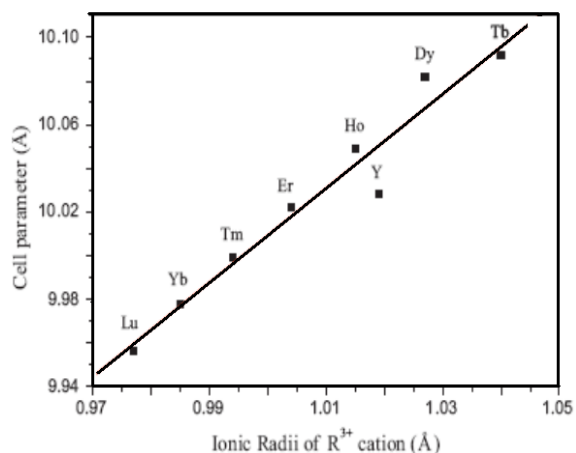


Figura 18: Parâmetro de rede a em função do raio iônico de A para os pirocloros pseudoternários $A_2(RuMn)O_7$ [25].

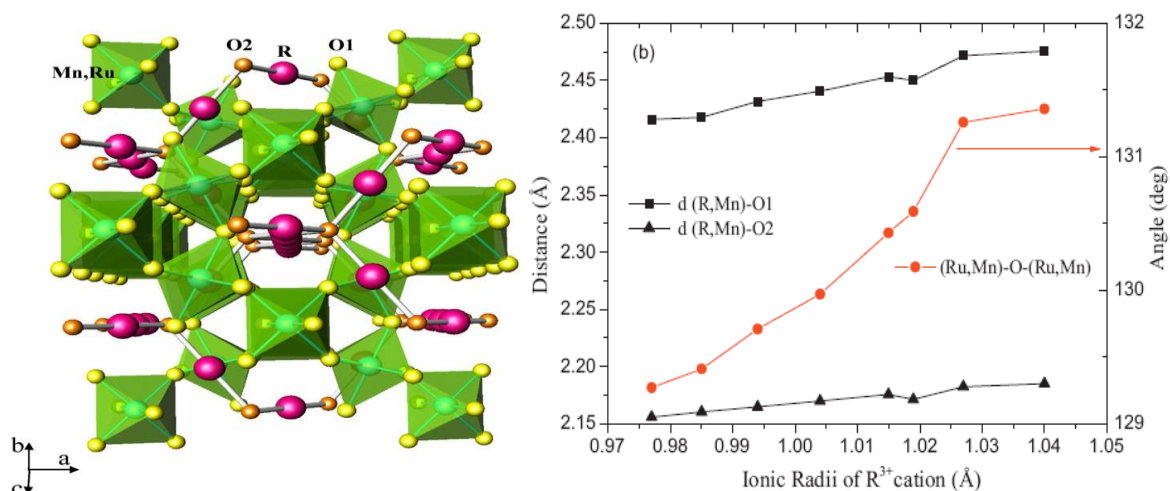


Figura 19: Estrutura $R_2(RuMn)O_7$ e distâncias interatômicas $(R, Mn)16d-O(Ru, Mn)$ e dos ângulos $16c-O-(Ru, Mn)16c$ em função dos raios iônicos de R [(25)].

A pesquisa pioneira sobre pirocloros cúbicos contendo ferro, do tipo $A_2(FeB)O_7$, foi desenvolvida por Montmory *et al.* [33] e depois complementada por Knop *et al.* [34]. Os resultados obtidos são listados na Tabela 5. O parâmetro de rede em função do raio iônico dos terras raras é mostrado na Figura 20.

Tabela 5: Parâmetros de rede, a ($\text{\AA}$), para $A_2(BB')O_7$ [34, 33].

A	(Cr, Sb)	(Fe, Sb)
Pr	10,405	10,405
Nd	10,370	10,375
Sm	10,340	10,305
Eu	10,330	10,290
Gd	10,300	10,265
Tb	10,260	10,230
Dy	10,250	10,210
Ho	10,220	10,190
Er	10,200	10,160
Tm	-	-
Yb	10,160	10,135
Lu	-	-
Y	10,215	10,180
Bi	10,340	10,428

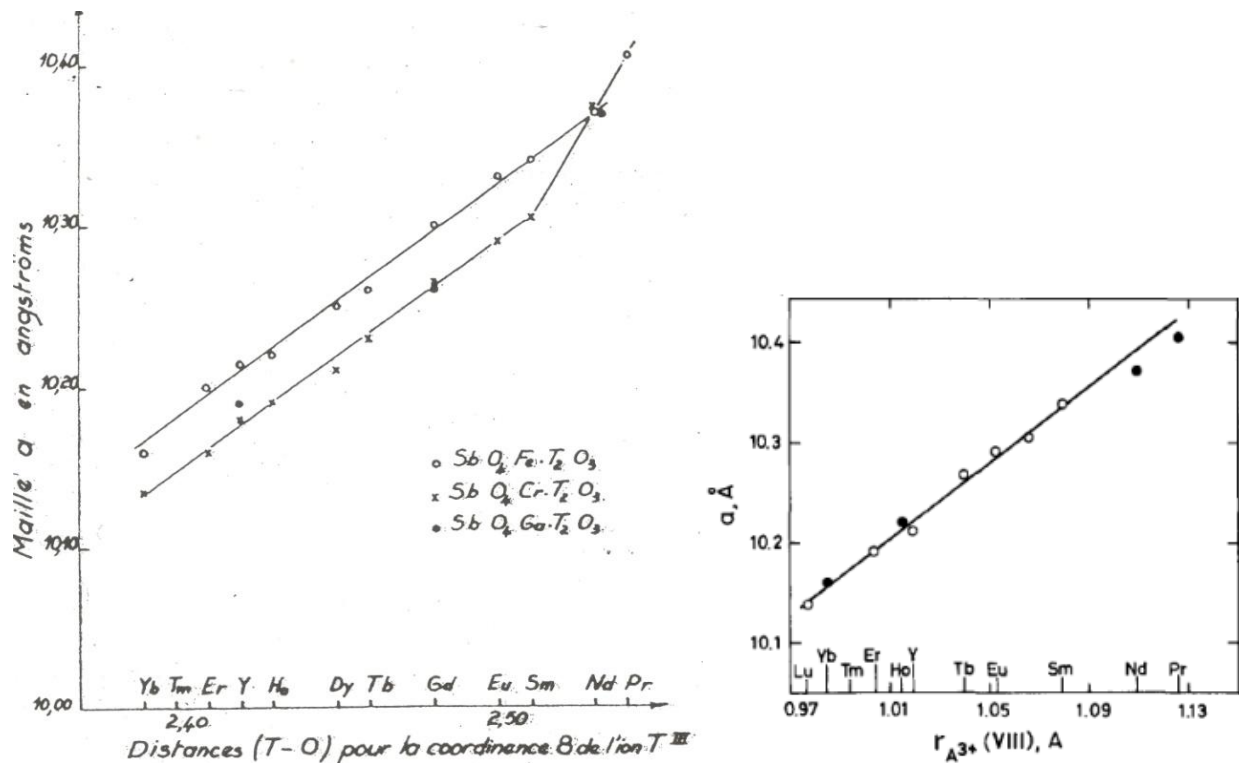


Figura 20: Parâmetros de rede dos pirocloros $A_2(FeSb)O_7$ em função às terras raras. Dados obtidos Montmory et al.[33] (à esquerda) e Knop et al. (à direita) [34].

Segundo Montmory et al. [33], verificou-se uma diminuição gradual do parâmetro de rede (a) com o aumento do raio iônico do terra rara, independentemente da série estudada e, novamente, foi observado o efeito de “contração lantanídea”. Verificaram, ainda, no parâmetro de rede, que o Fe e o Sb (ou o Cr) se distribuem estatisticamente dentro do sítio 16c do grupo $Fd3m$. Esta conclusão manteve-se nos resultados obtidos por Knop et al. [34].

Os parâmetros obtidos para $A_2(FeB)O_7$ por Matsuda et al. [32, 36, 156] são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Parâmetros de rede (Å) de pirocloros obtidos por Matsuda et al. [32, 36, 156].

$A_2(SbFe)O_7$	Gd	Eu	Dy	Y
a	10,2969	10,3151	10,2286	10,2206

PIROCLOROS NÃO CÚBICOS

Embora a grande maioria dos pirocloros sintetizados cristalize na estrutura cúbica [20, 95], em alguns casos - menos reportados na literatura [24, 32, 36, 157 - 159] - pode haver distorção tetragonal, romboédrica ou triclínica. Os pirocloros tetragonais e os que possuem distorções triclinicas restringem-se, basicamente, a compostos minerais. A estrutura encontrada também pode ser da fluorita $A_2Hf_2O_7$ ($A=Dy, Ho, Er$) [159] ou monoclínica $La_2Ti_2O_7$ [24]. Uma descrição mais detalhada desta discussão é apresentada por Weller *et al.* [160].

Importantes para este trabalho, os pirocloros romboédricos (grupo espacial $R-3$, nº 148), obviamente, apresentam coordenadas atômicas distintas, conforme já descrito por alguns autores [23, 95, 161] (Tabela 7).

Tabela 7: Estruturas dos pirocloros romboédricos $A_2(BFe)O_7$ [161].

Tipo de íon	Sítio	Coordenadas de posição		
		x	y	z
Cátion A	3b	0	0	0,5
Cátion A	9d	0,5	0	0,5
Cátion B	3a	0	0	0
Cátion B	9e	0	0,5	0
Ânion O	18f	0,3520	0,2040	0,7720
Ânion O	18f	0,6860	0,8020	0,9755
Ânion O'	6c	0	0	0,8730

A estrutura romboédrica é encontrada nas composições do tipo $A_2(B_{4/3}B'_{2/3})O_7$ [32, 36, 158, 162 - 164] e $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ [157]. Exemplos desta estrutura, os pirocloros $A_2(B_{4/3}W_{2/3})O_7$ e $A_2(\text{MnTa})O_7$ foram estudados por vários pesquisadores, dentre eles, Subramanian *et al.* [165], Nakano *et al.* [166] e Basile *et al.* [129]. Os parâmetros de rede da estrutura romboédrica (a e c) são apresentados na Tabela 8.

Para os pirocloros $A_2(B_{4/3}W_{2/3})O_7$, a estrutura é cúbica ($B = V$) ou romboédrica ($B = \text{Mn}$ e Fe) dependendo de metal de transição [26]. Na solução sólida do tipo $\text{Er}_2(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7$ [165], a estrutura cúbica passa a ser romboédrica quando $x > 0,2$. Na Figura 21 são apresentadas a relação dos parâmetros de redes (romboédrica e cúbica) em função do raio iônico dos terras raras para os pirocloros do tipo $A_2(B_{4/3}W_{2/3})O_7$, onde $B = \text{Fe}$ e V . Observa-se, aqui também, o efeito da contração lantanídea.

Tabela 8: Parâmetros de rede, a e c (Å), para sistemas pseudoternários obtidos por Nakano et al. [166] (e respectivas referências citadas [a 162, b 163, c 167, d 158, e 164, f 26]).

$A_2(B_{4/3}B'_{2/3})O_7$										$A_2(MnTa)O_7^e$	
A	(Mn, W) ^a		(Fe, W) ^f		(Mn, Mo) ^b		(Mn, Nb) ^c		(Mn, Ta) ^d		
	a (nm)	c (nm)	a (Å)	c (Å)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm)	c (nm)	a (nm) c (nm)
Pr											
Nd							1,530	1,756			
Sm	1,507	1,705			1,505	1,747	1,517	1,751	1,516	1,758	
Eu	1,501	1,703			1,500	1,742	1,510	1,741	1,509	1,752	0,748 1,722
Gd	1,495	1,700	10,337	9,288	1,495	1,737	1,509	1,744	1,504	1,747	0,746 1,721
Tb	1,488	1,698			1,490	1,735					0,741 1,716
Dy	1,480	1,696	10,279	9,277	1,484	1,727	1,498	1,736	1,493	1,736	0,739 1,714
Ho	1,475	1,693	10,245	9,269	1,480	1,723	1,494	1,730	1,490	1,734	0,736 1,711
Er	1,469	1,690	10,219	9,261	1,475	1,719	1,492	1,729	1,485	1,729	0,734 1,708
Tm	1,463	1,688	10,175	9,260	1,471	1,714					
Yb	1,457	1,685	10,145	9,250	1,467	1,711					0,730 1,702
Lu											
Y	1,776	1,692	10,232	9,268	1,480	1,724	1,493	1,730	1,490	1,735	0,737 1,711

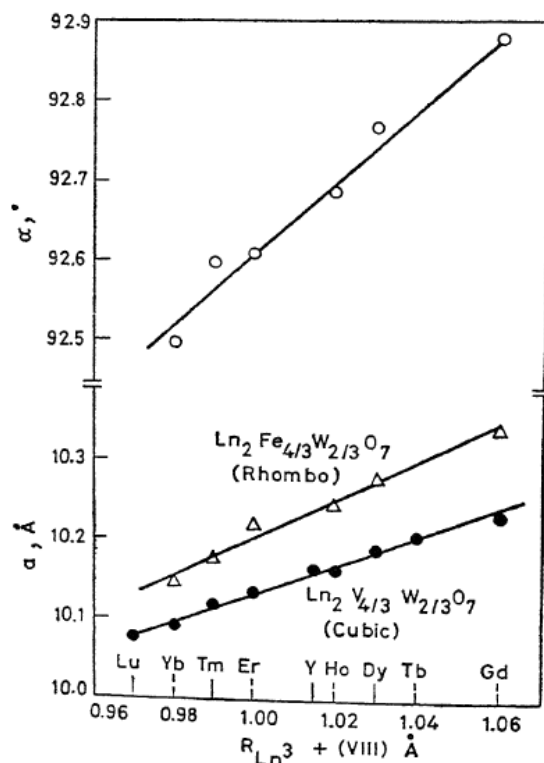


Figura 21: Parâmetro de rede versus o raio iônico de A para pirocloros pseudoternários [165].

Chen et.al. [168, 169] observaram o efeito da variação de x em $Dy_2(MnTa_{1+x})O_{7+y}$ na formação pirocloro monofásico. Uma fase única do pirocloro é formada, especificamente, se x

estiver entre 0,24 e 0,27. Na estequiometria $\text{Dy}_2(\text{MnTa}_{1.25})\text{O}_{7.67}$ o pirocloro pode ser indexado em simétrica hexagonal ($a = 7,3917 \text{ \AA}$ e $c = 17,1473 \text{ \AA}$) ou, também, romboedral ($a = 7,1331 \text{ \AA}$ e $\alpha = 62,41$). Todos os átomos de O ocupam o sítio 6c, enquanto que Dy ocupam os sítios 3a, 3b e 6c e os átomos de Mn e Ta são distribuídos aleatoriamente nos sítios 3b e 6c. Analisando a distorção na rede (Figura 22), notaram que há um sítio para DyO_8 e dois sítios octaédricos $(\text{Mn,Ta})\text{O}_6$ que são distorcidos. Em outro estudo estes pesquisadores [164], sintetizaram os demais da série ($A = \text{Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er}$ e Yb). A Figura 23 mostra os parâmetros de rede em função dos raios iônicos dos terras raras, onde se verifica que a e c aumentam, enquanto que a razão c/a diminuiu, com o aumento do raio iônico dos terras raras. Segundo os autores (citado de [170]), o $\text{A}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ é um pirocloro cúbico, mas uma distorção ocorre no octaedro quanto há a substituição do Mn pelo Ta.

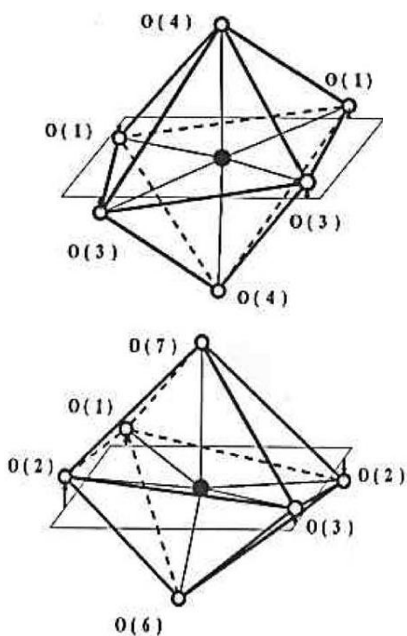


Figura 22: Octaedro distorcido $(\text{Mn, Ta})\text{O}_6$ de $\text{Dy}_2(\text{MnTa}_{1.25})\text{O}_{7.67}$ [169].

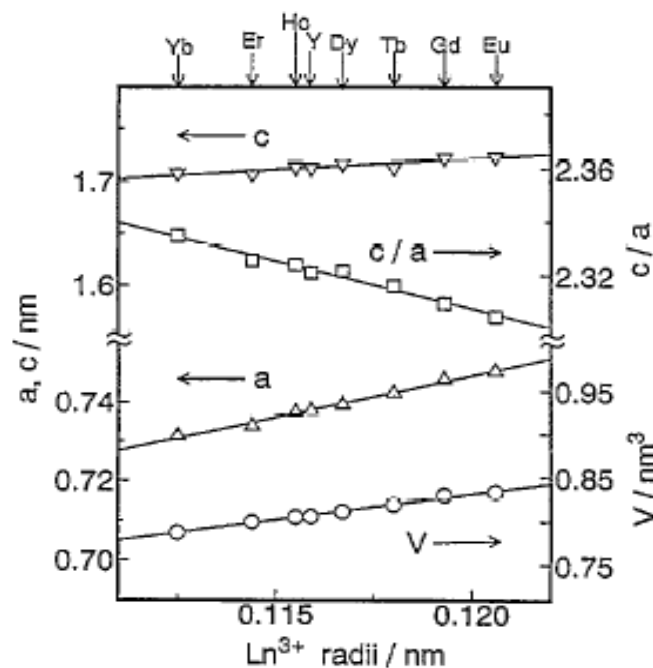


Figura 23: Parâmetros de rede a e c em função do raio iônico de A^{3+} para $\text{Ln}_2(\text{MnTa}_{1+x})\text{O}_{7+y}$ [164].

Matsuda *et al.* [32, 156, 36] sintetizaram os pirocloros romboédricos (R -3), $\text{A}_2(\text{FeTa})\text{O}_7$ e $\text{A}_2(\text{Fe}_{4/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_7$, cujos parâmetros de rede são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros de rede (Å) de pirocloros obtidos por Matsuda et al. [32].

A	$A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$		$A_2(\text{W}_{2/3}\text{Fe}_{4/3})\text{O}_7$	
	a	c	a	c
Gd	7,5159	17,0592	7,5027	16,9957
Eu	7,5428	17,0890	--	--
Dy	7,4691	17,0087	7,4135	16,8828
Y	7,4449	17,0082	7,4388	16,9227

Esses parâmetros de rede, como aqueles do caso cúbico, são à frente comparados com os dados obtidos no atual trabalho.

2.2.3 Espectroscopia Mössbauer

Existem vários artigos que apresentam resultados de espectroscopia Mössbauer, tendo como sonda nuclear isótopos de terras raras como, por exemplo, ^{151}Eu [30]), ^{155}Gd [171, 173], ^{170}Yb [44] e $^{119}\text{Sn}^{\text{m}}$ [172]. O isótopo ^{121}Sb também foi usado como sonda nuclear [113]). Estes trabalhos não serão aqui comentados, por não relacionarem-se diretamente com a abordagem pretendida. No entanto, outros estudos Mössbauer, que foram conduzidos com sonda de ^{57}Fe , serão destacados a seguir.

A primeira pesquisa foi reportada por Knop *et al.* em 1968 [34], para pirocloros do tipo $A_2(\text{FeSb})\text{O}_7$, medidos em temperatura ambiente. Os parâmetros hiperfinos destes pirocloros são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Parâmetros de rede e parâmetros hiperfinos para os pirocloros $A_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ [34].

A	a (Å)	Deslocamento isomérico (mm/s)	Desdobramento quadrupolar (mm/s)
Sm	10,338	0,38	0,759
Eu	10,305	0,38	0,790
Gd	10,291	0,38	0,801
Tb	10,266	0,36	0,848
Y	10,212	0,36	0,919
Er	10,191	0,36	0,925
Lu	10,137	-	-

O único espectro apresentado neste artigo – que sequer aparece ajustado - para $A = Y$, é mostrado na Figura 25. Os parâmetros hiperfinos tabelados são característicos de Fe^{3+} em coordenação octaédrica, embora com uma distorção relativamente alta. Na figura, também é mostrado o desdobramento quadrupolar (ΔE_q) dos pirocloros $A_2(FeSb)O_7$, em função do raio iônico de A, o qual varia linearmente em função do raio iônico dos terras raras. O gráfico indica um aumento progressivo da distorção do octaedro FeO_6 com a diminuição do raio iônico de A. O desvio isomérico é, por outro lado, praticamente constante.

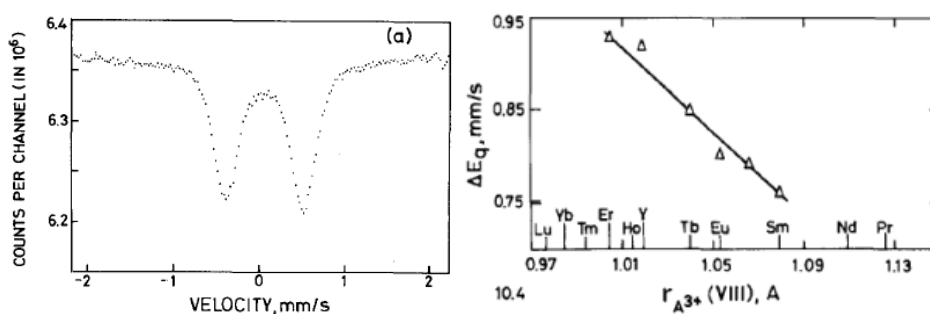


Figura 24: (a) Espectro do Y_2SbFeO_7 , em 297 K, e (b) o desdobramento quadrupolar dos pirocloros $A_2(FeSb)O_7$, em função de $r(A^{3+})$ [34].

Subramanian *et al.* [95] reuniram e analisaram os dados obtidos por Knop *et al.* [34] para a série $A_2(FeSb)O_7$ (usando a sonda de nuclear ^{57}Fe) e por Snee *et al.* [172] para a série $A_2Sn_2O_7$ (utilizando a sonda de Sn). Em ambos os casos, constatou-se que o deslocamento isomérico é essencialmente constante (redundante para o ferro), quando os terras raras são substituídos. Uma situação oposta a esta é observada para desdobramento quadrupolar, pois existe uma variação bem definida à medida que os diferentes terras raras vão sendo modificados na rede (Figura 25). Os autores explicam que, à medida que o cátion em A aumenta de tamanho, os ânions vizinhos ao cátion B constituem um octaedro cada vez mais próximo do ideal.

Espectros de ^{57}Fe para os pirocloros $Bi_2(Pt_{1.5}Fe_{0.5})O_7$, $Bi_2(NbFe)O_7$, $Y_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$ foram obtidos em temperatura ambiente por Filoti *et al.* [35] e são apresentados na Figura 26. Os ajustes foram feitos com três dubletos e os parâmetros hiperfinos (para B = Nb e W) estão listados na Tabela 11. De acordo com os autores, isto se deve à presença de distribuições iônica com diferentes números de íons Fe no sítio B entre os seus primeiros vizinhos. Observa-se que, devido às distorções romboédricas, os valores do desdobramento quadrupolar para B = W^{6+} são maiores, em relação aos demais pirocloros estudados.

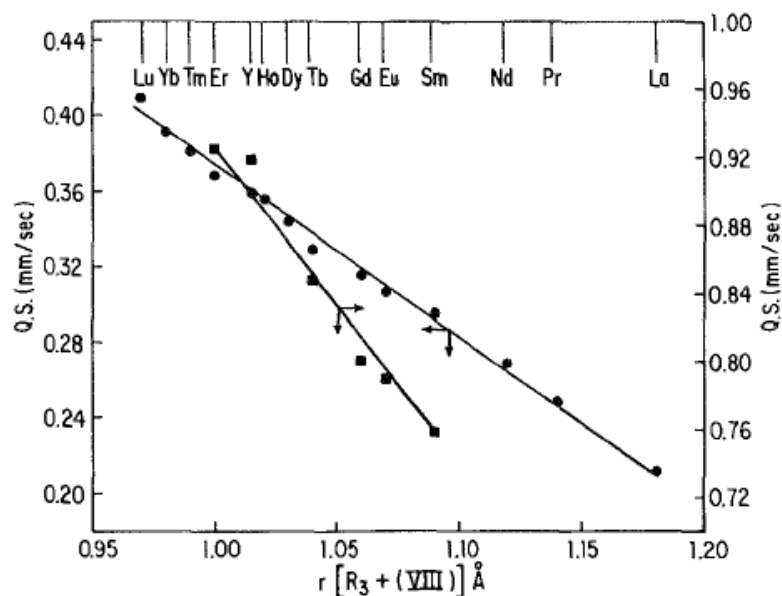


Figura 25: Variação do desdobramento quadrupolar versus o raio iônico dos terras raras para os pirocloros $A_2Sn_2O_7$ (círculos) e $A_2(FeSb)O_7$ (quadrados) [95].

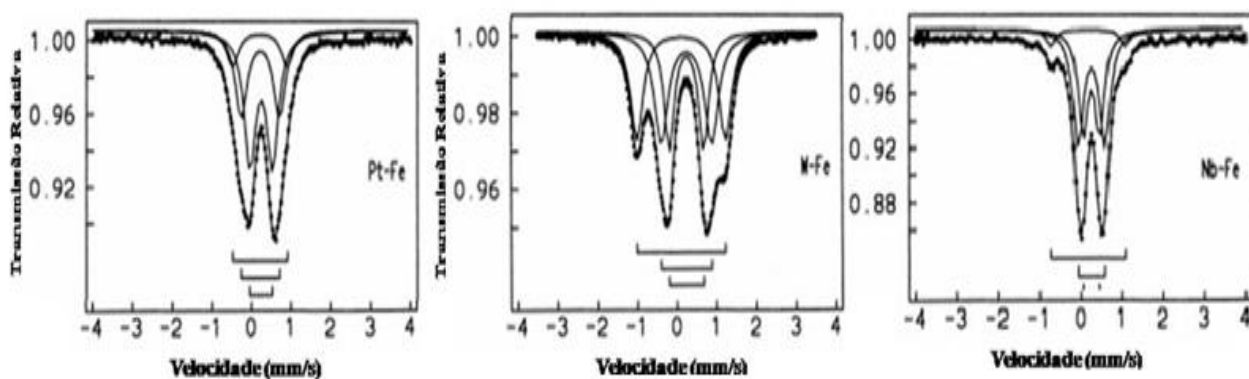


Figura 26: Espectros Mössbauer de $Bi_2(Pt_{1.5}Fe_{0.5})O_7$, $Bi_2(NbFe)O_7$, $Y_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$, medidos em temperatura ambiente [35].

Tabela 11: Parâmetros hiperfinos obtido em temperatura ambiente por Filoti et al. [35] (IS = δ - deslocamento isomérico; QS = ΔE_Q - desdobramento quadrupolar).

B	Sítios	QS (mm/s)	IS (mm/s)	Área (%)
$Bi_2(NbFe)O_7$	1	1,82	0,18	7
	2	0,66	0,27	48
	3	0,41	0,27	42
$Y_2(W_{0.67}Fe_{1.33})O_7$	1	2,24	0,11	55
	2	1,25	0,25	38
	3	0,87	0,25	28

Na Figura 27 são apresentados vários espectros das três amostras, obtidos em baixas temperaturas, chegando até 4,2 K. Para $\text{Bi}_2(\text{Pt}_{1,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_7$, mesmo em 4,2 K o desdobramento magnético não foi completo. No entanto, isso aconteceu para $\text{Bi}_2(\text{NbFe})\text{O}_7$ e $\text{Y}_2(\text{W}_{0,67}\text{Fe}_{1,33})\text{O}_7$, casos que foram ajustados com três subespectros magnéticos (para $\text{Bi}_2(\text{NbFe})\text{O}_7$, houve o completo ordenamento magnético em $T \sim 7$ K e para $\text{Y}_2(\text{W}_{0,67}\text{Fe}_{1,33})\text{O}_7$ próximo a 4 K).

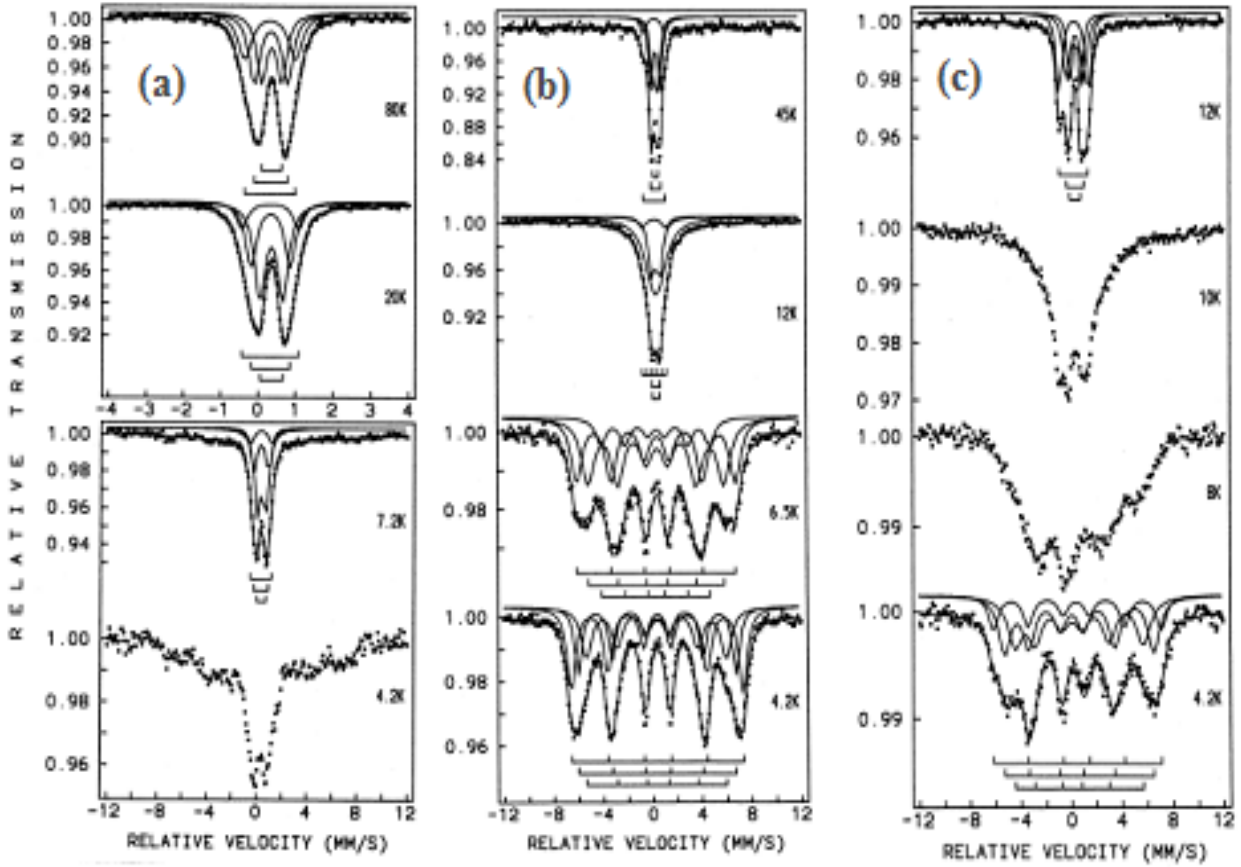


Figura 27: Espectros Mössbauer das amostras (a) $\text{Bi}_2(\text{Pt}_{1,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_7$, (b) $\text{Bi}_2(\text{NbFe})\text{O}_7$, (c) $\text{Y}_2(\text{W}_{0,67}\text{Fe}_{1,33})\text{O}_7$, obtidos em baixas temperaturas [35].

Snee *et al.* [172] mediram o pirocloro $\text{Dy}_2\text{FeSbO}_7$, com as sondas ^{57}Fe e $^{119}\text{Sn}^{\text{m}}$, em várias temperaturas. Os espectros para o ^{57}Fe são mostrados abaixo (Figura 28) e os parâmetros hiperfinos ajustados estão na Tabela 12. A 77 K observou-se um dubleto que acaba por se desdobrar magneticamente em 10,2 K ($B_{\text{hf}} = 50$ T). A largura de linha em temperatura ambiente - consideravelmente grande - foi atribuída à ocupação aleatória de Fe^{3+} e Sb^{5+} nos sítios B.

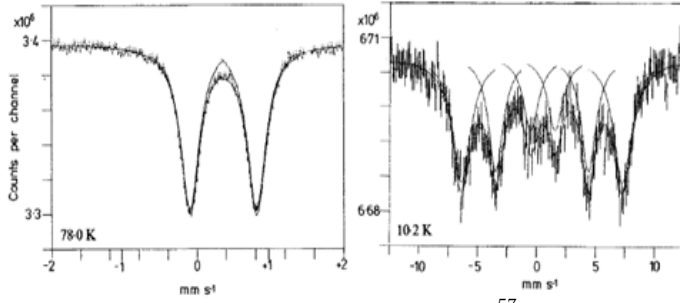


Figura 28: Espectros Mössbauer do ^{57}Fe para $\text{Dy}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$, obtidos em 78 K e 10,2 K [172].

Tabela 12: Parâmetros hiperfinos para o $\text{Dy}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ [172]

T (K)	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)
300,0	0,369	0,888	0,303
78,0	0,481	0,913	0,313
52,5	0,481	0,925	0,415
36,9	0,478	1,047	1,242

* Relativo ao $\alpha\text{-Fe}$. Γ - largura à meia altura.

Matsuda *et al.* [32, 36, 156] analisaram por espectroscopia Mössbauer, também no ^{57}Fe , pirocloros do tipo $\text{A}_2(\text{FeB})\text{O}_7$ e $\text{A}_2(\text{Fe}_{4/3}\text{W}_{2/3})\text{O}_7$. Nas Figuras 29 e 30 são mostrados os espectros Mössbauer, obtidos em temperatura ambiente para $\text{Gd}_2(\text{FeB})\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Sb}, \text{Ta}$) e em 5 K, respectivamente. Os parâmetros hiperfinos são mostrados na Tabela 13. Os espectros $\text{A}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ foram ajustados com um dubleto ($\text{A} = \text{Gd}$ e Y) e $\text{A}_2(\text{FeTa})\text{O}_7$ foram ajustados com dois dubletos.

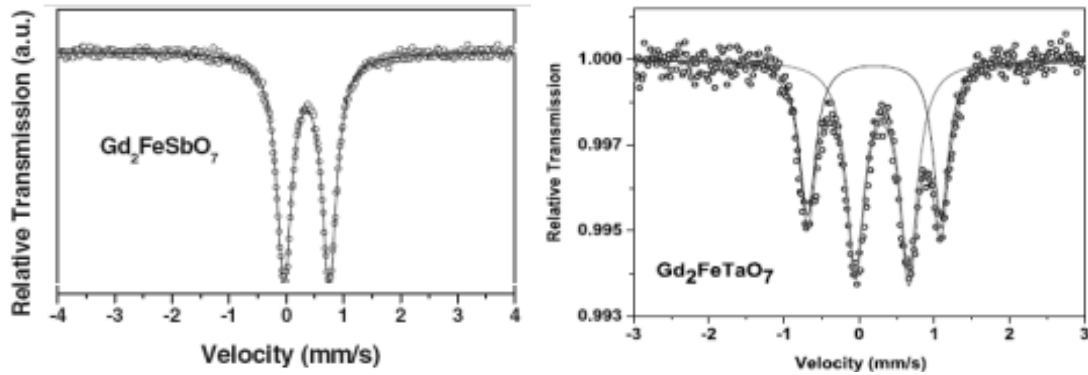


Figura 29: Espectros Mössbauer de $\text{A}_2(\text{FeB})\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Sb}, \text{Ta}$) em temperatura ambiente [32].

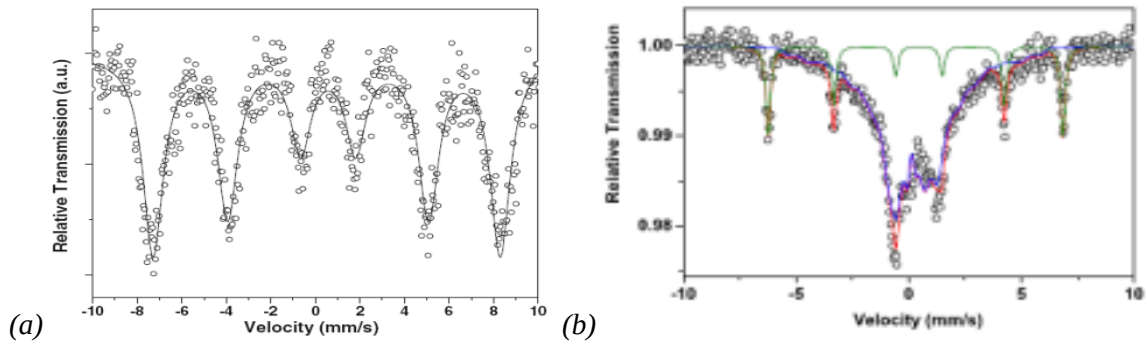


Figura 30: Espectros de $\text{Gd}_2(\text{FeB})\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{(a) Sb, (b) Ta}$) em $T = 5\text{ K}$ [36, 156].

Tabela 13: Parâmetros hiperfinos para as amostras de pirocloros $Gd_2(FeB)O_7$ [36, 156].

B	T (K)	Sítio	IS (mm/s)*	QS (mm/s)	B_{hf} (kQe)	Γ (mm/s)	Área (%)
Sb	300	16c	0,36	0,79	--	0,31	100
	5	16c	0,54	-0,07	483	1,10	100
Ta	300	9e	0,31	0,71	--	0,29	59,3
		3a	0,20	1,77	--	0,26	40,7
	5	B_{hf} dist	0,19	0,17	10,4*	0,30	80,9
		Sexteto	0,39	0,75	40,6	0,25	19,1

* Valor médio da distribuição.

Na temperatura de 5 K, verifica-se um ordenamento magnético para a amostra Gd_2FeSbO_7 , o ajuste foi feito através de uma distribuição de B_{hf} (483 koe). Para Gd_2FeTaO_7 houve também o aparecimento de uma componente magnética no espectro, que é atribuída a ilhas de átomos de ferromagneticamente orientados. Para $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ ($A = Gd, Dy$ e Y) o ajuste dos espectros Mössbauer foi feito com dois dubletos (Figura 31) [32], os parâmetros hiperfinos estão na Tabela 14.

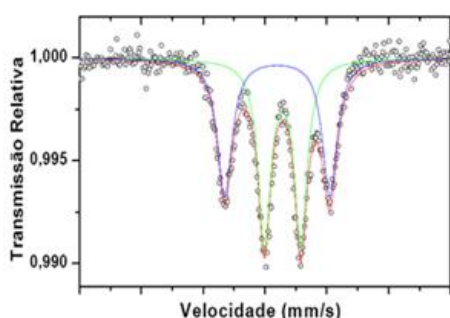


Figura 31: Espectros Mössbauer para $Dy_2Fe_{4/3}W_{2/3}O_7$ em temperatura ambiente [32].

Tabela 14: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais para $A_2(Fe_{4/3}W_{2/3})O_7$ [32].

A	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Área (%)
Gd	9e	0,34	1,02	0,39	68,1
	3a	0,19	1,96	0,32	31,9
Dy	9e	0,34	0,93	0,38	67,2
	3a	0,21	1,99	0,33	32,8
Y	9e	0,34	0,91	0,38	66,5
	3a	0,20	1,97	0,32	33,5

Em temperatura ambiente, os espectros apresentam dois dubletos devido aos dois sítios - 9e e 3a - da simetria romboédrica. Segundo os autores, observaram-se valores dos deslocamentos isoméricos baixos (0,20 mm/s), o que definitivamente não é muito 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.

O espectro Mössbauer do pirocloro $(CaNd)(Fe_{1/2}Nb_{3/2})O_7$, como sintetizado por Zhao *et. al.* [132], é mostrado na Figura 32. Observa-se um dubleto com deslocamento isomérico de 0,38

mm/s e desdobramento quadrupolar 0,61 mm/s, indicando que apenas o Fe^{+3} ocupa o sítio B da rede.

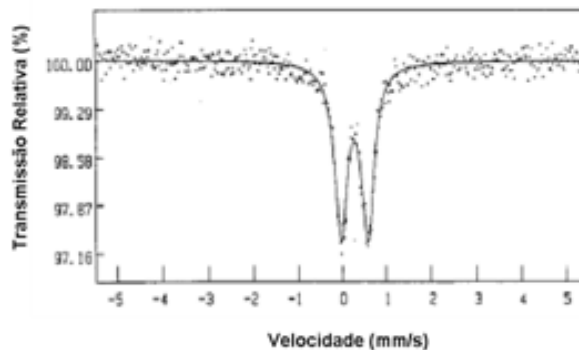


Figura 32: O espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para $(\text{CaNd})(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{3/2})\text{O}_7$ [132].

Medidas de espectroscopia Mössbauer também foram feitas num estudo sobre pirocloros do tipo ABFeF_6 (onde $A = \text{Cs}$ e $B = \text{Mn}$ ou Ni [31, 174 - 176]). Os espectros obtidos em várias temperaturas são mostrados na Figura 33.

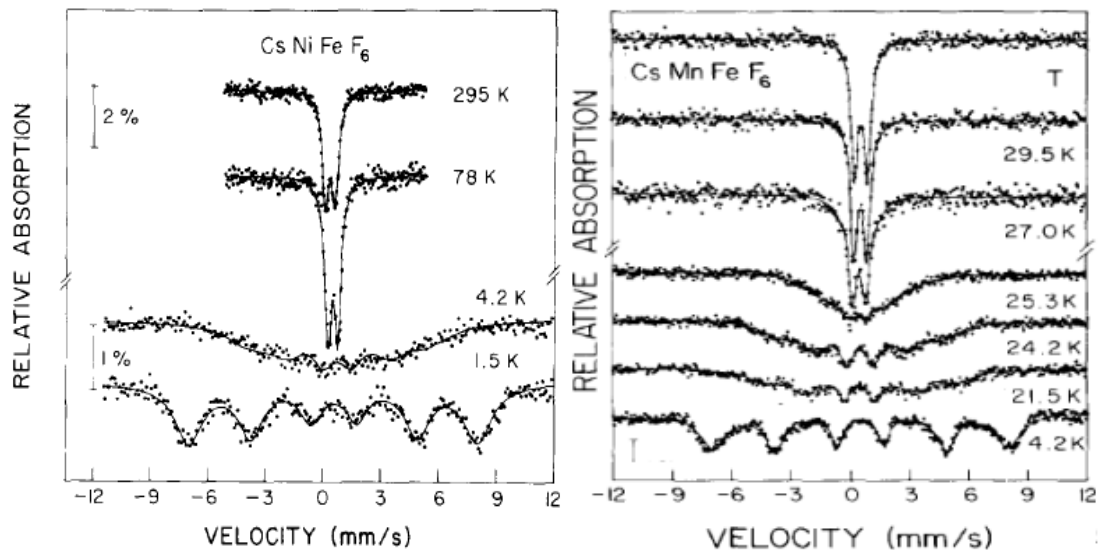


Figura 33: Espectros Mössbauer para CsNiFeF_6 e CsMnFeF_6 , medidos em várias temperaturas [176].

Segundo os autores [31], para $B = \text{Mn}$, o desdobramento hiperfino magnético abaixo de 26 K foi interpretado como o início do ordenamento de curto alcance, consistentemente com as medidas de magnetização. Quando $B = \text{Ni}$, esse efeito acontece em $T \sim 4$ K. Verificaram, ainda, que o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar de ambos os compostos são quase

idênticos em temperatura ambiente, indicando que o ambiente dos íons do Fe^{3+} é muito similar [31].

Ainda cabe citar que, dentre os poucos artigos que identificaram o ferro na estrutura de pirocloro mineral [177 - 180], destaca-se aqui o trabalho de Nasraoui *et al.* [180]. Os autores analisaram o mineral *kalipyrochlore*, originário de dois depósitos de minério de Nb (Lueshe, Congo e Araxá, Brasil). Os espectros obtidos das amostras de Lueshe (em 297 K) e Araxá (297 e 15 K) são mostrados na Figura 34. Os parâmetros hiperfinos ajustados estão na Tabela 15.

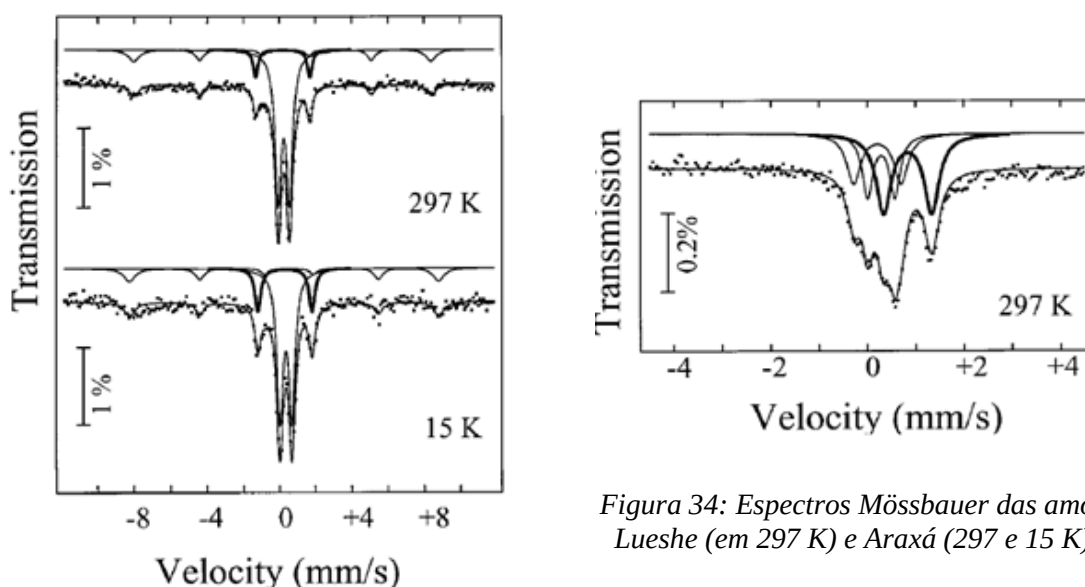


Figura 34: Espectros Mössbauer das amostras de Lueshe (em 297 K) e Araxá (297 e 15 K) [180].

Tabela 15: Parâmetros hiperfinos de pirocloros minerais [180].

Origem	T (K)	Sítios	IS (mm/s)	QS (mm/s)	B_{hf} (T)	Γ (mm/s)	A (%)
Lueshe	297	Fe^{3+} (B)	0,40	0,56	--	0,26	26
		Fe^{3+} (B)	0,33	0,98	--	0,34	27
		Fe^{2+} (A)	0,95	1,00	--	0,37	47
Araxá	297	Óxido Fe^{3+}	0,37	- 0,17	50,8	0,52	18
		Fe^{3+} (B)	0,36	0,63	--	0,42	72
		Fe^{3+} (B)	0,30	3,00	--	0,32	10
	15	Óxido Fe^{3+}	0,54	0,05	52,7	0,58	22
		Fe^{3+} (B)	0,47	0,66	--	0,42	63
		Fe^{3+} (B)	0,42	3,00	--	0,41	15

Para a amostra de Lueshe, o ajuste foi feito com uma combinação de três dubletos: dois referentes ao Fe^{3+} (do sítio B) e um de valência mista ($\text{Fe}^{2+/3+}$). Para a amostra de Araxá, os

espectros de ambas as temperaturas foram ajustados com um sexteto e dois dubletos. O sexteto da amostra brasileira refere-se ao Fe^{3+} da hematita (ou maghemita).

2.2.4 Caracterizações magnéticas

As propriedades magnéticas dos pirocloros $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ foram determinadas, majoritariamente, quando B é diamagnético (B = Ti, Zr e Sn) [95]. Na Figura 35 é mostrado o comportamento do inverso da susceptibilidade em função da temperatura para $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [15]. Segundo os autores, as correlações paramagnéticas encontradas (com base nos valores obtidos para θ_w) podem ser antiferromagnéticas (A = Gd e Er) e ferromagnéticas (A = Tb, Dy e Ho).

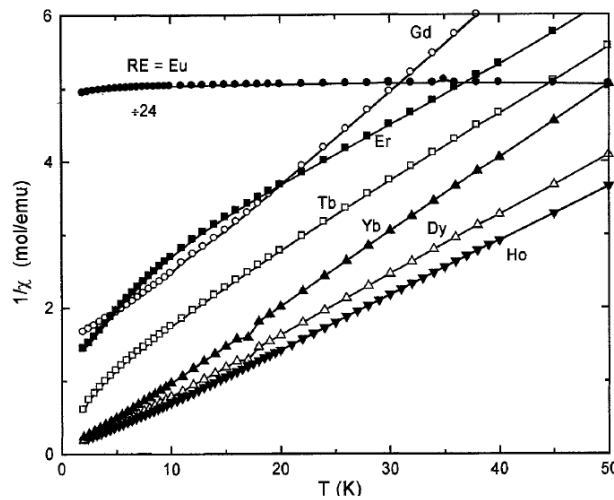


Figura 35: Inverso da susceptibilidade versus temperatura, para pirocloros $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [23].

Na Figura 36 é mostrado o inverso da magnetização - sob o campo de 1 T - para $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$, como medido por Yanagishima *et al.* [181]. Os parâmetros magnéticos são listados na Tabela 16. Verifica-se que as propriedades magnéticas variam de acordo com o terra rara presente no pirocloro. A susceptibilidade magnética segue bem a lei de Curie-Weiss entre 100 K e 300 K (exceto para A = Sm e Eu), onde os valores de θ_w indicam correlações antiferromagnéticas. Efetivamente, houve ordenamento antiferromagnético para Nd em 1.35 K. Ainda segundo os autores, deve-se notar que, embora Dy^{3+} e Ho^{3+} produzam correlações ferromagnéticas para $\text{A}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, ambos originaram correlações antiferromagnéticas no $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. Esta diferença sugere

uma mediação do Ir, determinante na interação com os momentos dos terras raras. As suscetibilidades medidas, para os compostos Sm e Eu, são pequenas e apenas fracamente dependente da temperatura. Para Y, T_C é 170 K, devido, possivelmente, a impurezas, dificultando a determinação da contribuição do Ir [181].

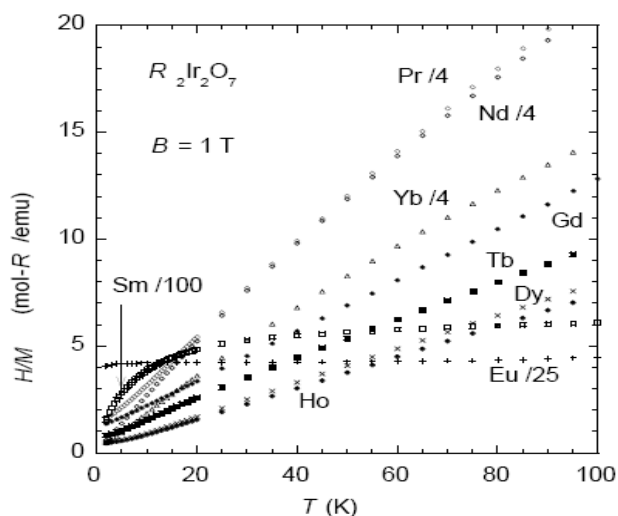


Tabela 16: Parâmetros magnéticos dos pirocloros $A_2Ir_2O_7$ [181].

A	θ_w (K)	μ_{eff}
Pr	3,0	- 10
Nd	3,2	- 19
Gd	8,18	- 7,8
Tb	9,62	- 14
Dy	10,1	- 3,5
Ho	10,3	- 0,83
Yb	3,55	- 9,3

Figura 36: Inverso da magnetização para a série $A_2Ir_2O_7$, no intervalo de baixas temperaturas [181].

Cite-se, ainda, a pesquisa sobre o $Mn_2Sb_2O_7$ [66], composto que possui estrutura hexagonal. Na Figura 38 é mostrado um gráfico do inverso da susceptibilidade em função da temperatura (com $B = 1$ T), no intervalo de 50 – 300 K.

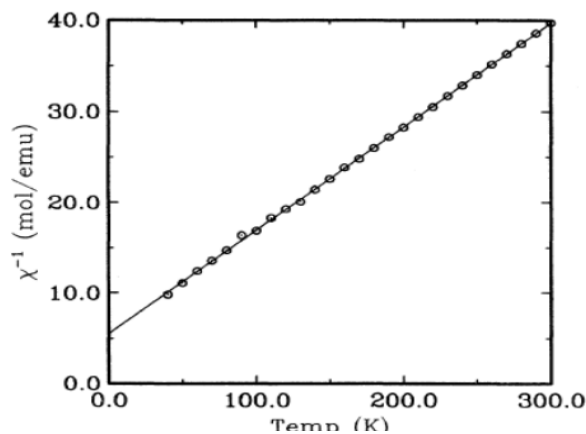


Figura 37: Inverso da susceptibilidade em função da temperatura $B = 1$ T, para $Mn_2Sb_2O_7$ [66].

O μ_{eff} é de $5.92 \mu_B$ e $\theta_w = -48.9 \text{ K}$, mostrando claramente correlações antiferromagnéticas. Abaixo de 50 K , os dados mostram desvio no comportamento de Curie-Weiss, indicando um ordenamento de curto alcance que, efetivamente, aparece somente em 13 K .

As propriedades magnéticas dos pirocloros são frequentemente estudadas, como se pode ver pelos vários artigos até então publicados [9, 26, 95]. Apesar de serem exemplos de materiais frustrados, a ordem ferromagnética também tem sido reportada para pirocloros ternários ($A_2B_2O_7$), onde $B = \text{V, Mn, Mo}$ [26, 95]. Alguns parâmetros, determinados nesta situação, magnéticos estão listados na Tabela 17 [95, 28, 182].

Tabela 17: Parâmetros magnéticos para alguns pirocloros $A_2B_2O_7$ [95].

Pirocloro	A	T (K)	θ_w (K)	μ_{eff}
$A_2V_2O_7$	Tm	71,4	10	
	Yb	73,2	11	
	Lu	72,5	83,3	1,92
$A_2Mn_2O_7$	Dy	40	33	14,4
	Ho	37	33	14,4
	Er	35	40	13,3
	Tm	30	56	10,4
	Yb	35	41	7,6
	Lu	23	70	4,9
	Y	20	50	5,4
	Nd	96	115	
	Sm	93	121	
$A_2Mo_2O_7$	Gd	83		
	Tb	7 (?)	17	21,8
	Dy		10	26,7
	Ho		5	27
	Er		- 12	22,7
	Tm		- 32	14,6
	Yb		- 35	4,1
	Y		- 61	1,06

Em mais um caso de ordem ferromagnética, foram realizadas medidas de susceptibilidade magnética entre 2 K e 80 K para o $A_2(\text{CrSb})O_7$ [114]. Os valores de θ_w obtidos são todos positivos (conforme mostra a Tabela 18).

Tabela 18: Parâmetros magnéticos para pirocloros $A_2(\text{CrSb})\text{O}_7$ [183].

A	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Y
θ_w (K)	7	8	12	4	12	15	16	10	10	6	10	5

Segundo os autores, o comportamento é ferromagnético (ordem de longo alcance) para Ho e Dy, mas, para os demais terras raras, existe apenas ordenamento de curto alcance. Para Ho e Dy o ferromagnetismo é observado abaixo de 10 K e 16 K, respectivamente. A magnetização de saturação equivale a $12 \mu_B$ /fórmula em 4 K para ambos os casos. Esses valores são incompatíveis com os valores dos momentos dos íons livres de Ho e Dy (que são ambos iguais a $10 \mu_B$). Por isso, concluíram que os momentos do Cr e Ho (ou Dy) estão orientados antiparalelamente acima da temperatura de ordenamento ferromagnética. Para Y, o resultado deve-se à existência de aglomerados de momentos de Cr, orientados antiparalelamente no sítio B.

Em um caso especialmente importante para o presente trabalho, cite-se que Knop *et al.* [34] observaram que não há ordenamento magnético do pirocloro $\text{Gd}_2\text{FeSbO}_7$ até 20 K e que para Y_2FeSbO_7 o ordenamento ocorre em 4.2K [183].

Kobayashi *et al.* [184] estudaram os pirocloros $A_2(\text{GaSb})\text{O}_7$ ($A = \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Sm}$ e Dy), obtendo a susceptibilidade magnética entre 2 K e 300 K, com campo aplicado 5 T (Figura 38). Os valores obtidos de θ_w são 14.3 K, 10.1 K e 4.1 K para $A = \text{Tb}, \text{Dy}$ e Yb , respectivamente. Para Sm, no entanto, os parâmetros magnéticos não foram obtidos.

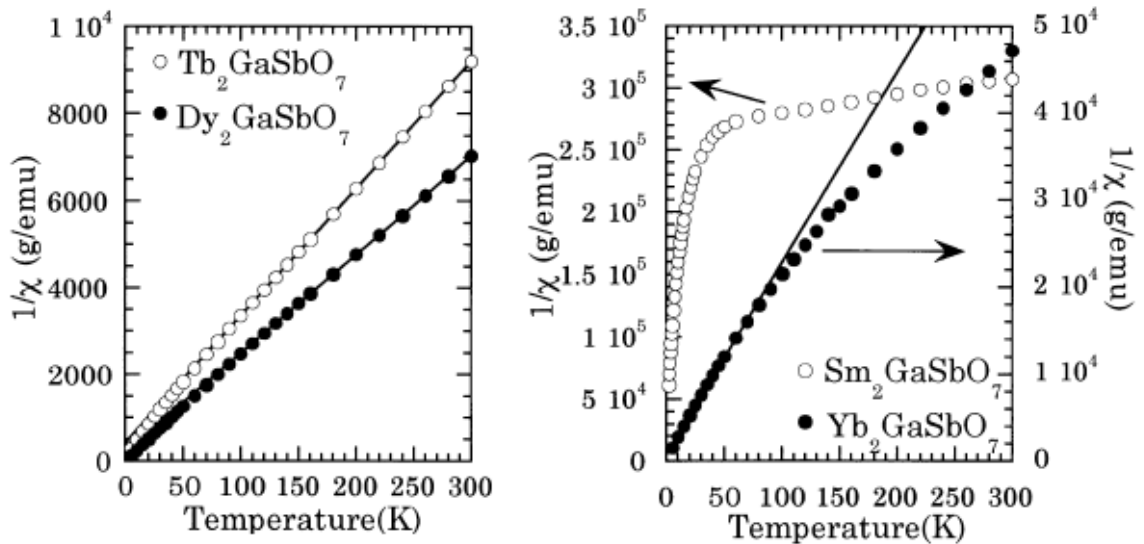


Figura 38: Inverso da susceptibilidade para $A_2(\text{GaSb})\text{O}_7$ ($A = \text{Yb}, \text{Tb}, \text{Sm}$ e Dy) (esferas) [(184)].

Em mais um caso de cátion A não magnético, a dependência do inverso da susceptibilidade com a temperatura para $\text{Bi}_2(\text{MnM})\text{O}_7$ ($M = \text{Nb}$ e Sb) [(29)] (Figura 39) foi medida revelou um comportamento de Curie-Weiss em altas temperaturas, onde os valores de θ_w são de 31 K (Nb) e 15 K (Sb). Em baixa temperatura, as amostras exibem desvio neste comportamento, sugerindo correlações antiferromagnéticas.

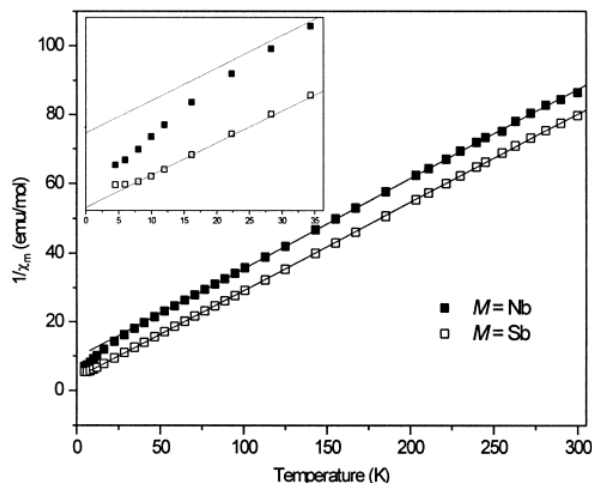


Figura 39: Inverso da susceptibilidade vs. Temperatura para $\text{Bi}_2(\text{MnM})\text{O}_7$ ($M = \text{Nb}$ e Sb). As linhas sólidas são os ajustes do comportamento Curie-Weiss [29].

A magnetização em função do campo aplicado para os compostos $\text{A}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$, estudados por Matsuda *et al.* [32, 36, 156], são apresentadas na Figura 40. Observou-se um comportamento linear para todas as amostras. Na comparação do comportamento magnético, no entanto, nenhuma influência evidente a partir do elemento A pode ser identificado.

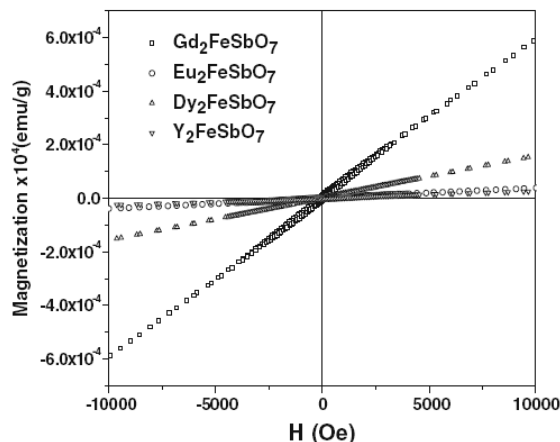


Figura 40: Curvas de magnetização em função do campo aplicado para $\text{A}_2(\text{FeSb})\text{O}_7$ [156].

Analisando a relação entre o inverso da susceptibilidade e a temperatura para $A_2(FeTa)O_7$ e $A_2Ti_2O_7$ (Figura 41), observou-se que a posição das curvas na ordenada depende do momento magnético do terra rara. Os valores negativos determinados para θ_w pela lei de Curie-Weiss (Tabela 19) indicam correlações antiferromagnéticas para estes compostos. No entanto, até a mais baixa temperatura de medida, não se verifica nenhuma transição de fase magnética.

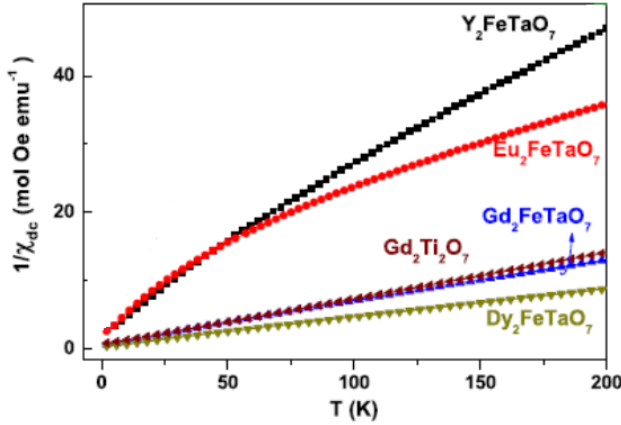


Figura 41: Susceptibilidade magnética dc inversa medida com $H = 1$ T para $A_2(FeTa)O_7$ e $Gd_2Ti_2O_7$ [36].

Tabela 19: Parâmetros magnéticos para os pirocloros estudados por Matsuda et al. [36].

Pirocloro	C (emuK/mol)	θ_w (K)	μ_{eff} (μ_B)
Eu_2FeTaO_7	9,2	-134	8,6
Y_2FeTaO_7	5,9	-81	6,8
Gd_2FeTaO_7	16,9	-21	11,6
$Gd_2Ti_2O_7$	14,6	-6,5	10,8
Dy_2FeTaO_7	24,0	-13	13,8

Amostras de $Bi_2Pt_{1,5}Fe_{0,5}O_7$, Bi_2NbFeO_7 , $Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}O_7$ [35] foram também caracterizadas através do inverso da susceptibilidade magnética em função da temperatura, com campo de 5 T (Figura 42). Os valores de θ_w , C e o μ_{eff} obtidos considerando os pontos acima da de 100 K (Tabela 20) são uma boa evidência das correlações antiferromagnéticas existentes. Os valores de μ_{eff} estão, em geral, em concordância com μ_{Fe} teórico do estado 3+ ($5,92 \mu_B$).

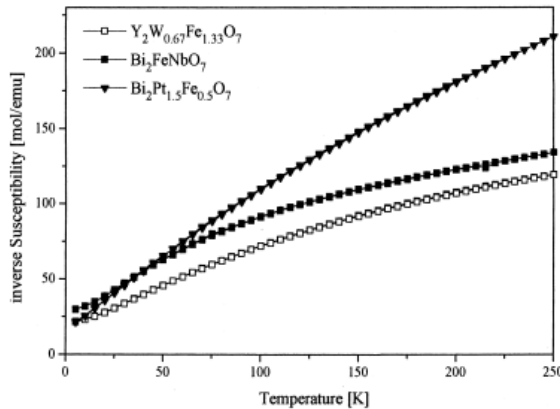


Figura 42: Inverso da susceptibilidade versus a temperatura, para os pirocloros em 5 T [35].

Tabela 20: Temperatura e constante de Curie-Weiss, e μ_{Fe} dos pirocloros estudados [35].

Compostos	θ_w (K)	C (emu.k mol ⁻¹)	μ_{exp} (μ_B)
$Bi_2Pt_{1,5}Fe_{0,5}O_7$	-72	1,51	3,48
Bi_2NbFeO_7	-254	3,22	5,81
$Y_2W_{0,67}Fe_{1,33}O_7$	-339	4,39	5,93

O inverso da susceptibilidade em função da temperatura para os pirocloros $(\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x)\text{Ru}_2\text{O}_7$, ($x = 0,1$ e $\text{A} = \text{Fe}, \text{Mn}$), como obtido por Haas *et al.* [146], é apresentado na Figura 43. As constantes magnéticas estão listadas na Tabela 21. Em ambos os casos, há obediência à lei Curie-Weiss até 5 K. Os momentos magnéticos encontrados foram de $4,9 \mu_B/x$ para Fe e de $5,1 \mu_B/x$ para Mn. Estes valores estão de acordo com valor teórico ($4,89 \mu_B$). Os valores de θ_w estão perto de zero, indicando que a interação entre os centros magnéticos é desprezível.

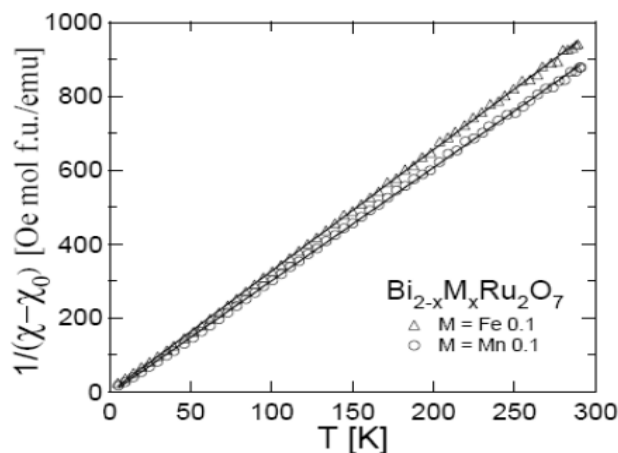


Figura 43: Inverso da susceptibilidade (pontos) e ajuste pela lei Curie-Weiss (linhas sólidas) vs. a temperatura para pirocloros $(\text{Bi}_{2-x}\text{A}_x)\text{Ru}_2\text{O}_7$ [29].

Tabela 21: Cálculo do constante magnética da relação à lei de Curie-Weiss [29].

Dopante ($x = 0,1$)	χ_0 (emu/Oe mol f.u.)	θ_w (K)	μ/μ_B (por x)
Fe	$3,3 \times 10^{-4}$	0,1(3)	4,937
Mn	$1,6 \times 10^{-4}$	1,5(4)	5,112

2.2.5 Calor específico

Entre os artigos encontrados na literatura que reportam medidas de calor específico em pirocloros [29, 147, 185 - 189], os estudos mais abrangentes são destacados a seguir.

A Figura 44 mostra o calor específico em função da temperatura, como medido por Tairi *et al.* [30], para $\text{A}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}$ e Lu), entre 1.8 K – 300 K. Segundo os autores, não é observada nenhuma anomalia acentuada nas curvas desses compostos, o que indica que o ordenamento, se existir, é de curto alcance. Estes resultados (ao menos para $\text{A} = \text{Eu}, \text{Lu}$) são semelhantes àqueles reportados anteriormente por Raju *et al.* [190] para os pirocloros $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Y}, \text{Gd}$ e Sm), como mostrado na Figura 45. De acordo com os autores, não ocorreu ordem

de longo alcance, o comportamento magnético observado deve-se a ordenações aleatórias dos íons Mo sobre os íons das terras-raras.

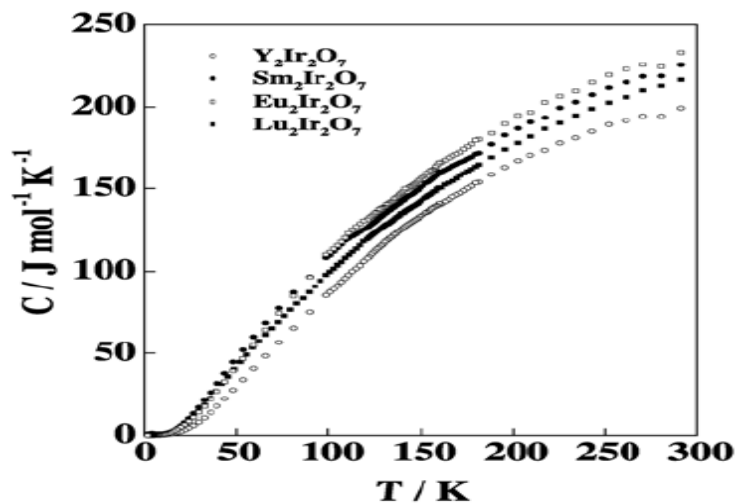


Figura 44: Calor específico vs. temperatura, para o $A_2Ir_2O_7$ [30].

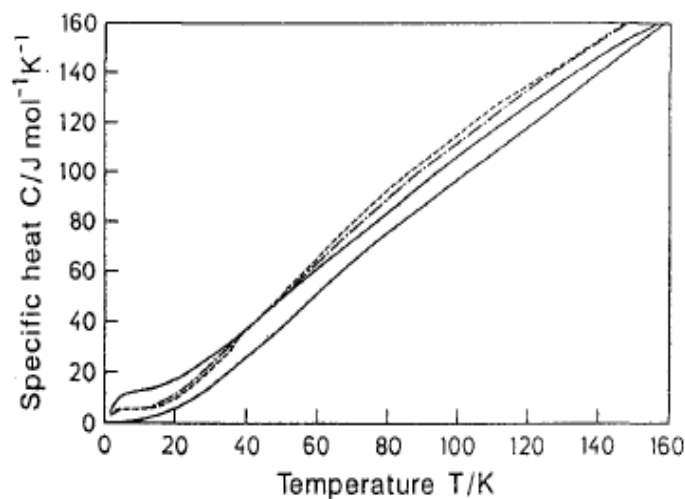


Figura 45: Calor específico vs. Temperatura, para os pirocloros $A_2Mo_2O_7$ [190], onde $A = Y$ (—curva abaixo), Gd (—curva acima), Sm (----), Ho (-.-.-)

Interpretação diferente, ou seja, de que não há transição magnética para os pirocloros ternários $A_2Zr_2O_7$, foi proposta por Kopan *et al.* [191], apesar de curvas de C_p (Figura 46).

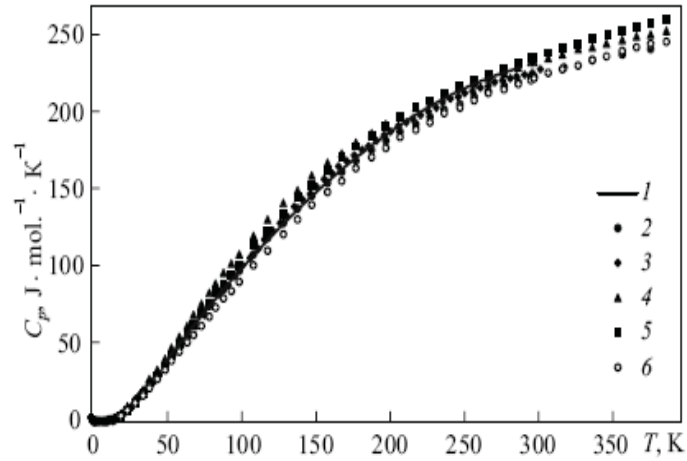


Figura 46: Calor específico para os pirocloros: 1) $\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 2) $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 3) $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 4) $\text{NdLaZr}_2\text{O}_7$, 5) $\text{Eu}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, 6) $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [191].

Resultados de outra pesquisa, desenvolvida por Ito *et al.* [192] para os pirocloros da série $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, são mostrados na Figura 47a. Segundo os autores, a descontinuidade nos dados de calor específico, mais acentuada para $\text{Y}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, é atribuída à transição do tipo vidro de spin. Para os demais substitucionais de A isto é observado, onde os valores da temperatura de transição são maiores para os íons maiores. Na Figura 47b, os autores observaram, claramente, que o pico em alta temperatura refere-se ao ordenamento magnético de longo alcance do Ru e a curva em baixa de deve-se as interações dos terras raras, neste caso Gd.

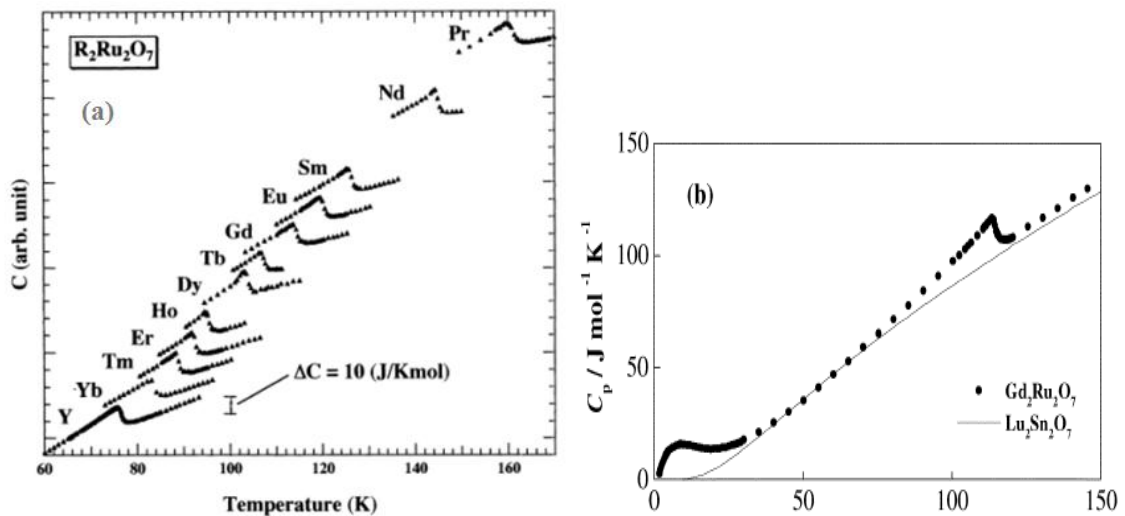


Figura 47: Calor específico em função da temperatura, (a) para $\text{A}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, obtidos próximos à temperatura de transição (os deslocamentos dos eixos verticais são escolhidos para alinhar os dados quase linearmente), (b) para $\text{Gd}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [192].

2.2.6 Difração de nêutrons

Existem na literatura várias pesquisas que utilizaram a análise de difração de nêutrons na caracterização de pirocloros [29, 66, 193]. Algumas serão destacadas a seguir.

Medindo o pirocloro $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ (Figura 48) no intervalo de 4,5 K – 600 K, Han *et al.* [194] não observam picos adicionais, que pudessem ser tanto a uma segunda fase estrutural, como uma célula unitária magnética.

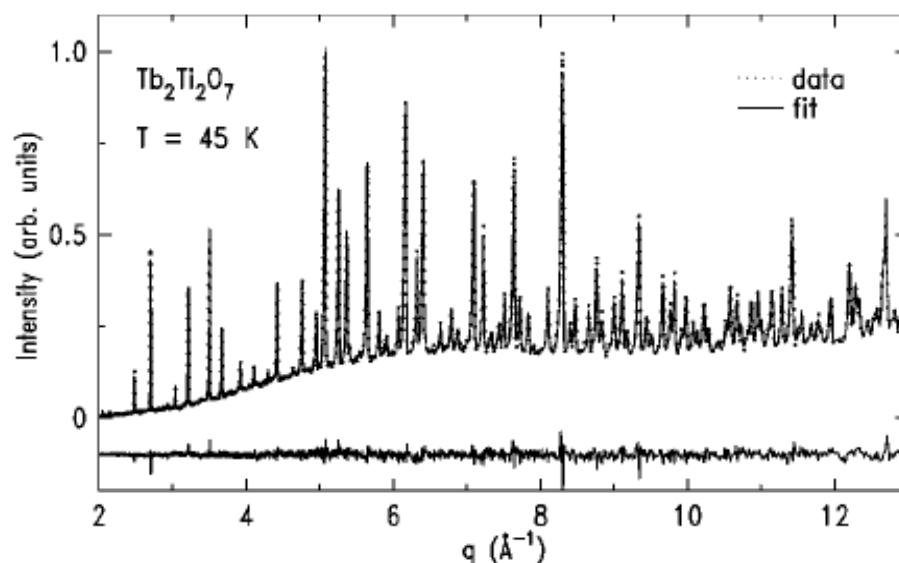


Figura 48: Difração de nêutron medida para $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ em 45 K. A curva sólida é refinamento Rietveld feito considerando uma estrutura cúbica [194].

Investigações realizadas por Mirebeau *et al.* [195] sobre a estrutura do pirocloro $\text{Tb}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, indicam que a ordem magnética instala-se em duas etapas: primeiramente, com uma transição mais suave até 1,31 K, seguida de uma transformação mais abrupta, em 0,87 K. A estrutura magnética final observada é semelhante ao vidro de spin (Figura 49).

Raju *et al.* [196] aplicaram a difração de nêutrons para o pirocloro $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, em várias temperaturas, como mostrado na Figura 50. Os difratogramas mostram picos magnéticos de Bragg fortemente reforçados com a dependência de temperatura. Segundo os autores, isto sugere que há o ordenamento ferromagnético abaixo de 36 K.

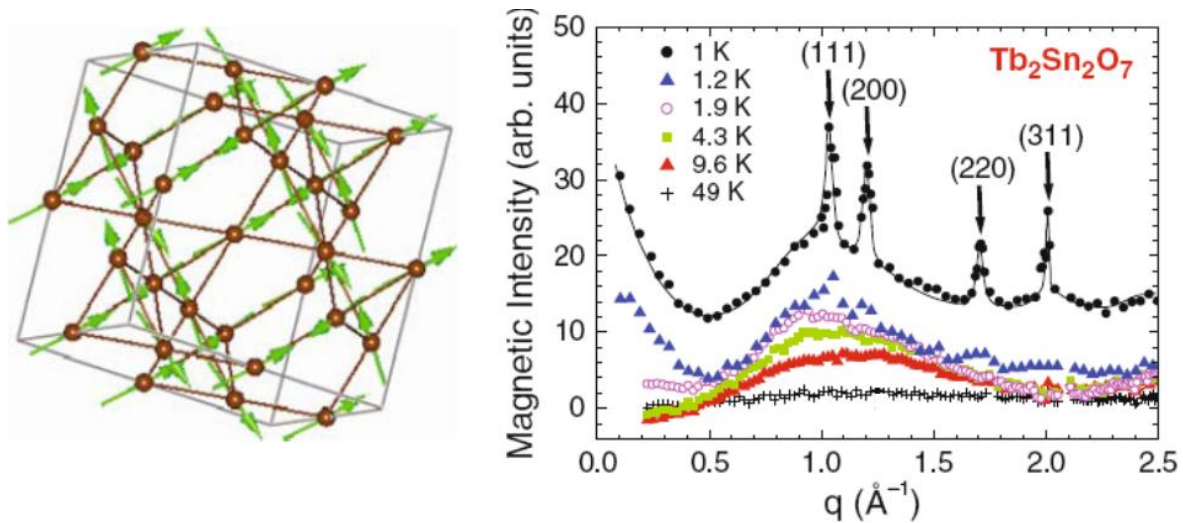


Figura 49: (esquerda) Estrutura magnética com os spins ordenados a 1 K na rede. (direita) Intensidade magnética versus vetor de espalhamento q . O espectro à 100 K foi subtraído [195].

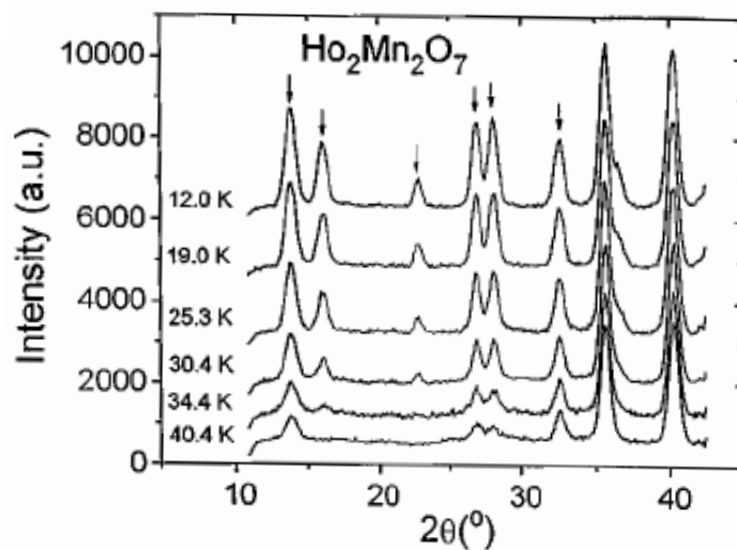


Figura 50: Difração de nêutrons medida em várias temperaturas para $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [196].

Na Figura 51 são mostrados os difratogramas de nêutrons em varias temperaturas para o pirocloro $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ descrito por Taira [197]. Segundo os autores, acima de 95 K, os refinamentos Rietveld com o grupo espacial $Fd-3m$ foram satisfatórios, bem como aqueles para os dados da temperatura ambiente. No entanto, para que os dados abaixo de 95 K, as intensidades de algumas reflexões de Bragg, em especial os reflexões 111 e 220, revelaram-se muito grande. As reflexões de Bragg adicionais que foram observadas são de origem magnética e são consideradas como um estado ordenado de longo alcance.

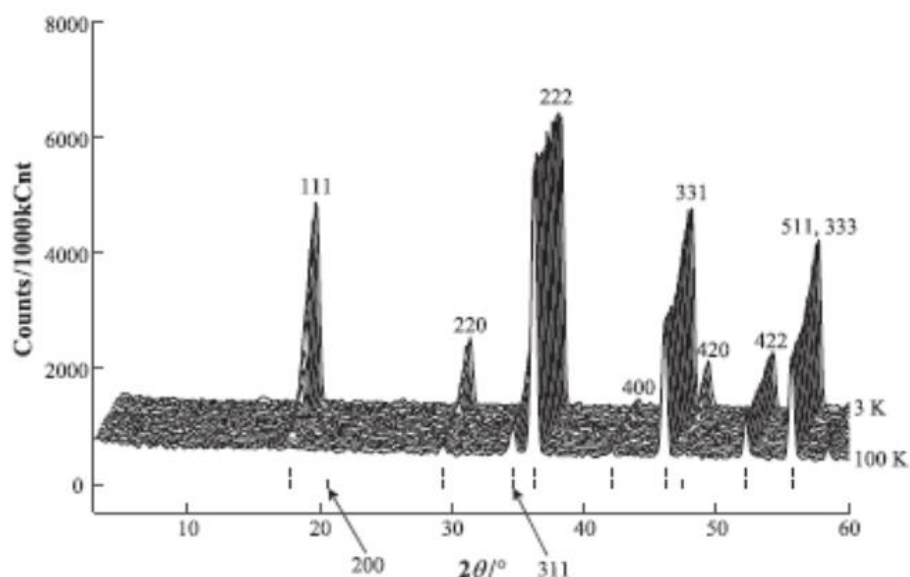


Figura 51: Difração de nêutron medida em várias temperaturas para $\text{Er}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [197].

Ismunandar *et. al.* [198] estudaram o pirocloro Y_2MnSbO_7 através do refinamento Rietveld da difração de nêutrons e raios X (Figura 52a e 52b), respectivamente. Segundo os autores, em ambos os casos a estrutura observada é cúbica.

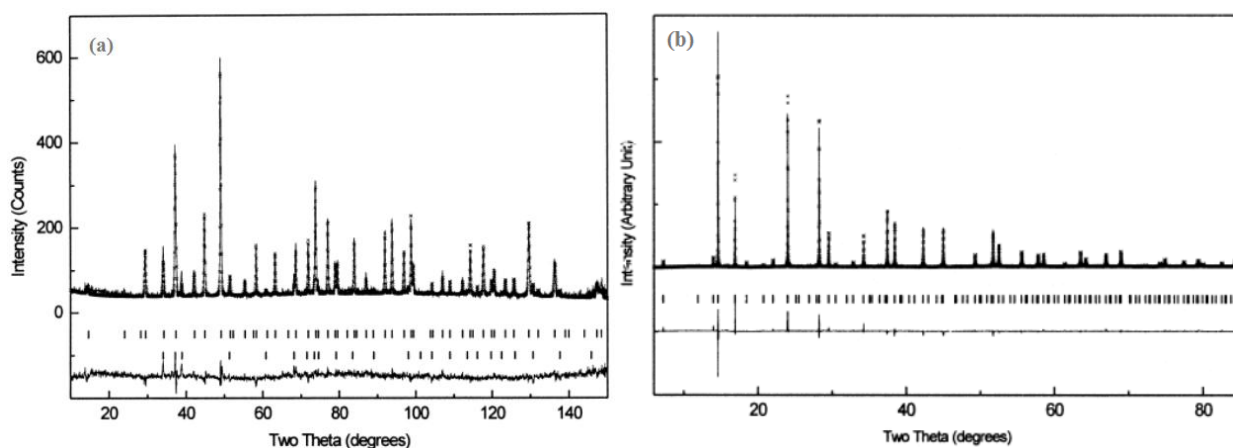


Figura 52: (a) Difratoograma de nêutrons observado para o Y_2MnSbO_7 . (b) Difratoograma de raios X para a mesma amostra [198].

Resultados mais específicos foram reportados para os pirocloros $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ [(199)], $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ [200, 201], $\text{Tl}_2\text{Mn}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_7$ [202], $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ [203], $\text{Ho}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ [204], $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ [205], $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ [206], $\text{Bi}_{1.89}\text{GaSbO}_{6.84}$ [207], mas não serão discutidos aqui em detalhes.

3. DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

Neste capítulo apresentaremos brevemente os métodos de síntese dos pirocloros estudados e as principais especificações das técnicas empregadas na caracterização das amostras obtidas.

3.1. Preparação das Amostras

A preparação das amostras foi realizada no laboratório do Grupo de Materiais Especiais da Universidade Estadual de Maringá. Os precursores utilizados foram óxidos do tipo A_2O_3 (pureza de 99,9%), com exceção de $A = Pr$ e Tb , onde foram usados os óxidos Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . Os óxidos precursores foram, inicialmente, misturados manualmente, em quantidades de 0,5 gramas e, a seguir, submetidos à moagem de alta energia.

A moagem do material foi realizada em um moinho de bolas do tipo planetário (modelo Pulverisette 6 – Fritsch), com rotação de 300 rpm, em intervalos programados de 10 minutos a cada hora de moagem. O vaso de moagem e as esferas são de alumina e a razão (*massa das esferas*) / (*massa da amostra*) foi de 30/1. Estes procedimentos foram mantidos constantes em todas as moagens realizadas. O tempo de moagem dependeu do composto a ser sintetizado, atingindo até 15 horas de tratamento. Na sequência, as amostras foram tratadas termicamente em atmosfera livre, em um forno resistivo, com diferentes temperaturas e tempos. Para estes tratamentos térmicos, foi utilizado um forno tubular (marca Elite, modelo TSH16/50/180 - 2416). As temperaturas variaram de 800 °C a 1600 °C e os tempos de tratamento foram de até 12 horas. Desta forma, foram preparadas amostras com composição nominal $A_2(BFe)O_7$ (onde A é um terra rara ou bismuto e $B = Ta$ ou Sb).

Na exploração do processo de síntese, testando diferentes tempos e temperaturas de tratamento térmico, verificou-se que algumas amostras contendo tântalo cristalizaram – inesperadamente - com simetria cúbica ($Fd-3m$). Isto aconteceu para a faixa de temperaturas 1200 °C – 1600 °C e para tempos de até 18 horas.

Na Tabela 22 são relacionados os pirocloros efetivamente sintetizados.

Tabela 22: Pirocloros pseudoternários $A_2(BFe)O_7$ sintetizados.

A	B = Sb	B = Ta	
	Cúbicos	Romboédricos	Cúbicos
La	--	--	--
Ce	--	--	--
Pr	✓	✓	✓
Nd	✓	✓	✓
Sm	✓	✓	✓
Eu	✓	✓	✓
Gd	✓	✓	--
Tb	✓	✓	✓
Dy	✓	✓	✓
Y	✓	✓	--
Ho	✓	✓	✓
Er	✓	✓	✓
Tm	✓	✓	✓
Yb	✓	✓	--
Lu	✓	✓	✓
Bi	✓	--	✓

Como se verifica pela tabela acima foram repetidas algumas amostras já anteriormente sintetizadas pelo Grupo. Isto foi feito com o objetivo de testar a reprodutibilidade destes compostos.

3.2 Caracterização das Amostras

As amostras preparadas foram caracterizadas pelas técnicas de (i) difração de raios X, (ii) espectroscopia Mössbauer, (iii) magnetometria, (iv) calorimetria e (v) difração de nêutrons. A difração de nêutrons, no entanto, só foi aplicada para algumas amostras da série $A_2(SbFe)O_7$.

Estas análises foram conduzidas nos laboratórios do Grupo de Materiais Especiais do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá (i / ii) e nos laboratórios da *Université Joseph Fourier* do *Institut Néel*, do *Centre National de Recherche Scientifique* (CNRS), Grenoble – França (iii / iv / v).

Difração de Raios X

As medidas de difração de raios X foram conduzidas em um difratômetro convencional (Shimadzu), operado na geometria $\theta - 2\theta$. A radiação utilizada foi a K_α do cobre ($\lambda_1 = 1,540598$ e $\lambda_2 = 1,544426$), com passo de $0,02^\circ$, a cada 0,6 segundos, entre $20 - 80^\circ$. Os difratogramas obtidos neste trabalho foram, todos, refinados pelo método de Rietveld, aplicando-se o programa Fullprof [208]. Para o refinamento, foram considerados os grupos de simetria $Fd-3m$ (cúbico) e $R-3$ (romboédrico), em consistência com as análises cristalográficas prévias [32].

Espectroscopia Mössbauer

Para estas medidas, utilizou-se um espectrômetro convencional, operando na geometria de transmissão, com fonte radioativa de ^{57}Co (em matriz de Rh, cuja atividade nominal inicial era de 50 mCi). A fonte foi movimentada por um transdutor de velocidade (modelo MA-250), no modo de aceleração constante (onda de velocidade triangular). As amostras foram medidas em temperatura ambiente e, em alguns casos, também em baixas temperaturas. Para tal, utilizou-se um criostato a fluxo de hélio e, outro, de ciclo fechado. O programa de computador, utilizado para a análise dos dados, foi o aplicativo NORMOS [209], rodando em ambiente DOS.

Quanto aos espectros Mössbauer, estes foram ajustados considerando-se o menor número possível de subespectros, compatível com o número esperado de sítios cristalográficos. Os parâmetros ajustados foram o deslocamento isomérico, a interação magnética e a interação quadrupolar (designados neste trabalho por IS, B_{hf} e QS, respectivamente).

Magnetização

Para estas medidas, conduzidas majoritariamente entre 2 K e 300 K, foi usado um magnetômetro de extração (BS2), do laboratório do *Instituto Néel (CNRS)*, mostrado na Figura 53. A medida é baseada na detecção do fluxo magnético determinado pelo movimento súbito e perpendicular da amostra, em relação à superfície das duas bobinas de medição. As bobinas estão enroladas em série e em oposição, para que se cancelem as contribuições externas, obtendo-se,

assim, a detecção em uma única direção. As bobinas deste equipamento podem produzir campos magnéticos de até 10 T e o porta-amostra usado é de plástico ($0,5 \text{ cm}^3$).

Foram aplicadas dois tipos de medidas de magnetização:

(I) com campo constante e temperatura variável, i.e., Magnetização vs. Temperatura ou $M(T)$.

(II) com campo variável e temperatura constante, i.e., Magnetização vs. Campo Aplicado ou $M(H)$.

Nos casos das medidas $M(T)$ todas as amostras foram medidas entre 2 K e 300 K, em campos de 0,1 T, 0,5 T e 5 T. As curvas $M(H)$ foram tomadas em 2 K, 10 K, 25 K e 50 K.



Figura 53: Magnetômetro de extração (BS2) do laboratório do Instituto Néel (CNRS).

Calor Específico

As medidas de calor específico foram obtidas com um PPMS (*Physical Properties Measurement System*), equipamento comercial da *Quantum Design*, do laboratório do *Instituto Néel (CNRS)*. O equipamento permite medidas de 0,4 K a 400 K e emprega métodos da relaxação térmica (que é a resposta térmica do material, posteriormente a uma modificação de temperatura gerada por um pulso de potência).

A Figura 54 mostra o equipamento utilizado e como a amostra (normalmente, contendo aproximadamente 10 mg de amostra) é posicionada durante o processo de medida. O controle da temperatura e de campo magnético é feito pelo *software* do magnetômetro. As medidas foram realizadas entre 2 K e 300 K.



Figura 54: Porta-amostra e equipamento utilizado nas medidas de calor específico.

Difração de Nêutrons

As medidas foram realizadas na linha de difração D1B do Institut Laue Langevin (ILL) – Grenoble/Fr, no intervalo de temperatura 1,4 K – 200 K. O comprimento de onda do feixe incidente foi de 2,52 Å.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, serão apresentados os resultados experimentais referentes às técnicas de caracterização aqui utilizadas, isto é, difração de raios X, espectroscopia Mössbauer, magnetização, calor específico e difração de nêutrons. Para cada uma destas técnicas, os resultados serão dispostos na seguinte sequência:

SISTEMA $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$,

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R),

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

4.2 Difração de Raios X

SISTEMA $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$

Na Figura 55 são apresentados, juntos, todos os difratogramas da série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. Em primeiro lugar, por comparação com pirocloros ternários [26], verifica-se que a adição do ferro não altera a estrutura original dos pirocloros cúbicos. Além disso, estes difratogramas revelam que a estrutura da fase pirocloro se mantém inalterada, quanto à simetria, quando há a substituição dos terras raras em A. Comportamento semelhante já foi reportado na literatura para outros pirocloros, ternários e pseudoternários [95].

Uma inspeção mais detalhada revela que, em alguns casos (particularmente, nos difratogramas com altas contagens, acima de 40.000), é possível observar a presença de uma segunda fase. Geralmente, a fase residual apresenta o pico mais intenso em torno de 32° e pode ser atribuída à estrutura da perovskita (como por exemplo, AFeO_3). No caso das amostras $\text{Tm}_2\text{SbFeO}_7$ e $\text{Lu}_2\text{SbFeO}_7$, isso aconteceu mais significativamente. No entanto, o maior percentual observado de segunda fase é, ainda, muito pequeno para afetar as análises realizadas nas demais técnicas de caracterização.

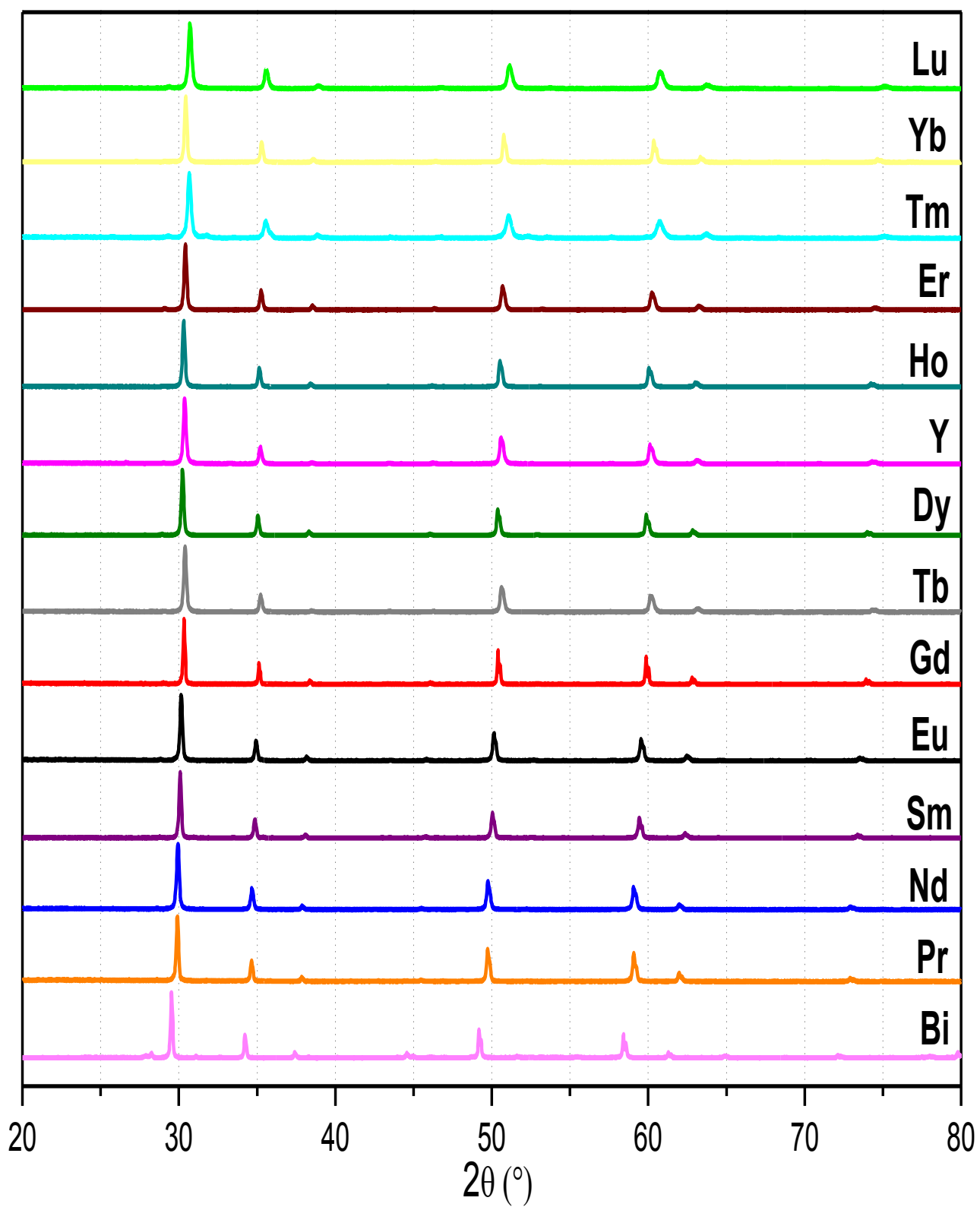


Figura 55: Difrátogramas de raios X para os pirocloros $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

Na Figura 56 são mostrados os difratogramas refinados para algumas amostras, como exemplos desta série (os demais refinamentos são mostrados no apêndice B). Os refinamentos foram feitos considerando-se que as amostras possuem, unicamente, uma só fase, com estrutura cúbica, do grupo espacial $Fd-3m$.

Os parâmetros de rede obtidos para todos os pirocloros desta série são listados na Tabela 23, juntamente com outros valores relevantes. Os valores que refletem a qualidade dos refinamentos (i.e., χ^2 e R_{wp}) são satisfatórios para a maioria dos difratogramas, com exceção da amostra com Bi, que apresentou um χ^2 mais elevado do que o esperado.

Aponte-se que a diferença entre os parâmetros de rede aqui obtidos e os determinados por Matsuda *et al.* [(32), (36)] para Eu, Gd, Dy e Y, foram de no máximo 0,07 % para a (Tabela 6).

Ainda na Tabela 23, nota-se diretamente uma dependência do parâmetro de rede com o raio iônico do terra rara correspondente. Isso é mais claramente observado na Figura 57, que correlaciona o parâmetro de rede, a , com o raio iônico de A.

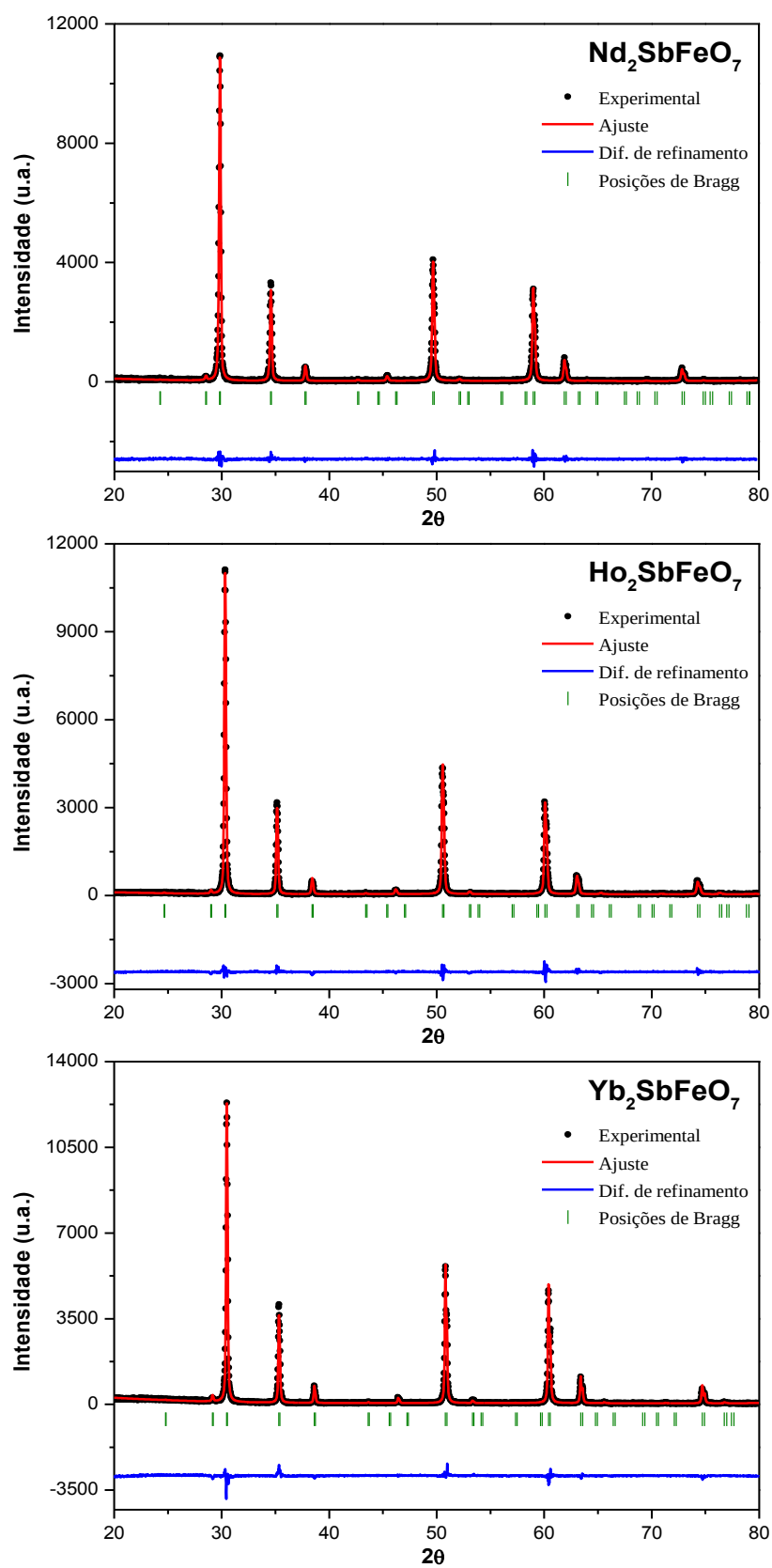


Figura 56: Difratomogramas refinados para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ ($A = \text{Nd}, \text{Ho}$ e Yb).

Tabela 23: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

A	a (Å)	48f _(O) -x	χ^2	R _{wp} (%)
Bi	10,4635	0,4073	11,2	34,9
Pr	10,3793	0,4236	6,70	26,7
Nd	10,3796	0,4199	4,10	19,9
Sm	10,3329	0,4175	4,17	21,4
Eu	10,3112	0,4154	6,04	22,8
Gd	10,2896	0,4183	4,47	25,1
Tb	10,2557	0,4163	3,56	19,5
Dy	10,2360	0,4161	2,99	17,1
Y	10,2128	0,4145	1,69	16,6
Ho	10,2070	0,4113	2,61	16,1
Er	10,1859	0,4170	1,50	13,2
Tm	10,1380	0,4053	6,07	21,0
Yb	10,1562	0,4158	3,82	17,9
Lu	10,1112	0,4065	3,99	18,3

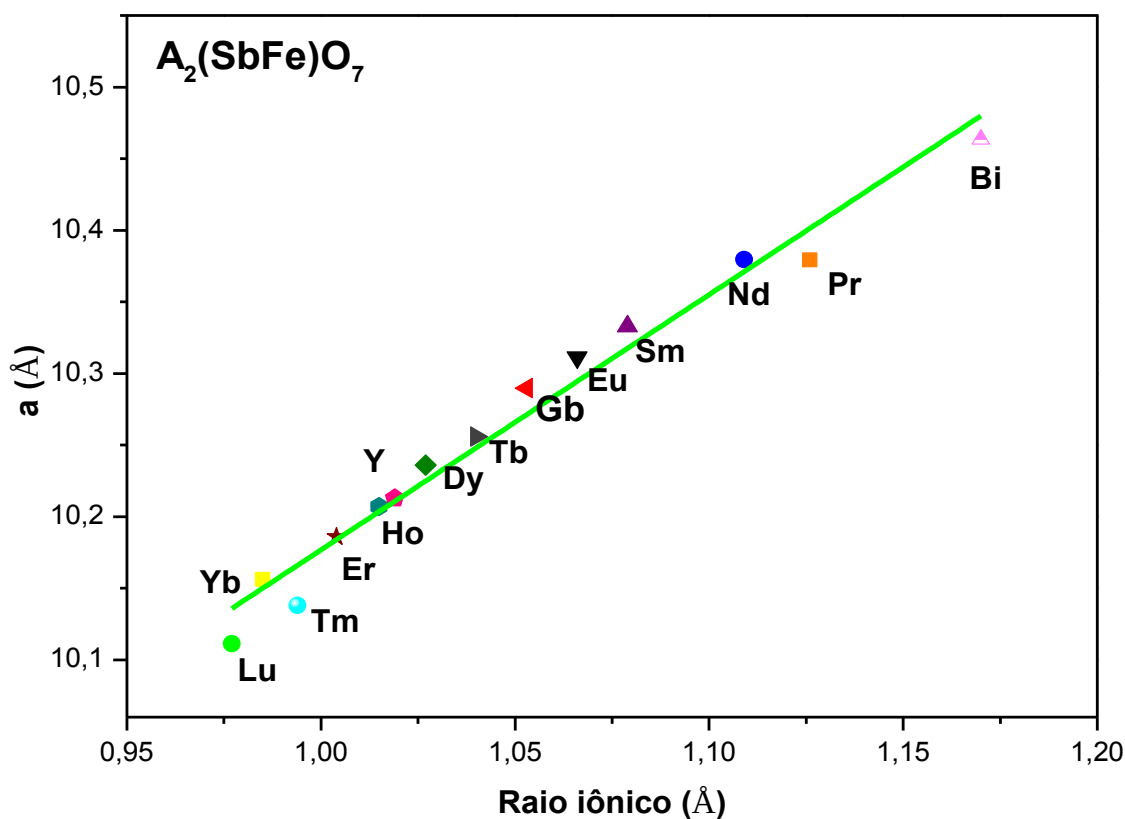


Figura 57: Parâmetro de rede a vs. raio iônico de A da série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. A reta contínua foi obtida por regressão linear.

Observa-se que a linearidade obtida no gráfico acima reproduz o comportamento descrito na literatura [25, 34, 150, 151] para outros pirocloros cúbicos. Assim, a diminuição de a com o número atômico, Z , do terra rara é atribuída à contração lantanídea.

Na Figura 58a é representada a estrutura cristalina cúbica para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ (com $A = \text{Ho}$). No desenho é possível identificar o sítio octaédrico 16d (do terra rara) – em azul – e o sítio tetraédrico 16c (do SbFe) – em verde, onde os cátions ficam rodeados por oxigênios. As redes tetraédricas formadas pelos cátions A (Ho) e B (SbFe) são mostradas na Figura 58b.

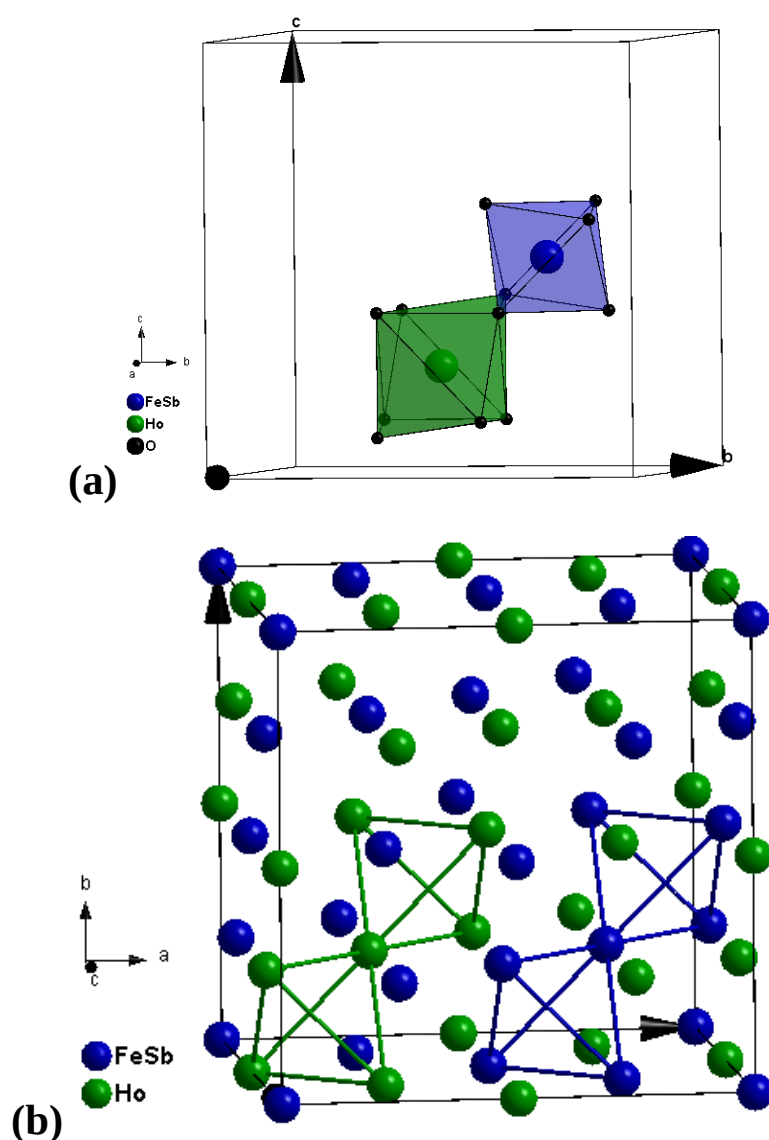


Figura 58: Estrutura cúbica para $\text{Ho}_2\text{SbFeO}_7$. (a) Sítios cristalográficos: octaédrico 16d (Ho) - em azul - e o 16c (SbFe) - em verde - e (b) redes tetraédricas formadas pelos cátions A (Ho) e B (SbFe) (obtido pelo programa Diamond).

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R)

Todos os difratogramas referentes à série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) são apresentados na Figura 59. Por simples inspeção, constata-se que estes padrões são diferentes daqueles da Figura 55. Os perfis difratométricos obtidos referem-se a uma estrutura do tipo romboédrica, do grupo espacial $R-3$, como já obtido por Matsuda *et al.* [36] para $A = \text{Eu}$, Gd , Dy e Y . Pelos difratogramas, observa-se que a maioria destes pirocloros são monofásicos, porém alguns deles apresentam pequenas quantidades de uma fase secundária (percentuais menores que 3%), provavelmente a perovskita. Como apontado na revisão bibliográfica, esta estrutura (i. e., romboédrica) já foi encontrada para alguns pirocloros pseudoternários do tipo $A_2(\text{B}_{4/3}\text{B}'_{2/3})\text{O}_7$ [158, 210], mas é a primeira vez que são sintetizados compostos $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ com $A = \text{Pr}$, Nd , Sm , Tb , Ho , Er , Tm , Yb e Lu .

Na Figura 60 são mostrados alguns exemplos de difratogramas refinados – considerando unicamente a simetria $R-3$ - para esta série (os demais refinamentos se encontram no apêndice B). Os dados obtidos no refinamento são listados na Tabela 24. Os valores que refletem a qualidade dos refinamentos (i.e., χ^2 e R_{wp}) são satisfatórios para a maioria dos difratogramas, com exceção das amostras com Tb e Gd , que apresentaram χ^2 mais elevado.

A diferença entre os parâmetros de rede aqui obtidos e os determinados anteriormente por Matsuda *et al.* [32, 36] (Tabela 9) para Eu , Gd , Dy e Y , foram em média de 0,38 % para a e de 0,52 % para c .

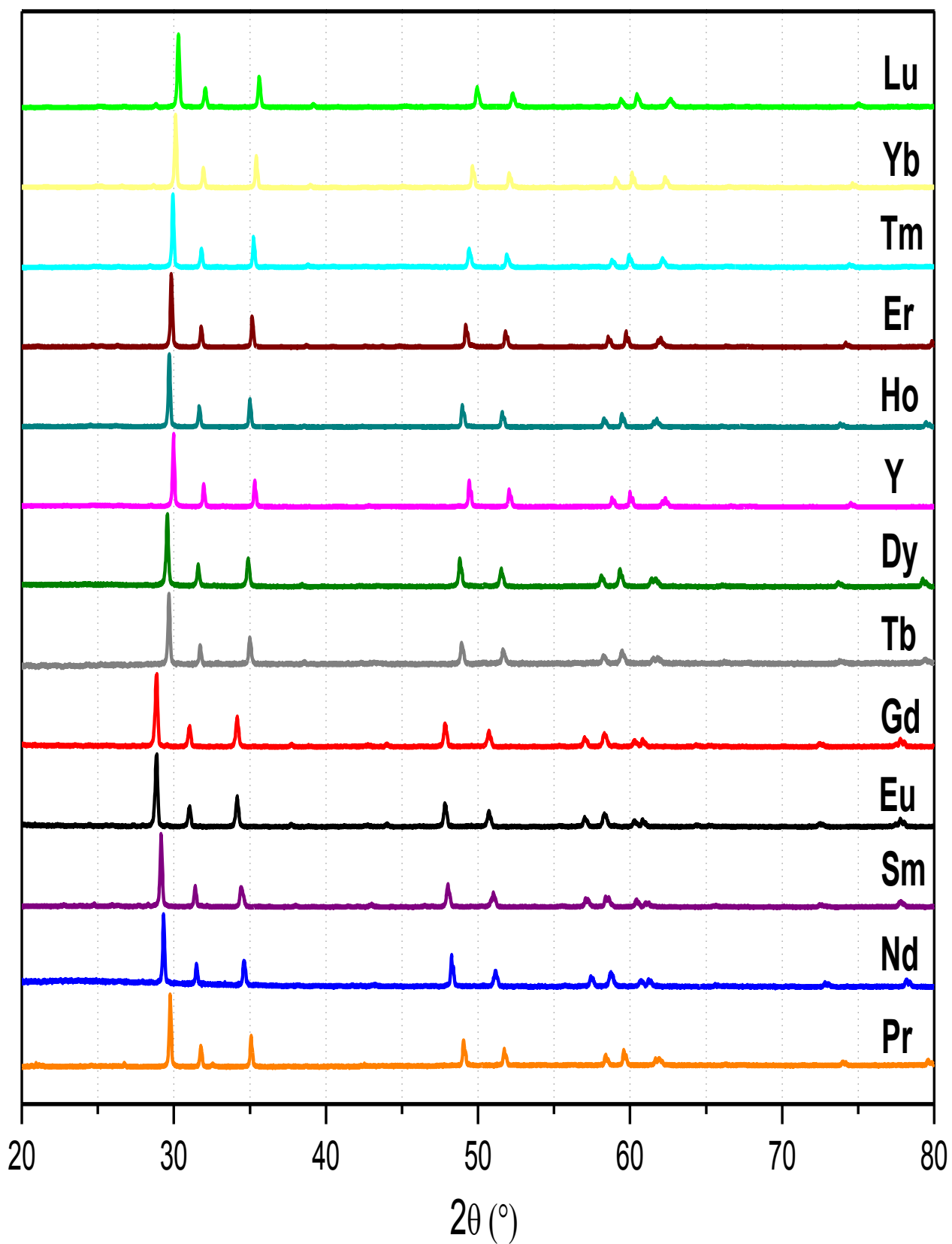


Figura 59: Difractogramas dos pirocloros romboédricos $A_2(TaFe)O_7$.

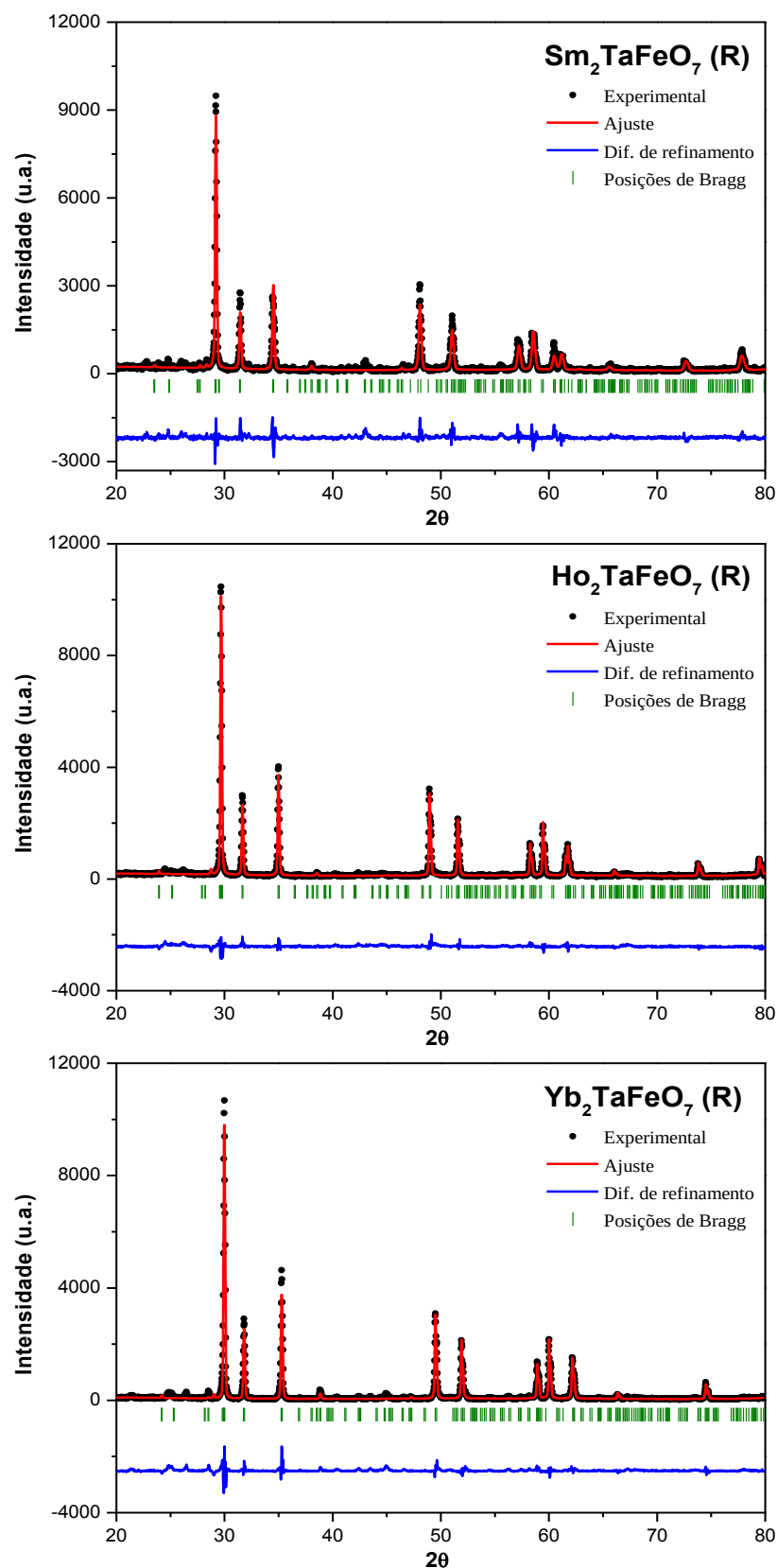


Figura 60: Difractogramas refinados para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ ($A = \text{Ho}, \text{Sm}$ e Yb), cristalizados com estrutura romboédrica.

Tabela 24: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ romboédricos.

A	a (Å)	c (Å)	χ^2	R_{wp} (%)
Pr	7,4298	16,9194	4,2	25,1
Nd	7,5365	17,0539	14,3	44,4
Sm	7,5739	17,0852	11,9	35,0
Eu	7,5363	17,0506	14,3	35,7
Gd	7,5033	17,0039	34,4	54,5
Tb	7,4407	16,9200	35,1	60,8
Dy	7,4406	16,9242	12,2	33,6
Y	7,3795	16,8316	7,7	32,2
Ho	7,4392	16,9621	6,3	26,4
Er	7,4072	16,9028	7,1	28,5
Tm	7,3753	16,8873	4,7	26,2
Yb	7,3631	16,8916	9,7	30,9
Lu	7,3281	16,8535	3,7	20,4

A Figura 61 mostra o parâmetro de rede (a , c) para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), graficado em função de A.

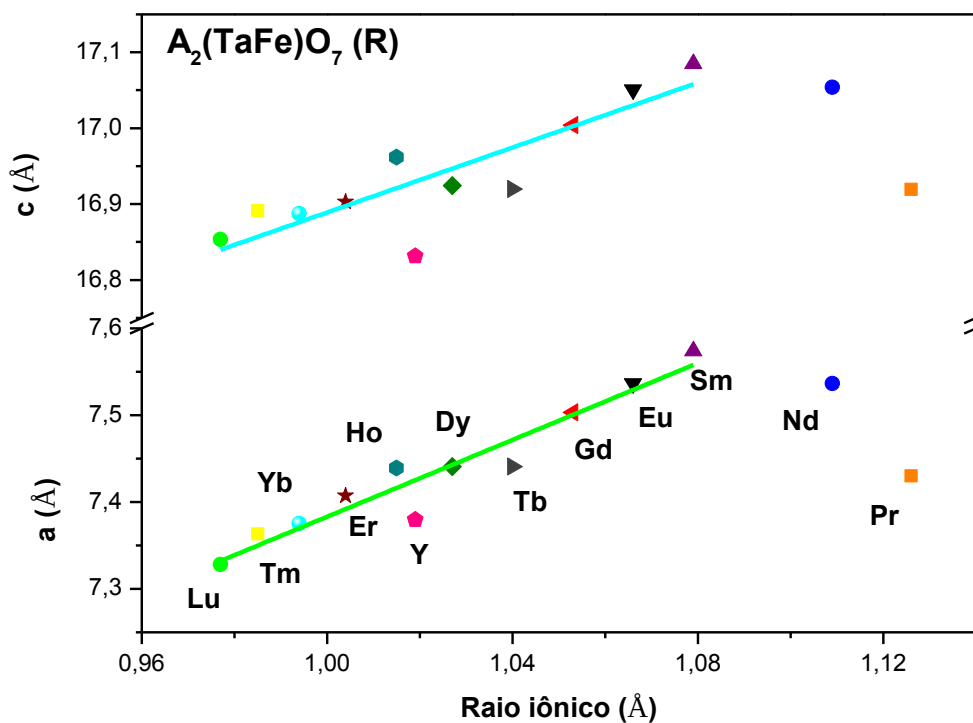


Figura 61: Parâmetros de rede (a , c) vs. raio iônico de A, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R). As retas (sólidas) foram obtidas por regressão linear.

Observa-se que existe razoável linearidade nos valores obtidos para os parâmetros de rede, no modo como dependem do raio iônico do terra rara utilizado. Entretanto, chama atenção o fato das amostras de Nd e Pr se afastarem da tendência. Este desvio deve-se, possivelmente, a alguma distorção na rede, pelo fato de serem os terras raras com raio iônico maior que os demais.

Outra possibilidade a ser considerada é que para estes terras raras a simetria da rede tenha mudado, através de uma distorção causada pelo (maior) raio iônico. Exames neste sentido serão conduzidos no futuro.

Na Figura 62 são mostrados os sítios cristalográficos para série $A_2(TaFe)O_7$ (R) e a localização dos planos de átomos A (Ho) e B (TaFe) na célula unitária. Nesta representação, já feita Matsuda *et al.* [32], a estrutura tem simetria romboédrica e possui dois sítios para A (3(b) e 9(d)) e dois sítios para os TaFe (3(a) e 9(e)). Os sítios 9(e) e 3(a), na Figura 62a, são octaédricos (em roxo) e dodecaédricos (em laranja), respectivamente, onde os cátions ficam rodeados por oxigênios.

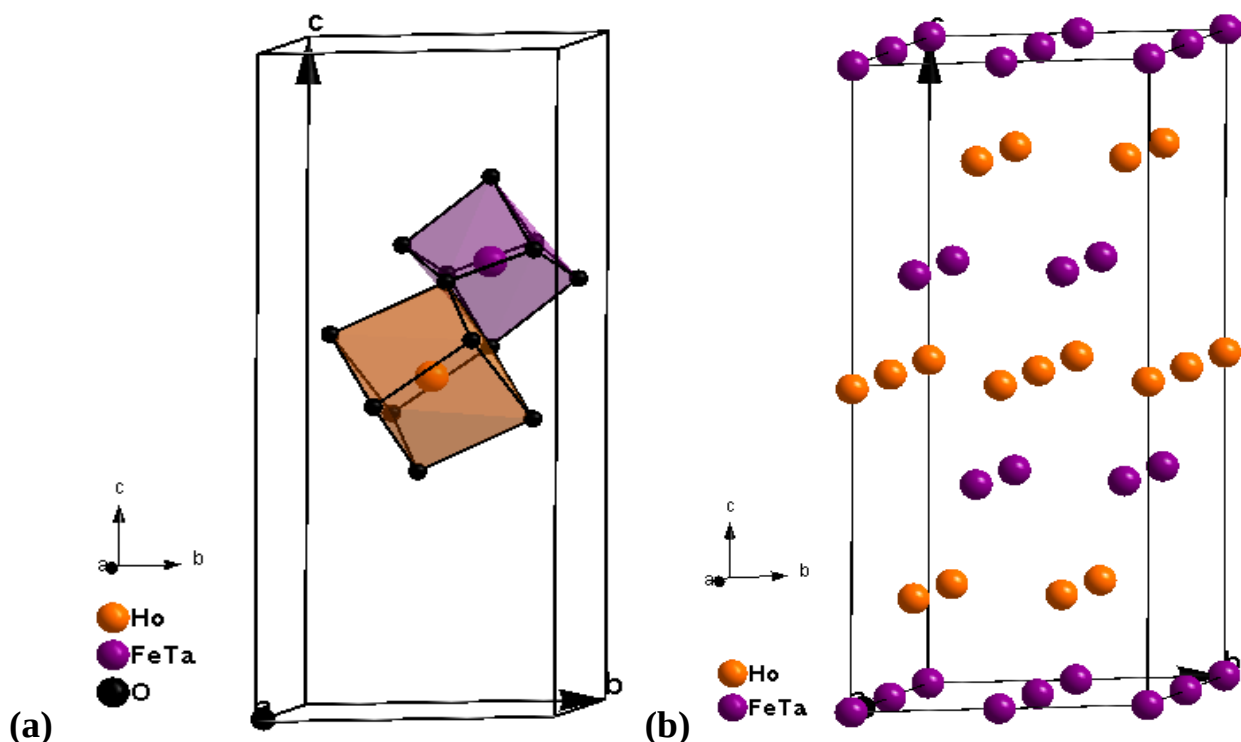


Figura 62: Estrutura romboédrica para a série $Ho_2(TaFe)O_7$. (a) Sítios cristalográficos dodecaedral 3(a) e octaedral 9(e); (b) estrutura formada pelos cátions A (Ho) e B (TaFe) (obtido pelo programa Diamond).

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C)

Na Figura 63 são apresentados difratogramas da série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C), para as amostras sintetizadas com percentual (estimado) de fase secundária de até 10 %. Como antecipado na Introdução, estas amostras cristalizaram com estrutura cúbica, constituindo o primeiro registro desta estrutura para pirocloros com Fe e Ta no sítio 16c.

Estas amostras foram preparadas na faixa de temperatura de 1500 °C – 1600 °C., com tempos de tratamento térmico até 12 horas. Isto é, para a sua preparação foi necessário o uso de temperaturas superiores e maior tempo de sinterização. Alguns procedimentos foram repetidos, mas nem sempre os terras raras resultaram em pirocloros cúbicos. Desta forma, não foi possível preparar, mesmo com fases secundárias, pirocloros $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$, para A = Gd, Y e Yb.

Na Figura 64 são mostrados os refinamentos obtidos para esta série, apenas para as amostras consideradas monofásicas, feitos assumindo uma simetria $Fd-3m$ (o restante está no apêndice B). Parâmetros estruturais refinados estão listados na Tabela 25. Verifica-se que, em geral, os parâmetros de rede são maiores para a série com Ta (à exceção de Dy e Er). Isto é esperado, pois os raios iônicos de Sb^{5+} e Ta^{5+} são, em vizinhança octaédrica, 0,60 Å e 0,64 Å, respectivamente.

Os valores que refletem a qualidade dos refinamentos (i.e., χ^2 e R_{wp}) são aceitáveis para a maioria dos difratogramas; a exceção deve-se às amostras com Er, Tm, e Lu, que apresentaram χ^2 mais elevado do que esperado, devido à presença da segunda fase (não incluída no refinamento).

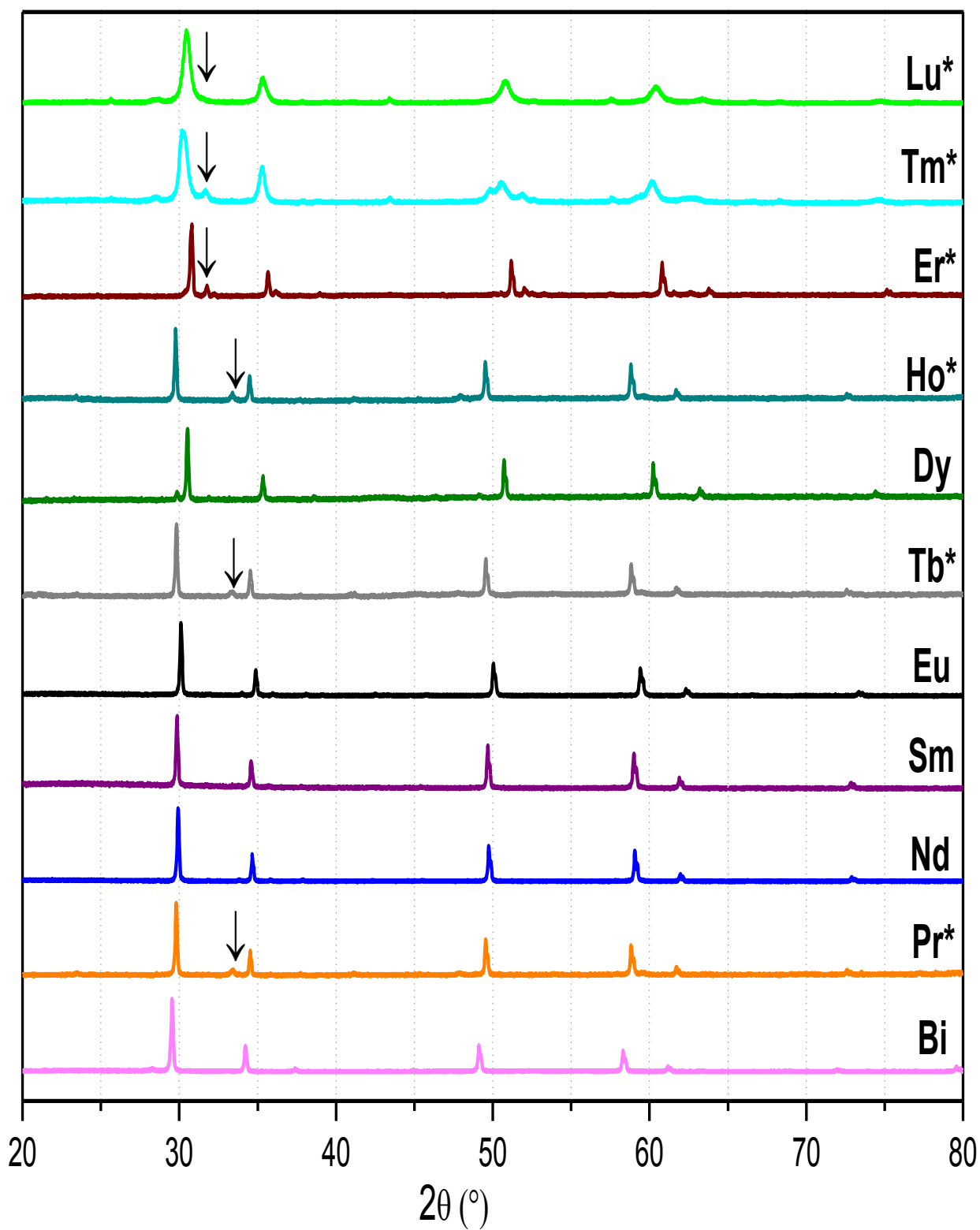


Figura 63: Difractogramas dos pirocloros $A_2(TaFe)O_7 (C)$, setas – segunda fase existentes.

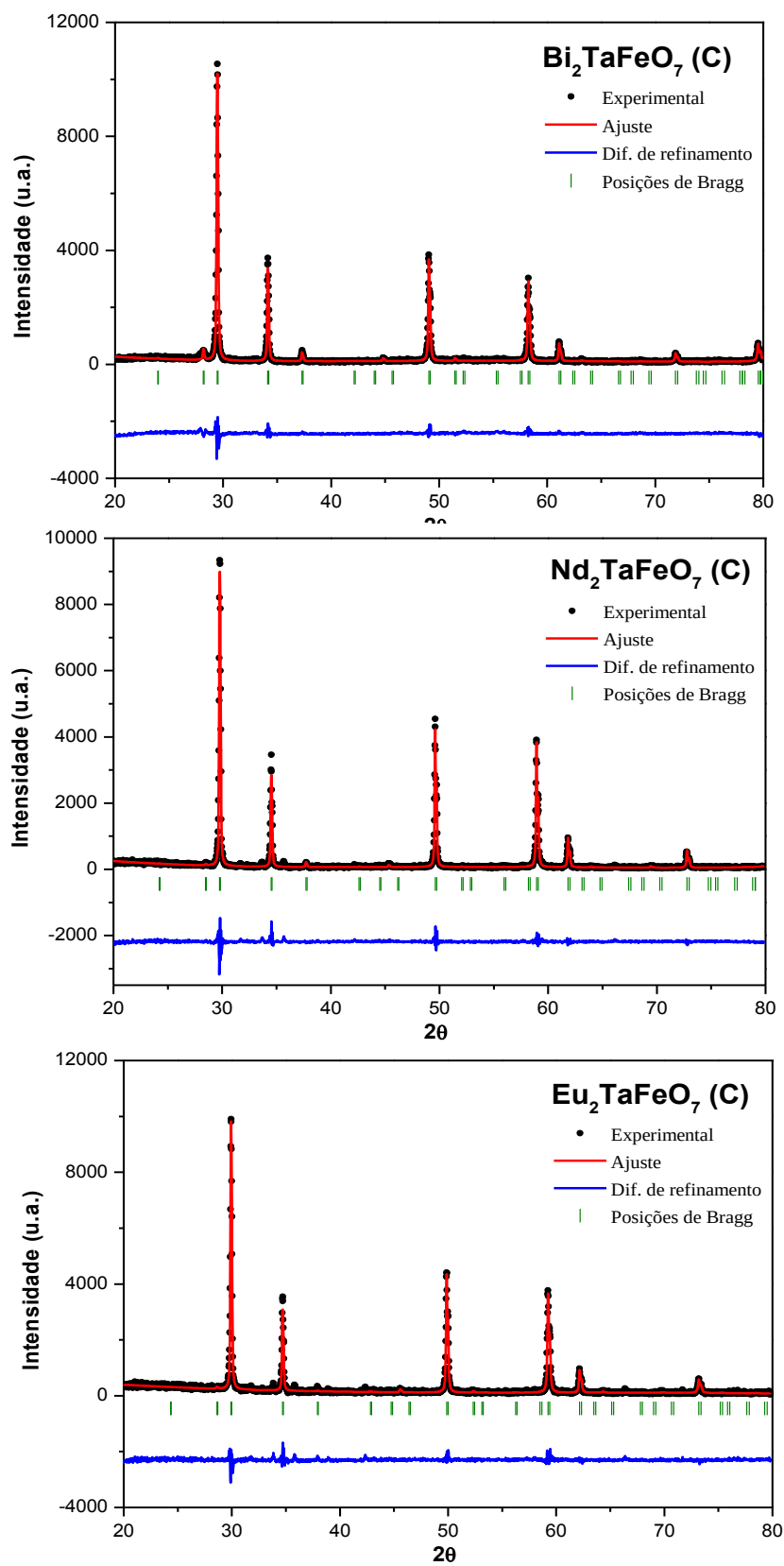


Figura 64: Refinamento para $\text{A}_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ ($\text{A} = \text{Bi}, \text{Nd}$ e Eu) cúbico.

Tabela 25: Parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) / $A_2(\text{SbFe})_2\text{O}_7$.

A	a (Å)	48f _(O) -x	χ^2	R _{wp} (%)
Bi	10,4991 / 10,4635	0,3859	5,3	24,9
Pr*	10,4232 / 10,3793	0,3845	4,5	30,5
Nd	10,3877 / 10,3796	0,4158	5,4	25,9
Sm	10,3861 / 10,3329	0,3256	9,5	33,4
Eu	10,3365 / 10,3112	0,3282	8,2	30,5
Tb*	10,4263 / 10,2557	0,3221	8,5	35,8
Dy	10,2164 / 10,2360	0,3222	5,9	31,7
Ho*	10,4160 / 10,2070	0,3401	5,1	33,0
Er*	10,1265 / 10,1859	0,3243	10,6	37,8
Tm*	10,2039 / 10,1380	0,3410	30,4	36,6
Lu*	10,1711 / 10,1112	0,3433	10,7	23,4

* Amostras com mais de uma fase.

Na Figura 65 é graficado o parâmetro de rede em função do raio iônico de A para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

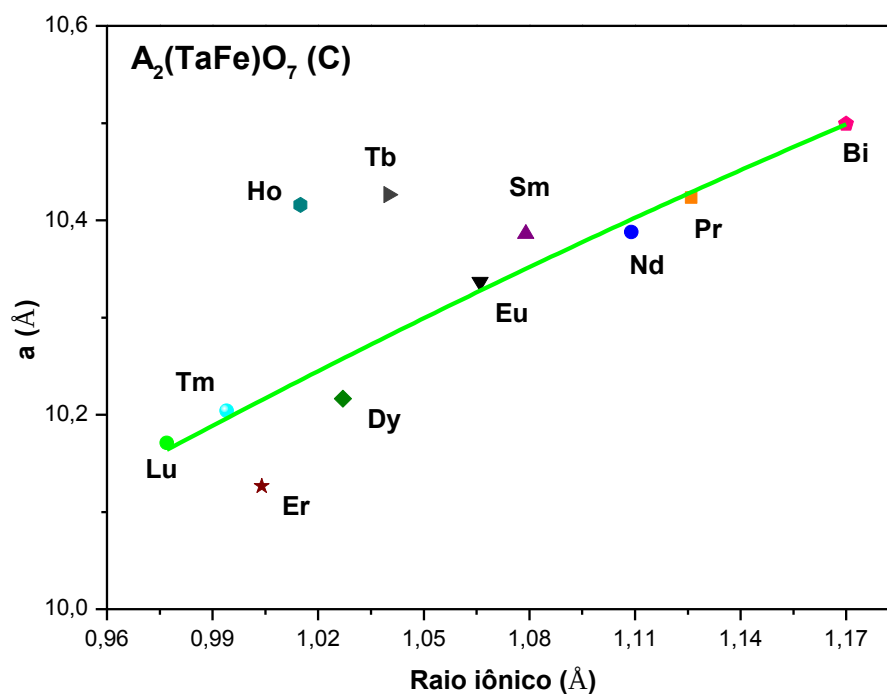


Figura 65: Parâmetro de rede a vs. raio iônico de A, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C). A reta (sólida) foi obtida por regressão linear.

Como pode ser observado na figura anterior, os resultados apresentaram, apesar de um certo espalhamento, um comportamento linear como para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. Os desvios na linearidade podem ser atribuídos a não-homogeneidade das amostras.

A dificuldade de repetir resultados de síntese destes pirocloros e, mesmo, não obter a formação monofásica para alguns terras raras demonstra que a faixa de temperatura para estabilidade destes compostos é muito estreita. Certamente, a energia livre desta estrutura é muito próxima à da estrutura romboédrica, o que demandaria mais investigações para o estabelecimento das condições exatas de preparação da fase (cúbica).

4.3 Espectroscopia Mössbauer

SISTEMA $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$

Alguns dos espectros Mössbauer ajustados, obtidos em temperatura ambiente para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, são apresentados na Figura 66 (os demais espectros da série são mostrados apêndice C). Os respectivos parâmetros hiperfinos são listados na Tabela 26. Ressalte-se que as primeiras medidas foram realizadas com velocidade máxima maior ($\sim 7,5$ mm/s), no entanto observou-se que não havia nenhuma contribuição magnética existente. A partir de então, as medidas em temperatura ambiente para esta série foram realizadas somente como velocidade máxima de 3 mm/s.

Os espectros Mössbauer destes pirocloros foram ajustados em duas condições distintas: (I) aqueles que apresentam somente uma componente (um dubleto) e (II) aqueles que possuem dois subespectros (dois dubletos).

No primeiro caso (i. e., para $A = \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Yb), a presença de um só dubleto (1), bem definido e correspondente ao sítio tetraédrico, 16c, é consistente com resultados obtidos anteriormente [34, 32]. Para o dubleto 1, o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar são, todos, característicos do ferro trivalente.

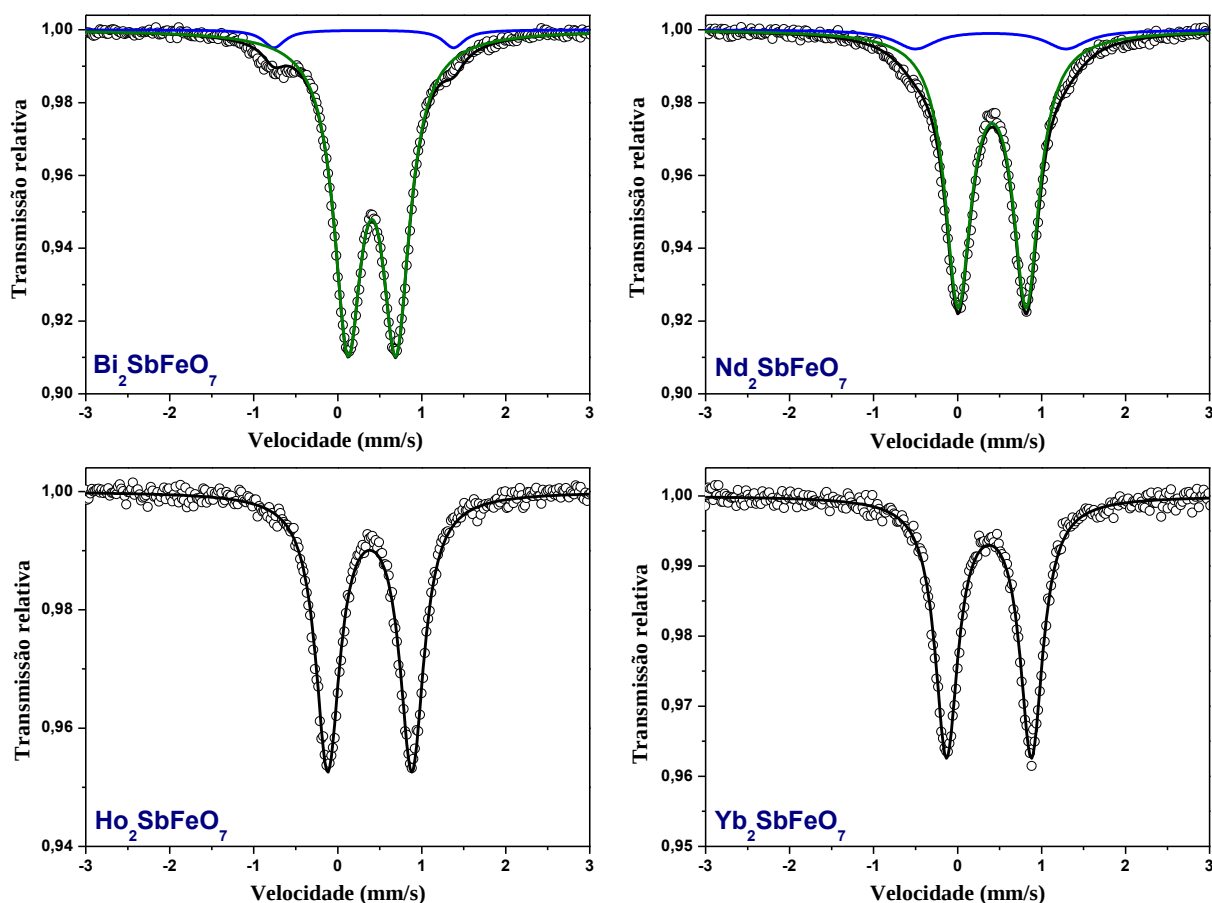


Figura 66: Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para pirocloros $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

No segundo caso (i. e., para $A = \text{Bi}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Tm}$ e Lu), o dubleto de maior área subespectral corresponde à situação já descrita acima (dubleto 1) e o segundo dubleto (2) é atribuído a cátions férricos ocupando o sítio octaédrico, 16d (A). Pelos valores das áreas subespectrais, é óbvio que o ferro prefere se situar em coordenação tetraédrica. Este comportamento foi reportado pioneiramente na literatura para pirocloros cúbicos do tipo $\text{Bi}_2(\text{BFe})\text{O}_7$ ($\text{B} = \text{Ta}$ e Sb) [211].

O fato do segundo sítio ser ocupado, também, pelo ferro, quando o terra rara tem maior raio iônico (i. e. Pr, Nd e Bi), revela uma tendência: quanto maior o raio iônico de A , maior a probabilidade do metal de transição ocupar o sítio 16d. Na verdade, algumas outras amostras – por exemplo, com $A = \text{Sm}$ e Eu – foram eventualmente sintetizados com a presença de ferro no sítio A (espectros não mostrados), sempre em mínimas quantidades. Para Bi, Pr e Nd , jamais se obteve amostras com ferro só no sítio B . Isto representa um fato novo com relação aos resultados obtidos por Matsuda *et al.* [32]. Por outro lado, verifica-se na tabela que os parâmetros hiperfinos

para o dubleto 1, determinados no presente trabalho, têm relativa consistência com aqueles determinados anteriormente.

Tabela 26: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais dos pirocloros $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, medidos em temperatura ambiente.

A	Subespectro	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	A (%)
Bi	Dubleto 1	0,40	0,57	0,39	96
	Dubleto 2	0,30	2,13	0,31	4
Pr	Dubleto 1	0,41	0,81	0,37	90
	Dubleto 2	0,39	1,79	0,60	9
Nd	Dubleto 1	0,41	0,77	0,37	89
	Dubleto 2	0,33	1,90	0,55	11
Sm	Dubleto 1	0,40	0,85	0,35	100
Eu	Dubleto 1	0,40/0,38*	0,88/0,75*	0,35	100
Gd	Dubleto 1	0,39/0,36*	0,91/0,79*	0,37	100
Tb	Dubleto 1	0,38	0,89	0,36	100
Dy	Dubleto 1	0,38/0,38*	0,97/0,93*	0,32	100
Y	Dubleto 1	0,34*	0,83*	0,30*	100*
Ho	Dubleto 1	0,38	1,00	0,33	100
Er	Dubleto 1	0,38	1,00	0,32	100
Tm	Dubleto 1	0,36	1,03	0,38	100
Yb	Dubleto 1	0,37	1,01	0,33	100
Lu	Dubleto 1	0,36	1,08	0,44	100

* Parâmetros hiperfinos compilados da referência [32];

Na Figura 67 são mostrados os valores do desdobramento quadrupolar do dubleto 1, em função do raio iônico dos terras raras, para os pirocloros $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

Conforme mostra a figura acima, os valores do desdobramento quadrupolar respectivos ao dubleto 1 (o mais intenso) apresentam uma tendência de crescimento linear com a diminuição progressiva do raio iônico do terra rara. Isto revela, inequivocamente, que a distorção da simetria cúbica no sítio B diminui com o aumento do parâmetro de rede.

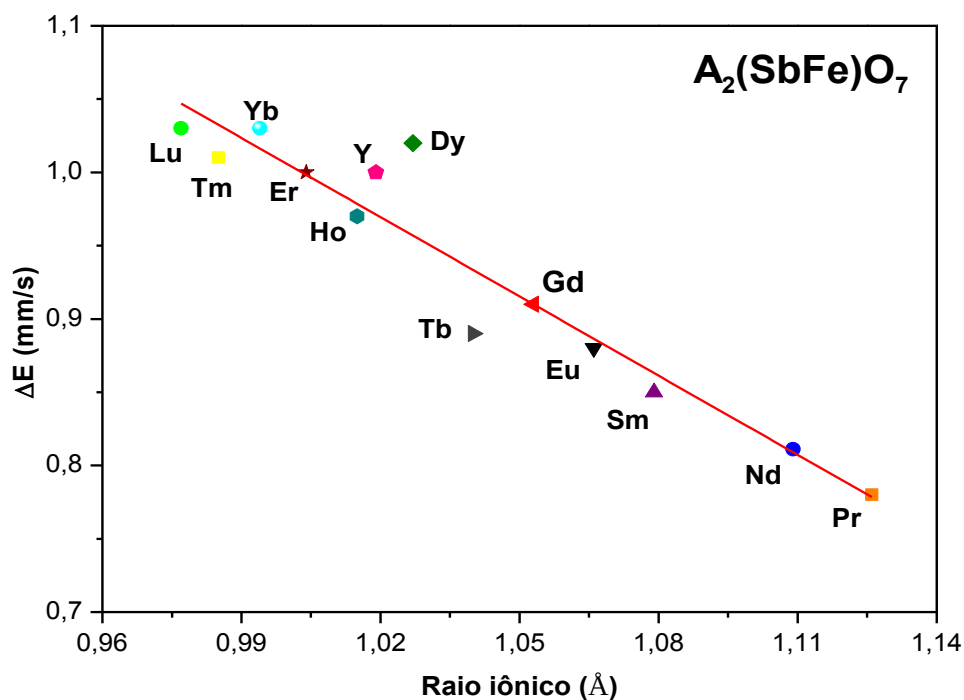


Figura 67: Deslocamento quadrupolar em função do raio iônico de A, para o sistema $A_2(SbFe)O_7$ medido em temperatura ambiente.

Os espectros das amostras $A_2(SbFe)O_7$ ($A = Nd, Sm, Er$ e Lu) medidas em baixas temperaturas são mostrados nas Figura 68. No geral, foram ajustados com um dubleto, um sexteto discreto e/ou uma distribuição de campo magnético hiperfino. Os parâmetros hiperfinos são listados na Tabela 27.

A 15 K os espectros (para Er e Sm) mostram além do dubleto – existente em temperatura ambiente – um sexteto bem definido. Ou seja, já nesta temperatura pode haver sítios em que o percentual de ferro seja maior entre os primeiros vizinhos, formando regiões ou “ilhas” onde as interações magnéticas são diferentes.

Para todas as amostras medidas na temperatura de 8 K, observa-se que há um aumento na fração magnética. Ou seja, observam-se dois sextetos - um discreto e um com distribuição magnética – que apresentam deslocamentos isoméricos muito próximos, ambos referente ao Fe^{3+} em baixas temperaturas. A existência de distribuição do campo magnético deve-se às distribuições aleatórias no sítio 16c dos cátions de Fe e Sb . Nota-se, ainda, que mesmo com a mudança de terra rara na estrutura do pirocloro, os valores obtidos para o campo magnético hiperfino permanecem praticamente os mesmos. Isso demonstra que o momento magnético do ferro, quando congelado, não sofre influência da subrede A.

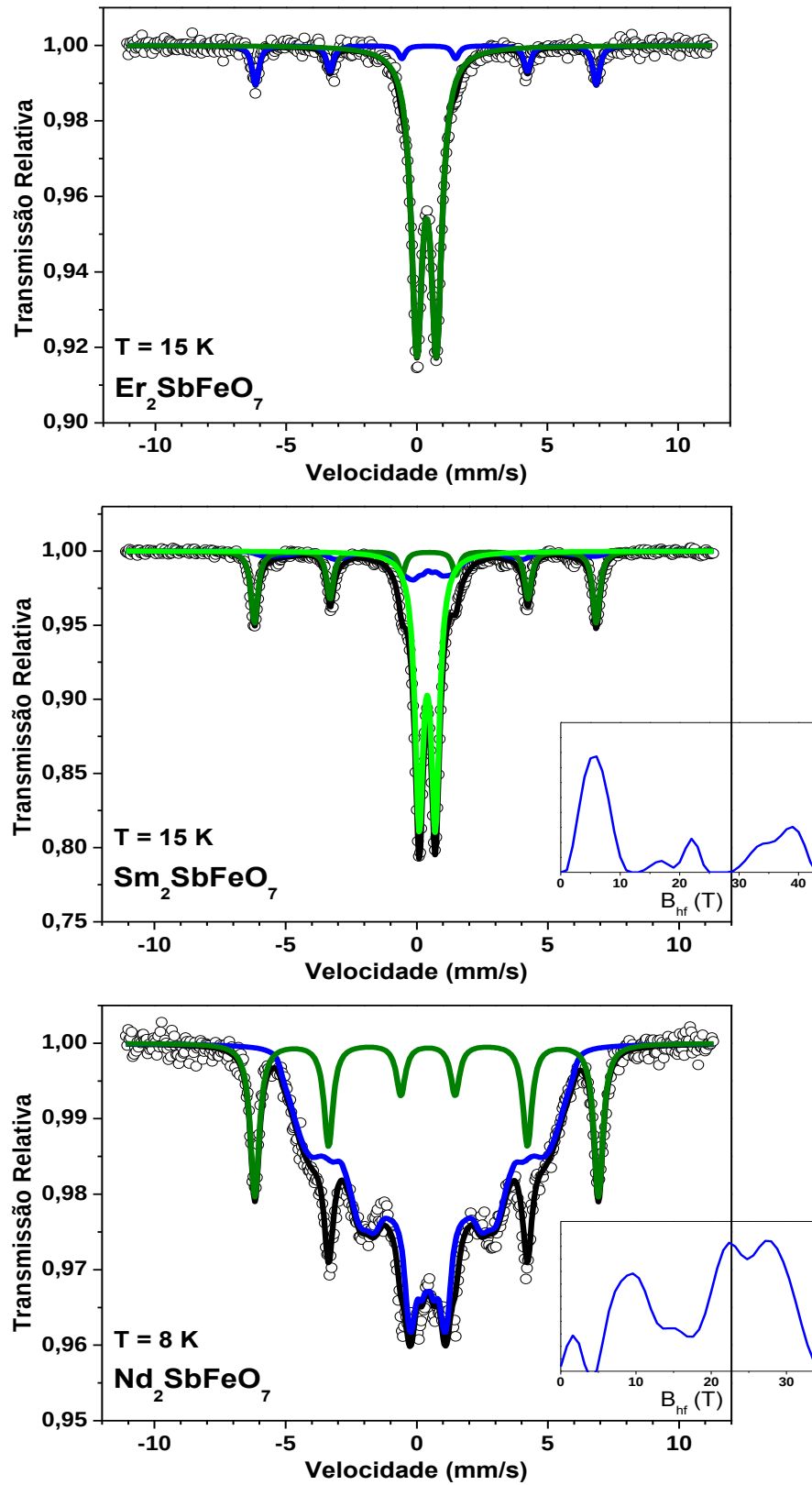


Figura 68: Espectros Mössbauer para amostras de $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, medidas em baixas temperaturas. A inserção representa a distribuição de campo magnético hiperfino.

Figura 68: Continuação.

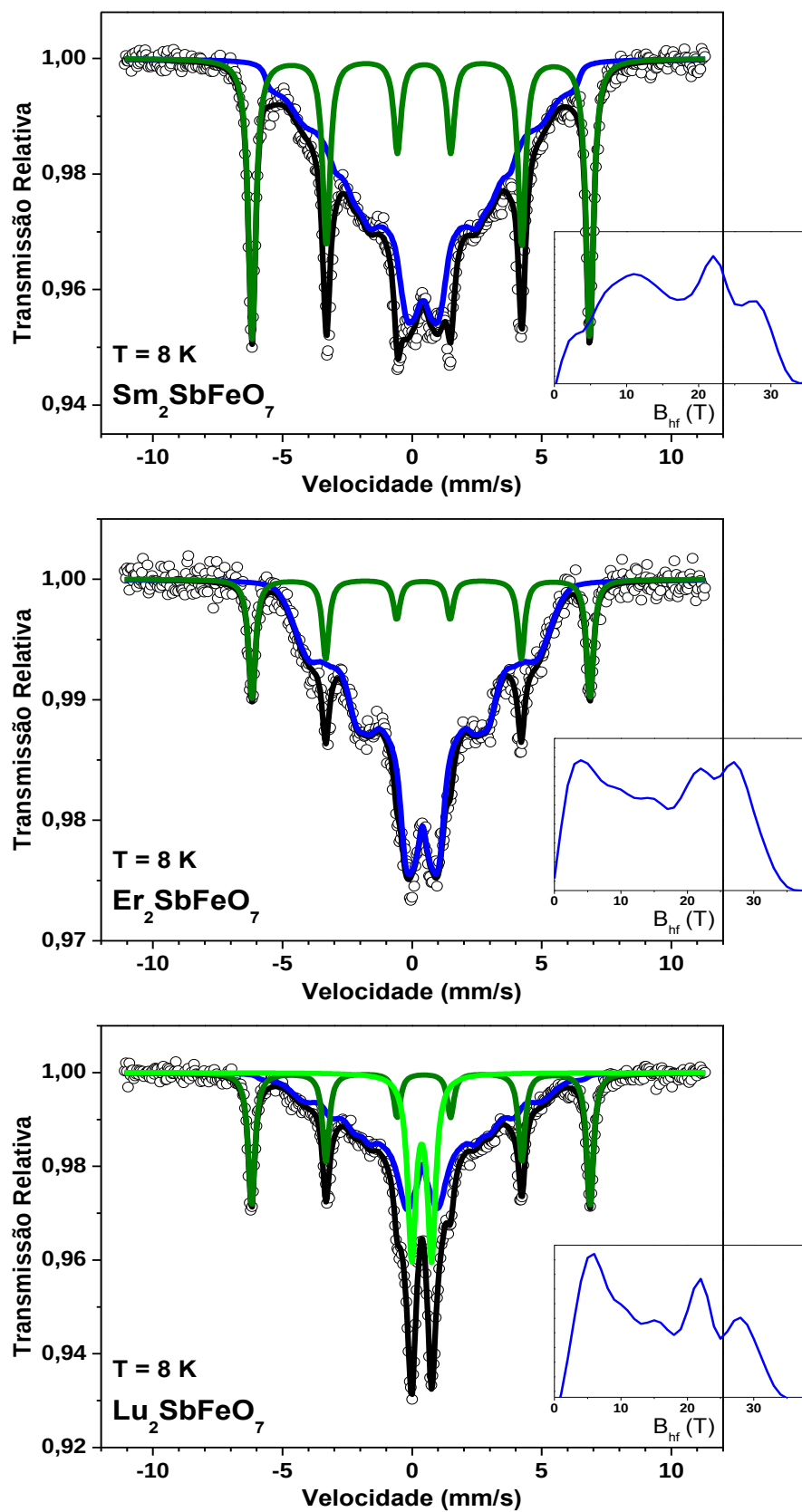


Tabela 27: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais, para medidas em baixas temperaturas, para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

A	T (K)	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
Nd	8	B_{hf} Dist.	0,41	-0,01	0,31	20,5	82
		Sexteto	0,40	-0,05	0,41	40,6	18
Sm	15	B_{hf} Dist.	0,47	0,12	0,30	8,2	19
		Sexteto	0,40	-0,14	0,31	40,4	26
		Dubleto	0,40	0,61	0,38	--	55
	8	B_{hf} Dist.	0,40	-0,01	0,34	17,5	27
		Sexteto	0,39	-0,12	0,34	40,3	73
Er	15	Sexteto	0,40	-0,11	0,31	40,4	85
		Dubleto	0,38	0,75	0,49	--	14
	8	B_{hf} Dist.	0,40	0,01	0,32	16,3	86
		Sexteto	0,38	-0,09	0,31	40,4	14
Lu	8	B_{hf} Dist.	0,40	0,01	0,30	16,1	60
		Sexteto	0,39	-0,12	0,31	40,4	22
		Dubleto	0,37	0,76	0,38	--	18

Em adição, destaca-se que a medida realizada na temperatura de 8 K para a amostra $\text{Lu}_2\text{SbFeO}_7$ revela a presença de um dubleto muito significativo, o qual demonstra que a fração de ferro ordenado é menor do que nas outras amostras.

Resultado diferente destes foi obtido por Matsuda *et al.* [32] para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{SbFeO}_7$ medido na temperatura de 5 K (Figura 30a), para o qual foi encontrado um sexteto com B_{hf} de 483 kOe. Surpreendentemente, a medida feita a 5 K para o pirocloro $\text{Gd}_2\text{TaFeO}_7$ (R) (Figura 30b) [36] resultou mais parecido – com B_{hf} de 40,6 T – apesar da estrutura ser romboédrica. Por outro lado, Knop *et al.* [34] dizem ter observado um sexteto com B_{hf} de 40,0 T no espectro (não mostrado no trabalho) do Y_2FeSbO_7 medido em 4,2 K.

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R)

Os espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para algumas amostras representativas do sistema $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), são apresentados na Figura 69. A série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$

(R) foi ajustada com dois subspectros, pois, de acordo com a estrutura *R*-3, o ferro pode ocupar dois sítios diferentes – i. e., 9(e) (dubleto I, em verde) e 3(a) (dubleto II, em azul). Nestes sítios o ferro (ou o tântalo) está em coordenação dodecaédrica (3a) e octaédrica (9e). Na Tabela 28 são listados os parâmetros hiperfinos desta série.

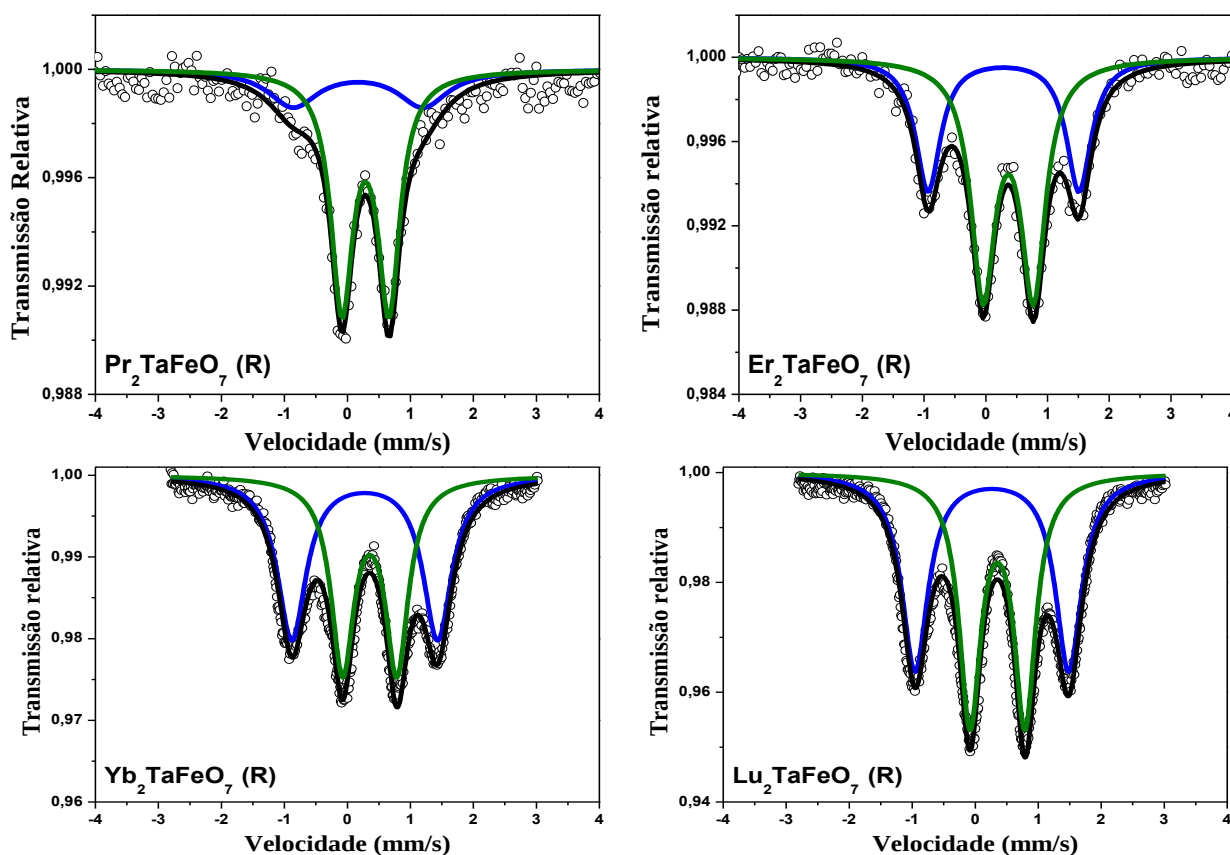


Figura 69: Espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para pirocloros $A_2(TaFe)O_7$ (R).

Os valores obtidos para o deslocamento isomérico indicam que, para ambos os sítios, o ferro é trivalente. É observado, ainda, que para raios iônicos menores que Er as áreas dos subspectros (dos sítios dodecaédricos e octaédricos) não é alterada significativamente. Nestes casos, as áreas subspectrais seguem uma proporção de 2/3 na relação entre os sítios, 3(a)/9(e). A exceção é o pirocloro com Pr que segue a proporção de 1/3, onde a ocupação pelo ferro é aleatória. Já para as amostras com Tm, Yb e Lu, as áreas subspectrais dos dubletos são praticamente as mesmas, assim como os demais parâmetros hiperfinos para cada dubleto.

Os parâmetros hiperfinos relativos aos presentes dubletos estão em relativa concordância com os dados reportados por Matsuda *et al.* [36]. Entretanto, as diferenças entre os

desdobramentos quadrupolares de uma mesma amostra indicam que a reprodutibilidade na preparação de amostras é parcial.

Tabela 28: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais dos pirocloros da série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) em temperatura ambiente.

A	Subespectros	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Pr	Dubleto I	9(e)	0,28	0,74	0,42	--	74
	Dubleto II	3(a)	0,38*	2,06	0,95*	--	26
Nd	Dubleto I	9(e)	0,39	0,88	0,44	--	63
	Dubleto II	3(a)	0,29	2,28	0,76	--	37
Sm	Dubleto I	9(e)	0,39	0,97	0,42	--	62
	Dubleto II	3(a)	0,25	2,38	0,41	--	38
Eu	Dubleto I	9(e)	0,39/0,30*	0,94/0,66*	0,46	--	60/56*
	Dubleto II	3(a)	0,25/0,20*	2,42/1,77*	0,43	--	40/44*
Gd	Dubleto I	9(e)	0,35/0,31*	0,84/0,71*	0,54	--	69/59*
	Dubleto II	3(a)	0,24/0,20*	2,33/1,77*	0,33	--	31/41*
Tb	Dubleto I	9(e)	0,39	0,77	0,51	--	67
	Dubleto II	3(a)	0,30	2,40	0,45	--	33
Dy	Dubleto I	9(e)	0,37/0,29*	0,83/0,59*	0,45	--	61/53*
	Dubleto II	3(a)	0,26/0,20*	2,45/1,70*	0,42	--	39/47*
Y	Dubleto I	9(e)	0,30*	0,67*	0,43*	--	57*
	Dubleto II	3(a)	0,21*	1,79*	0,38*	--	43*
Ho	Dubleto I	9(e)	0,38	0,86	0,45	--	60
	Dubleto II	3(a)	0,26	2,51	0,43	--	40
Er	Dubleto I	9(e)	0,36	0,81	0,47	--	63
	Dubleto II	3(a)	0,28	2,44	0,49	--	37
Tm	Dubleto I	9(e)	0,35	0,82	0,41	--	52
	Dubleto II	3(a)	0,26	2,39	0,48	--	48
Yb	Dubleto I	9(e)	0,35	0,86	0,44	--	49
	Dubleto II	3(a)	0,27	2,31	0,55	--	51
Lu	Dubleto I	9(e)	0,35	0,87	0,41	--	50
	Dubleto II	3(a)	0,26	2,44	0,50	--	50

* Parâmetros hiperfinos compilados da referência [32];

Os espectros das amostras $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) (A = Gd, Yb e Lu) medidas em baixas temperaturas são mostrados nas Figura 70.

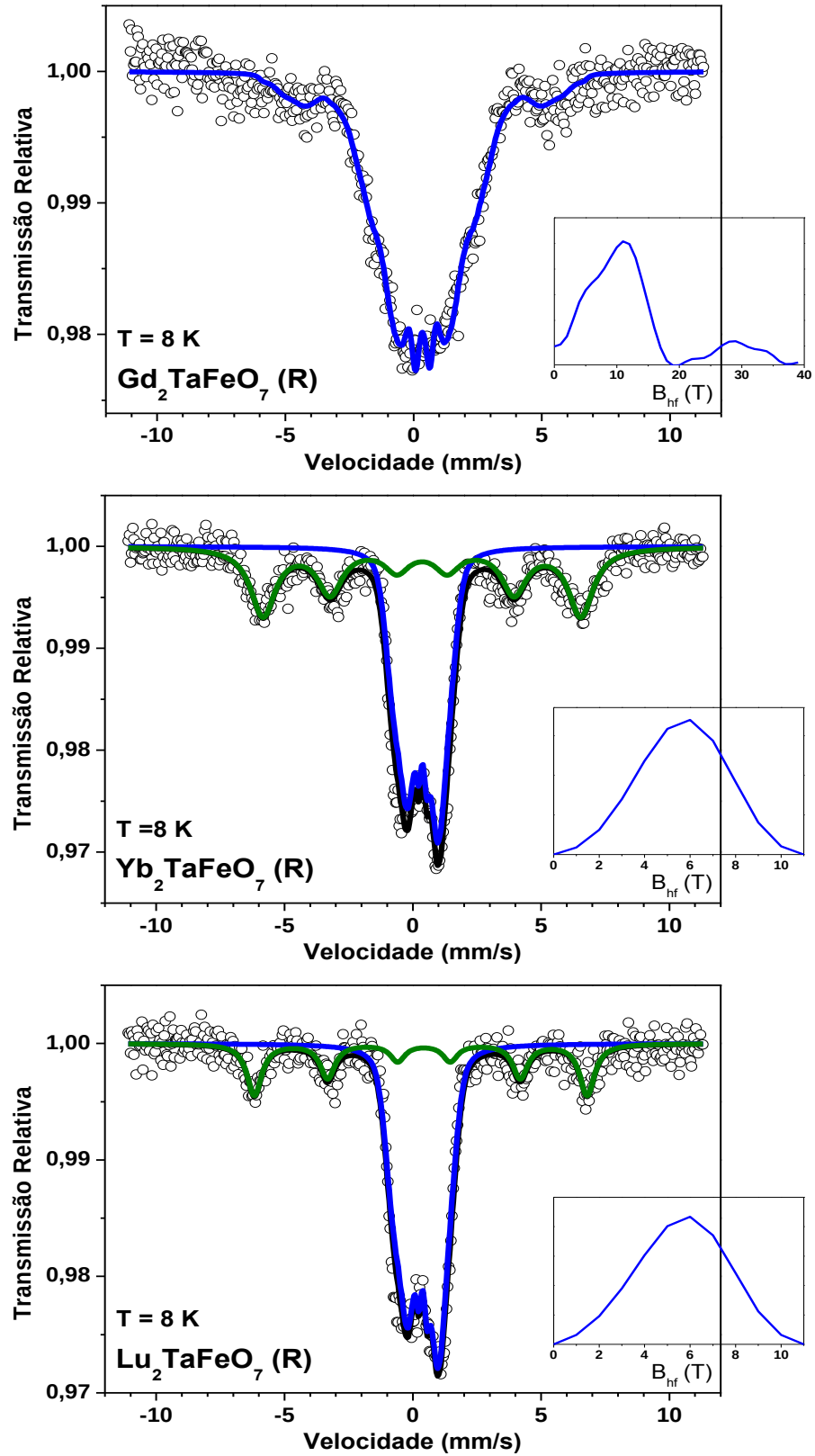


Figura 70: Espectros Mössbauer para amostras de $A_2(TaFe)O_7$ (R), medidas em baixas temperaturas. A inserção representa a distribuição de campo magnético hiperfino.

Tabela 29: Parâmetros hiperfinos e áreas subespectrais para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) medidos em 8 K.

A	Sítio	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	Área (%)
Gd	B_{hf} Dist.	0,36	0,02	0,30	11,1	100
Yb	B_{hf} Dist.	0,35	0,07	0,30	5,7	58
	Sexteto	0,36	0,00	1,16	38,4	42
Lu	B_{hf} Dist.	0,34	-0,09	0,30	5,6	77
	Sexteto	0,37	-0,12	0,69	40,21	23

Para estas amostras, observa-se que há o surgimento de uma fração magnética, com valores de campo magnético hiperfino muito próximos entre si e com os obtidos para o sistema cúbico (SbFe). Com esses resultados, não é possível associar as contribuições subespectrais com os sítios 3(a) e 9(e). No entanto, através do resultado obtido para a amostra $\text{Gd}_2\text{TaFeO}_7$ medida em 5 K, Matsuda *et al.* [36] propõem que o sexteto discreto tenha origem no ferro existente no sítio 9(e).

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C)

Os espectros Mössbauer para algumas amostras representativas da série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C), medidas em temperatura ambiente, são mostrados na Figura 71. A série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) foi ajustada com dois subespectros, similarmente a uma situação já descrita para algumas amostras da série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. Os parâmetros hiperfinos são apresentados na Tabela 30.

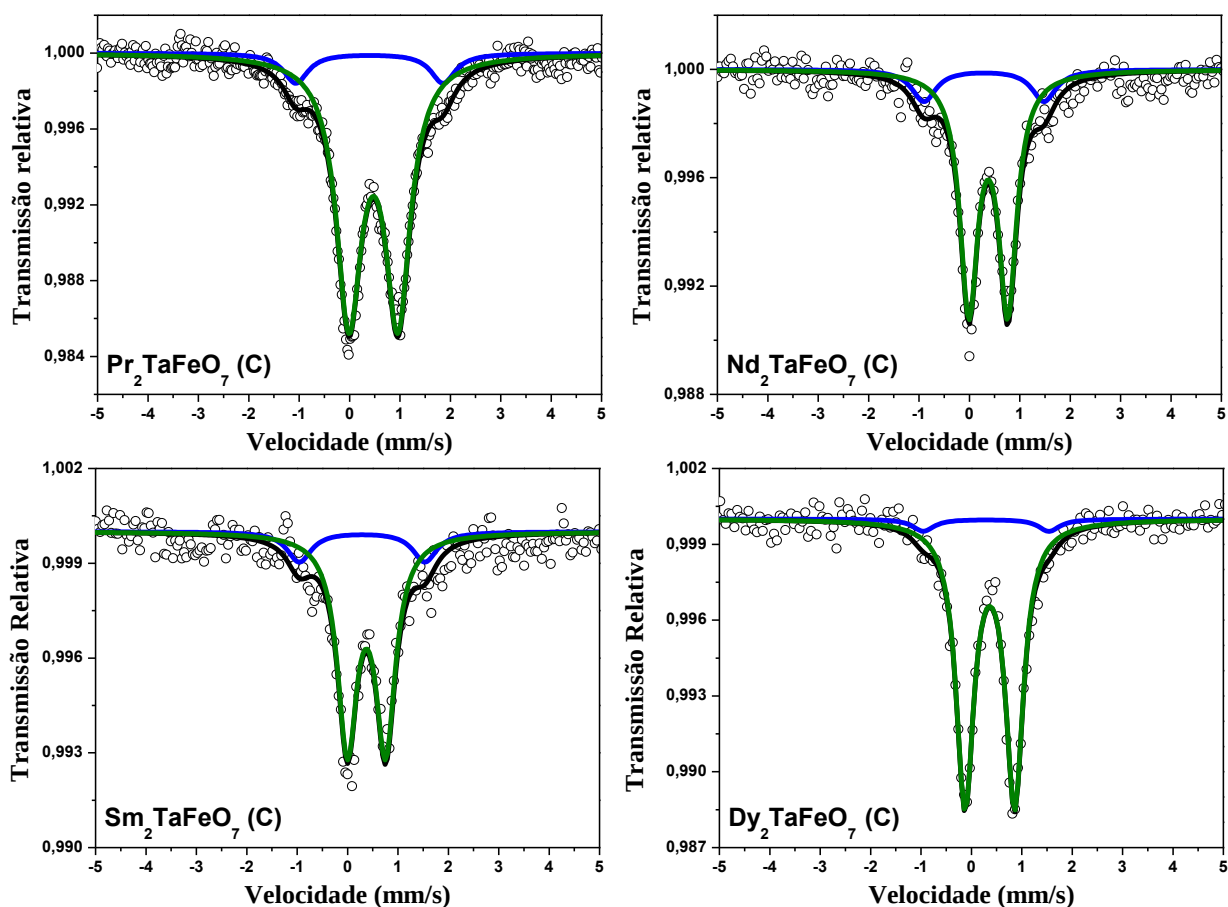


Figura 71: Espectros Mössbauer medidos em temperatura ambiente dos pirocloros $A_2(TaFe)O_7$ (C).

Tabela 30: Parâmetros hiperfinos e áreas subspectrais dos pirocloros $A_2(TaFe)O_7$ (C), medido em temperatura ambiente.

A	Subespectros	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	B_{hf} (T)	A (%)
Bi	Dubleto i	0,40	0,60	0,33	--	96
	Dubleto ii	0,31	1,91	0,31*	--	4
Pr	Dubleto i	0,47	0,97	0,60	--	90
	Dubleto ii	0,39	2,92	0,61	--	10
Nd	Dubleto i	0,37	0,77	0,42	--	84
	Dubleto ii	0,29*	2,38	0,58*	--	16
Sm	Dubleto i	0,37	0,76	0,47	--	85
	Dubleto ii	0,29*	2,49	0,58	--	15
Tb	Dubleto i	0,35	0,72	0,48	--	65
	Dubleto ii	0,28	2,36	0,58*	--	35
Dy	Dubleto i	0,37	0,98	0,422	--	95
	Dubleto ii	0,29	2,48*	0,47	--	5

* Parâmetros fixados.

Em ambos os dubletos, os valores obtidos para o deslocamento isomérico indicam que o ferro é trivalente.

Aqui, também, o dubleto (i) corresponde ao sítio octaédrico 16c e o segundo dubleto (ii) é atribuído cátions de ferro ocupando o sítio tetraédrico 16d (A). Pelos valores das áreas subespectrais, é evidente que o ferro prefere, como antes, se situar em coordenação octaédrica.

Os valores obtidos do deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e as áreas subespectrais, principalmente para o dubleto (i), deste sistema são muito parecido com aqueles listados para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. Isso demonstra que a alteração do Sb por Ta na estrutura do pirocloro não afeta significativamente os resultados obtidos.

4.4 Magnetização

SISTEMA $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$

As medidas de magnetização e do respectivo inverso da susceptibilidade magnética, ambos versus a temperatura, realizadas para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, são mostradas nas Figuras 72, 73 e 74.

Estes resultados mostram que, para os três campos magnéticos aplicados, a magnetização cresce monotonicamente com o decréscimo da temperatura, em todo o intervalo medido. Isto significa que, até 2 K, não existe nenhuma transição magnética claramente definida para as amostras. No entanto, é plausível supor que as curvas dos pirocloros com Dy, Ho e Er revelam que transições começam a ocorrer na faixa das menores temperaturas, observadas pela inflexão na curva da magnetização em função da temperatura, especialmente com campo aplicado de 5 T (Figura 75a).

Fica evidente, ainda, que a magnitude das magnetizações (para quase todo o intervalo de temperatura) é menor para os terras raras que têm os menores momentos magnéticos (conforme Tabela do apêndice A) e maior para Dy, Gd, Ho e Er, cátions que têm momento magnético relativamente grande. Eventualmente, na região das menores temperaturas, algumas curvas se cruzam, alterando a colocação do pirocloro com maior magnetização (por exemplo, Gd e Sm).

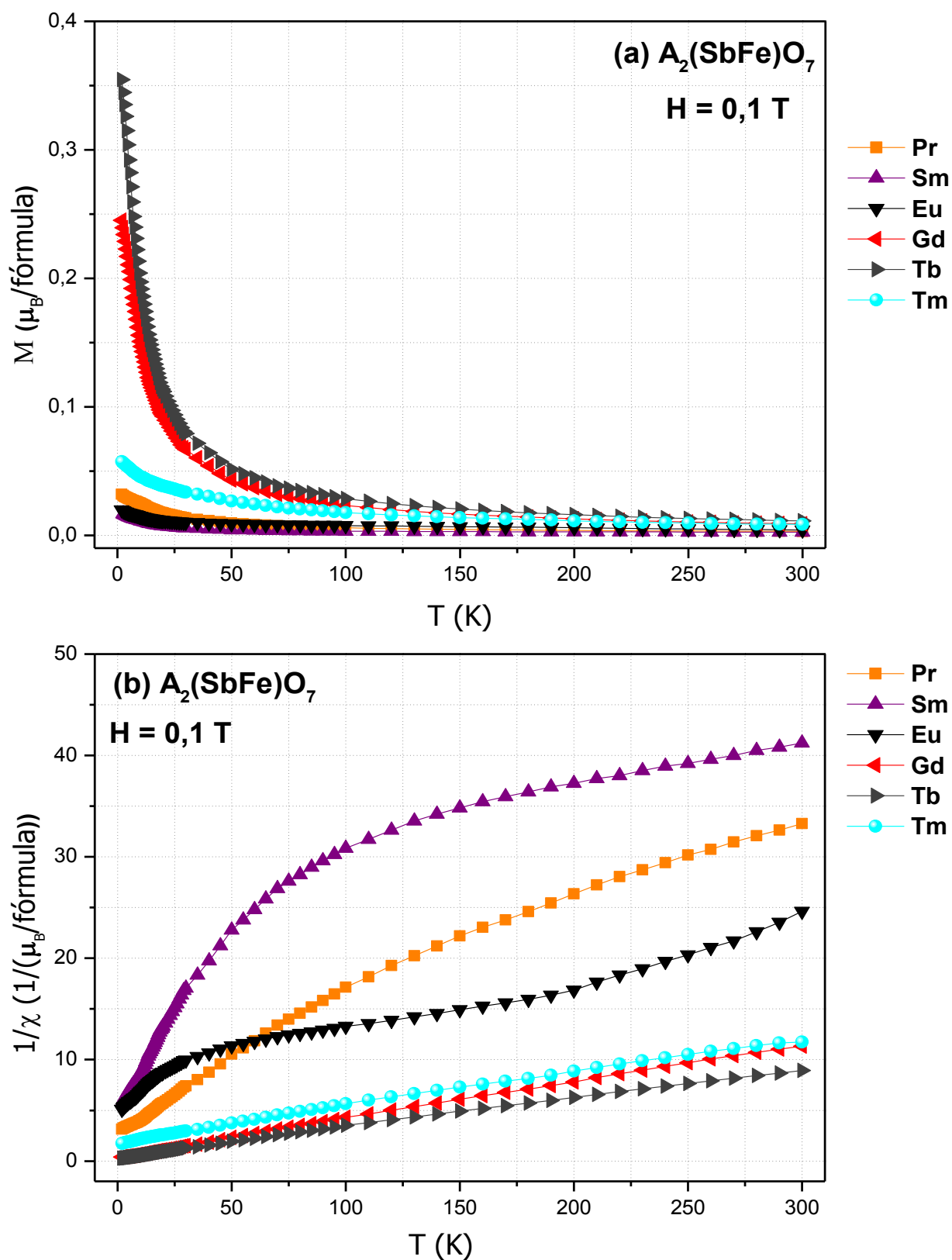


Figura 72: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $A_2(SbFe)O_7$, com campo aplicado de 0,1 T.

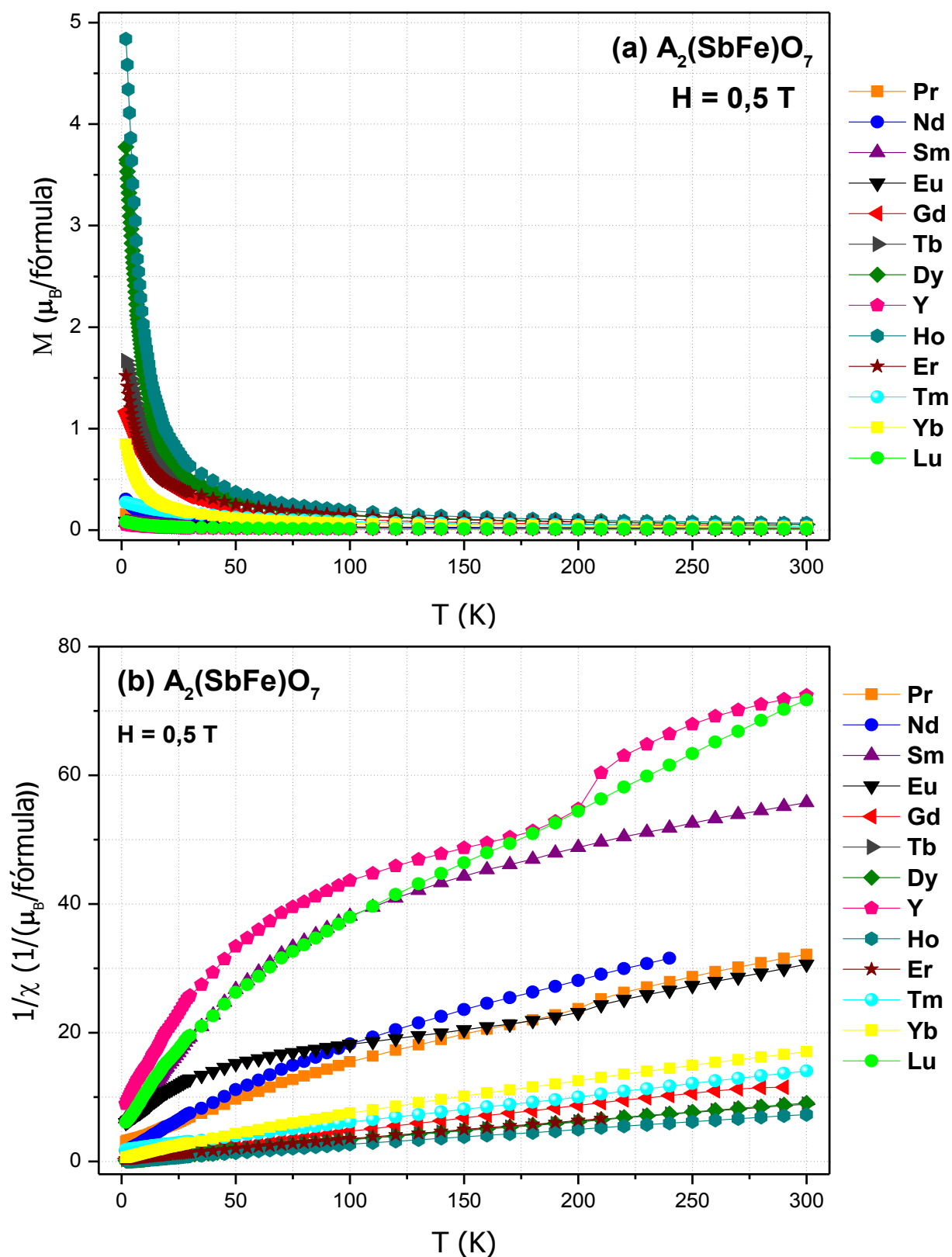


Figura 73: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $A_2(SbFe)O_7$, com campo aplicado de 0,5 T.

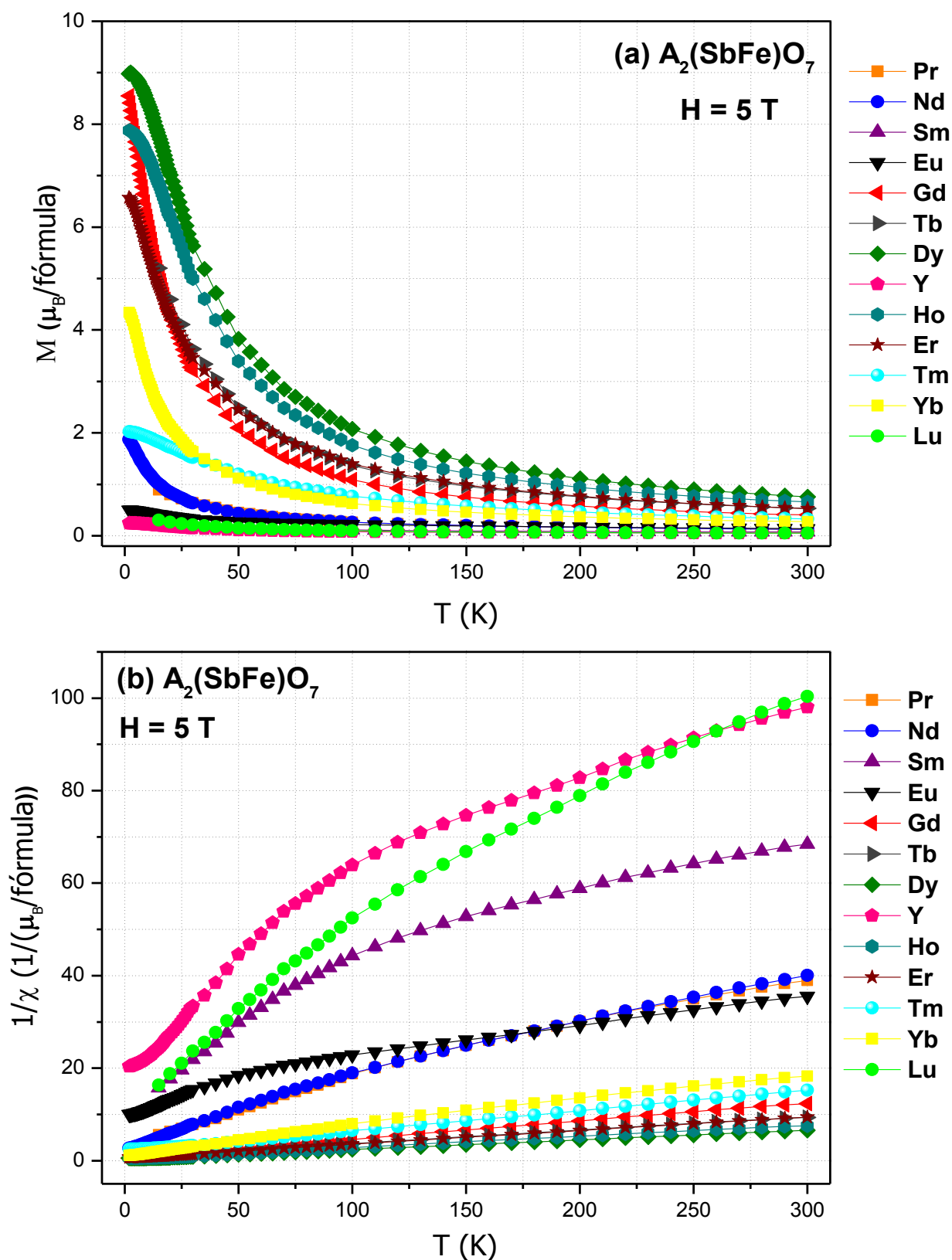


Figura 74: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $A_2(SbFe)O_7$, com campo aplicado de 5 T.

Apesar da diversidade existente, algumas tendências gerais podem ser observadas quanto aos gráficos χ^{-1} em função de T dos pirocloros sintetizados (para todos os campos magnéticos aplicados). Três grupos de “curvas” são reconhecíveis (mais claramente na Figura 75b, que é uma expansão da Figura 74b no intervalo de $T < 50$ K):

(1) aquele representado pelos terras raras Er, Dy, Gd, Ho e Yb (grande momento), que são retas quase perfeitas;

(2) o respectivo aos terras raras Nd, Pr e Eu, que têm momento magnético intermediário, e apresentam comportamento linear, em diferentes intervalos de temperatura;

(3) o dos terras raras com um momento zero ou próximo, i. e., Y, Lu e Sm.

O comportamento “incomum” da curva da amostra com Y - principalmente com 0,5 T - é atribuído ao efeito da magnetização do porta amostra. Na verdade, é possível que as curvas das amostras com Lu e Sm também contenham uma contribuição do porta amostra.

Nos gráficos de χ^{-1} (T) observa-se que, mesmos os terras raras com momento maior, e com diferentes campos magnéticos aplicados, não são observados qualquer indicativo de uma possível transição de ordem magnética de longo alcance.

Estes resultados são diferentes de alguns entre os descritos na literatura como, por exemplo, os pirocloros ternários $A_2B_2O_7$, onde B (magnético) = V, Mn, Mo e Ru, que são ferromagnéticos [26, 95, 147, 170, 193]. No entanto, quando B = Ti, as correlações são antiferromagnéticas e frustradas devido à geometria da rede [59]. Ressalte-se que, segundo vários autores, este comportamento pode ser diferente, dependendo do substitucional A [23, 43, 95]. Os pirocloros pseudoternários do tipo $A_2(\text{CrSb})O_7$ também são ferromagnéticos [114], verificando, assim, que a presença parcial de um cátion magnético (Cr^{3+}) afeta significativamente os resultados.

A Figura 76 apresenta os ajustes (linha contínua) obtidos para as “curvas” χ^{-1} (T) de alguns pirocloros (i. e., Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm), obtidas com o campo magnético aplicado de 5 T. Resultados análogos – para os campos aplicados de 0,1 T e 0,5 T – são apresentados no apêndice D. Estes ajustes foram feitos por regressão linear, apenas para os casos em que os pontos revelaram (visualmente) “razoável” linearidade, aplicando-se a lei de Curie-Weiss:

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \theta_w}{C} \quad \text{eq. (1)}$$

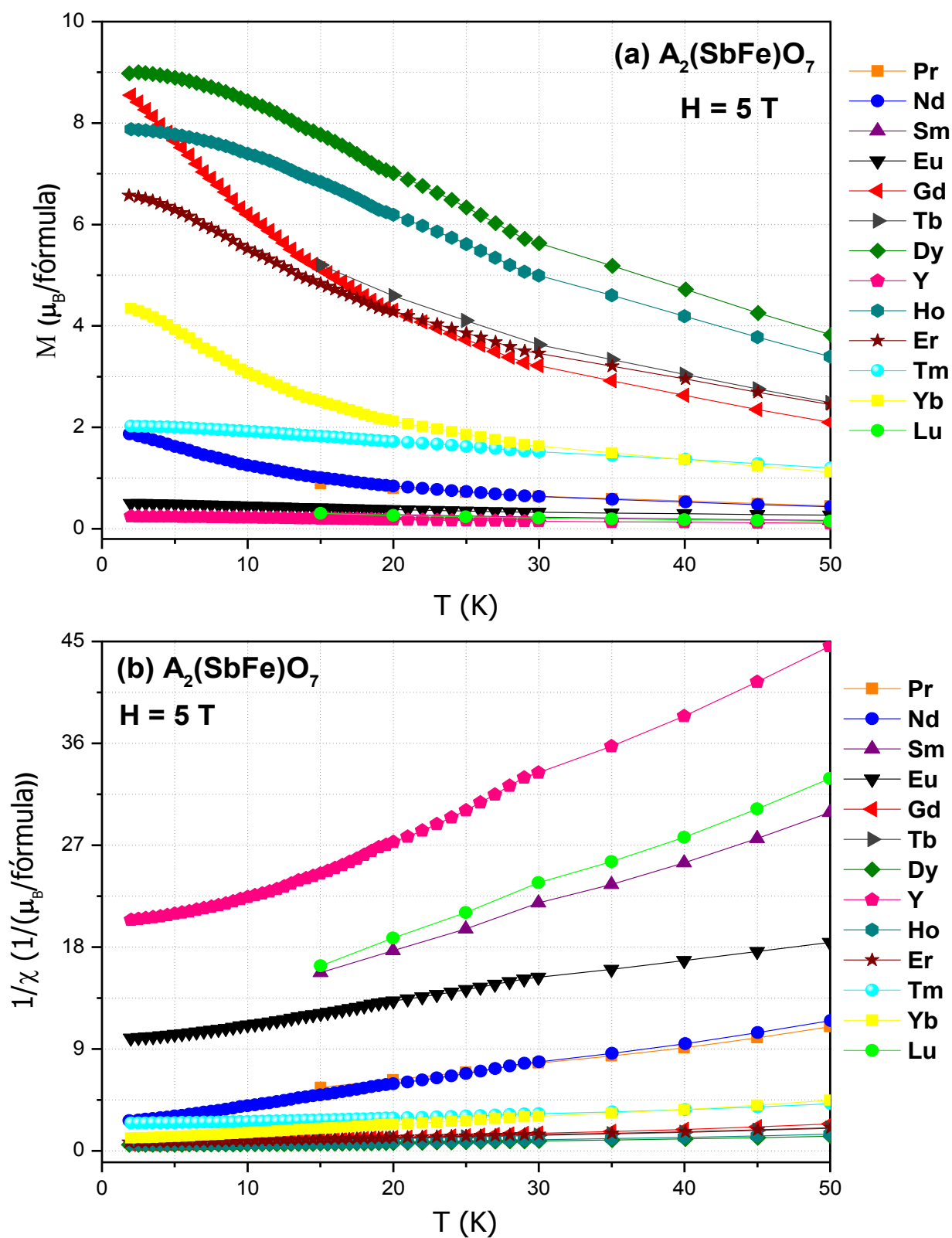


Figura 75: Magnetização vs. temperatura, como obtido até 50 K para a série $A_2(SbFe)O_7$, com campo aplicado de 5 T. Estes resultados i. e., para as temperaturas < 50 K, para campos aplicados de 0,1 T e 0,5 T, são apresentados no apêndice D.

onde T é a temperatura absoluta, θ_w constante de Weiss e C é a constante de Curie, que dependem de cada material. A curvatura revelada pela maioria das amostras na região das temperaturas mais baixas indica o início de ordem antiferromagnética.

Na ausência de uma linearidade aparente em $1/\chi(T)$, foram ajustadas diretamente as curvas $M(T)$ pela equação:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_w} + \chi_0 \quad \text{eq. (2)}$$

onde χ_0 é a susceptibilidade devido a outros mecanismos de magnetização como, por exemplo, impurezas ferromagnéticas na amostras e do porta amostra. Nestes casos, assume-se que os valores de χ_0 sejam praticamente independentes da temperatura, ou seja, χ_0 é considerado como constante para cada condição de medida [212].

A relevância de χ_0 para analisar os dados experimentais é maior para as amostras onde o momento magnético efetivo encontrado não é tão grande, quando a influência das possíveis contaminações existentes na amostra e nos equipamentos utilizados passa a aparecer. Este procedimento de ajuste foi utilizado para vários pirocloros, como por exemplo: $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [213], $\text{A}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($A = \text{Y, Sm e Gd}$) [214], $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ [215], $\text{A}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ ($A = \text{Sm, Gd, Tb ou Y}$) [212], $\text{Y}_2\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ [99]. Nos gráficos onde os dados formam “quase” uma reta, o valor de χ_0 é muito próximo de zero, sendo, conseqüentemente, zero para as retas.

Na Figura 77 são apresentados os ajustes assim conduzidos, para os pirocloros com Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Yb e Lu. Em ambos os procedimentos, os parâmetros θ_w , χ_0 , e C foram ajustados (ver Tabela 31) considerando somente certos intervalos de temperatura (geralmente de 25 K a 300 K), também informados na Tabela 31. De posse do parâmetro C e θ_w , foram obtidos os valores de μ_{exp} e f (índice de frustração) através, respectivamente, das relações:

$$C = \frac{\mu_0 (\mu_{\text{exp}})^2}{3K_B} \quad \text{ou} \quad \mu_{\text{exp}} = 2,83\sqrt{C}$$

$$f > - \frac{\theta_w}{T_N}$$

onde a desigualdade última indica o fato de não ter sido determinada, exatamente, a temperatura de transição (i. e., T_N será sempre menor que 2 K).

A Tabela 31 ainda apresenta uma coluna com o valor dos momentos magnéticos “teóricos” dos pirocloros sintetizados (μ_{teo}), obtido a partir da relação descrita por Subramanian *et al.* [170]:

$$\mu_{\text{teo}}^2 = (2\mu_{\text{A}})^2 + \mu_{\text{Fe}}^2$$

Onde se utilizou os valores de μ_{A} e de μ_{Fe} constantes na literatura (ver tabela do apêndice A).

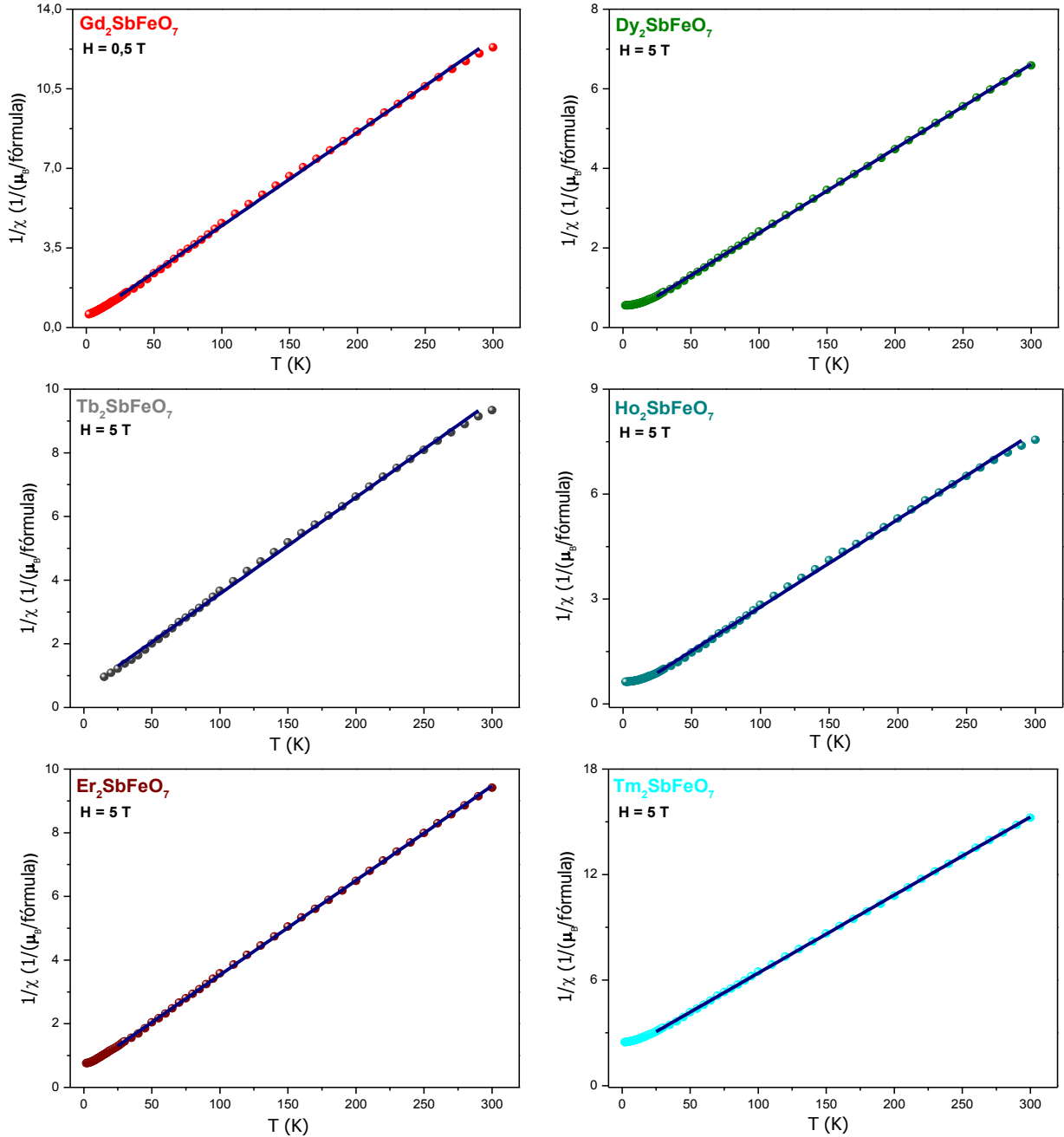


Figura 76: Retas ajustadas para o inverso da susceptibilidade vs. Temperatura, para a série $\text{A}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, com $B = 5 \text{ T}$.

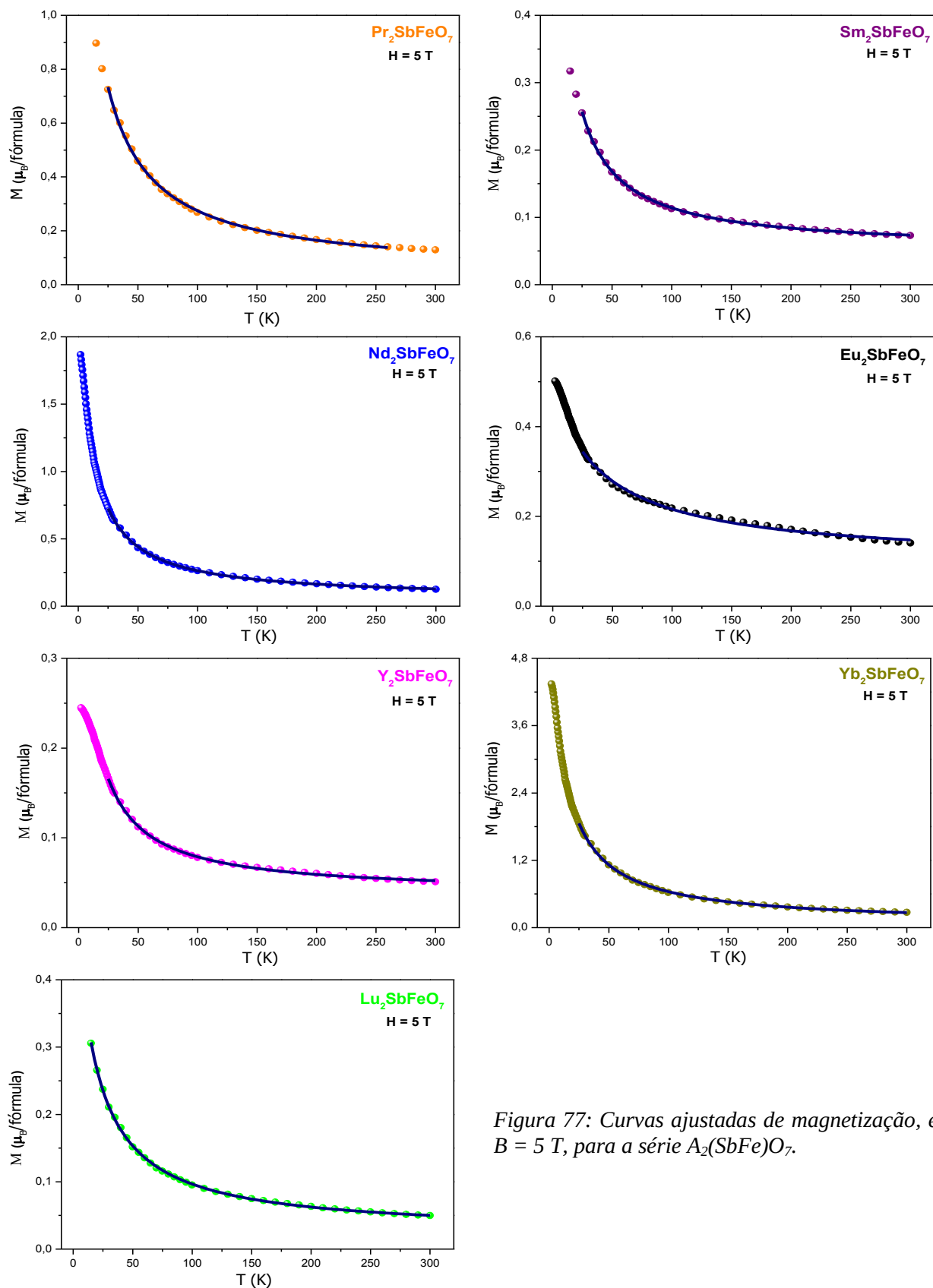


Figura 77: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5 \text{ T}$, para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

Tabela 31: Parâmetros magnéticos obtidos para os pirocloros da série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

A	H (T)	ΔT (~ K)	θ_w (K)	f >	C (K. μ_B /T.f.u)	χ_0 (μ_B /for.)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{teo} (μ_B)
Pr	0,1	25 – 300	-11,02	5,51	0,49	0,001	1,46	7,79
	0,5	25 – 300	-14,64	7,32	2,98	0,006	3,61	
	5	25 – 280	-13,21	6,60	26,46	0,040	10,75	
Nd	0,5	25 – 240	-4,95	2,47	2,08	0,007	3,01	7,83
	5	25 – 300	-8,86	4,43	22,71	0,055	9,96	
Sm	0,1	25 – 300	-2,28	1,14	0,12	0,002	0,72	6,04
	0,5	25 – 300	-3,29	1,64	0,63	0,007	1,66	
	5	25 – 300	-7,88	3,94	6,74	0,051	5,42	
Eu	0,1	15 – 300	-61,92	30,9	0,69	0,002	1,74	5,92
	0,5	25 – 300	-74,85	37,42	3,13	0,009	3,70	
	5	25 – 300	-44,37	22,18	17,05	0,098	8,63	
Gd	0,1	25 – 300	-13,06	6,53	27,17	--	10,89	12,69
	0,5	25 – 280	-7,94	3,97	24,03	--	10,24	
	5	25 – 290	-8,97	4,48	24,35	--	10,31	
Tb	0,1	25 – 300	-17,88	8,94	34,92	--	12,35	14,97
	0,5	25 – 300	-15,90	7,95	35,12	--	12,38	
	5	25 – 290	-17,88	8,94	33,02	--	12,01	
Dy	0,5	25 – 300	-5,53	2,76	33,12	--	12,03	16,16
	5	25 – 300	-11,86	5,93	47,13	--	14,34	
Y	0,5	25 – 230	-4,89	2,44	0,42	0,006	1,35	5,92
	5	25 – 300	-10,63	5,31	4,56	0,037	4,46	
Ho	0,5	25 – 300	-5,37	2,68	41,37	--	13,44	16,12
	5	25 – 290	-10,51	5,25	39,89	--	13,20	
Er	0,5	25 – 210	-16,91	8,45	33,91	--	12,17	14,80
	5	25 – 300	-18,85	9,42	33,66	--	12,12	
Tm	0,1	25 – 290	-63,07	31,53	29,81	--	11,41	12,23
	0,5	25 – 300	-47,44	23,72	24,61	--	10,37	
	5	25 – 300	-44,17	22,08	22,53	--	9,92	
Yb	0,5	25 – 300	-8,58	4,29	6,33	0,009	5,26	8,73
	5	25 – 300	-10,83	5,41	64,50	0,059	16,78	
Lu	0,5	25 – 240	-19,13	9,56	1,06	0,004	2,15	5,92
	5	15 – 300	-14,60	7,30	8,39	0,023	6,05	

Através dos valores negativos obtidos para θ_w , para qualquer dos campos aplicados, observa-se que todos os pirocloros apresentam correlações antiferromagnéticas. Os valores obtidos para θ_w e C não possuem um comportamento com tendência simples para a série, podendo variar consideravelmente em relação ao campo aplicado, momento magnético do terra rara e a massa utilizada na medida.

Quando os terras raras possuem momento magnético maior do que $7,57 \mu_B$ – i. e., Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Tm – os μ_{exp} encontrados são muito parecidos entre si e diminui um pouco com o aumento campo magnético aplicado; o comportamento mais significativo deste processo refere-se a amostras Tm. A exceção fica por conta da amostra com Dy (o maior momento magnético da série), onde claramente observa-se o comportamento inverso. Apesar disso, os valores obtidos de μ_{exp} são relativamente próximos dos μ_{teo} obtidos pela equação para a fórmula do pirocloro.

Para as amostras Pr, Nd, Sm, Eu, Y, Yb e Lu, os valores de μ_{exp} aumentam fortemente com o aumento do campo magnético aplicado, onde μ_{exp} obtidos pra $B = 5$ T são os que mais se aproximam do μ_{teo} calculado. A exceção se deve a amostra de Yb, que apresenta o comportamento inverso, o qual é atribuído ao fato do μ_{Yb} ($4,54 \mu_B$) é semelhante ao μ_{Fe} ($5,92 \mu_B$). O χ_0 é menor, para todas as amostras, quando o campo magnético aplicado é menor, onde os dados obtidos são “quase” retas ou apresentam comportamento linear em certas temperaturas. Para os pirocloros, esta contribuição esta associada ao efeito do campo cristalino na amostra e foi utilizada para $Nd_2(BSb)O_7$ ($B = Ga$ e Sc) [113].

Os dados obtidos para esta série concordam com os resultados reportados na literatura por Bramwell *et. al.* para $Gd_2Ti_2O_7$ [59]. No entanto, segundo Raju *et. al.* [43] o ordenamento de longo alcance acontece, dependendo do substitucional de $A_2Ti_2O_7$, com interações ferromagnéticas para Gd ($\sim 0.97K$), Er ($\sim 1.25K$) e Yb ($\sim 0.21 K$). Para $A = Tb$, Dy, Ho e Tm não houve ordenamento. De maneira geral, nossos resultados diferem dos obtidos por Taira *et al.* [147] para $A_2Ru_2O_7$ ($A = Pr$, Nd, Sm e Eu), onde se observou transição magnética.

As medidas de magnetização em função de campo magnético aplicado, M (H), realizadas em diferentes temperaturas (50 K, 25 K, 10 K e 2 K), são mostradas na Figura 78. Gráficos por elemento terra rara, nas diferentes temperaturas de caracterização, são apresentados no apêndice D.

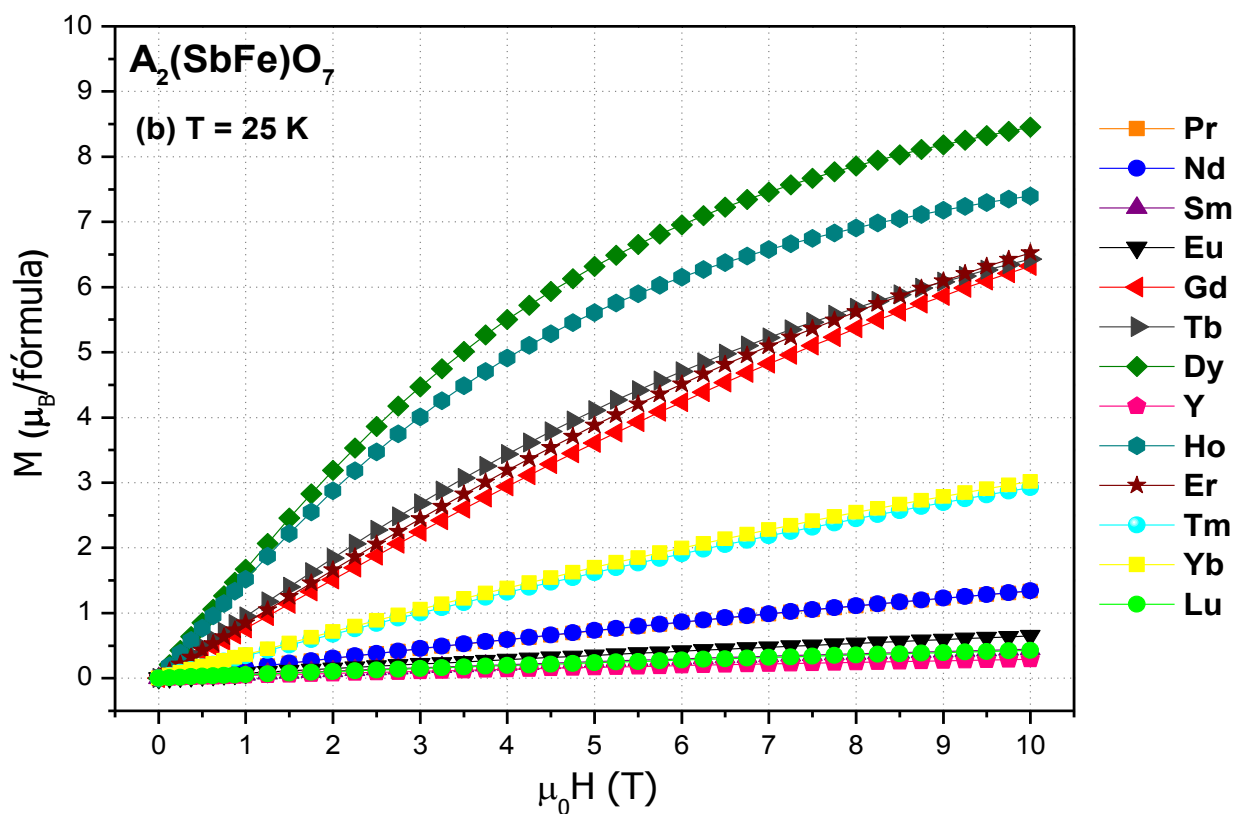
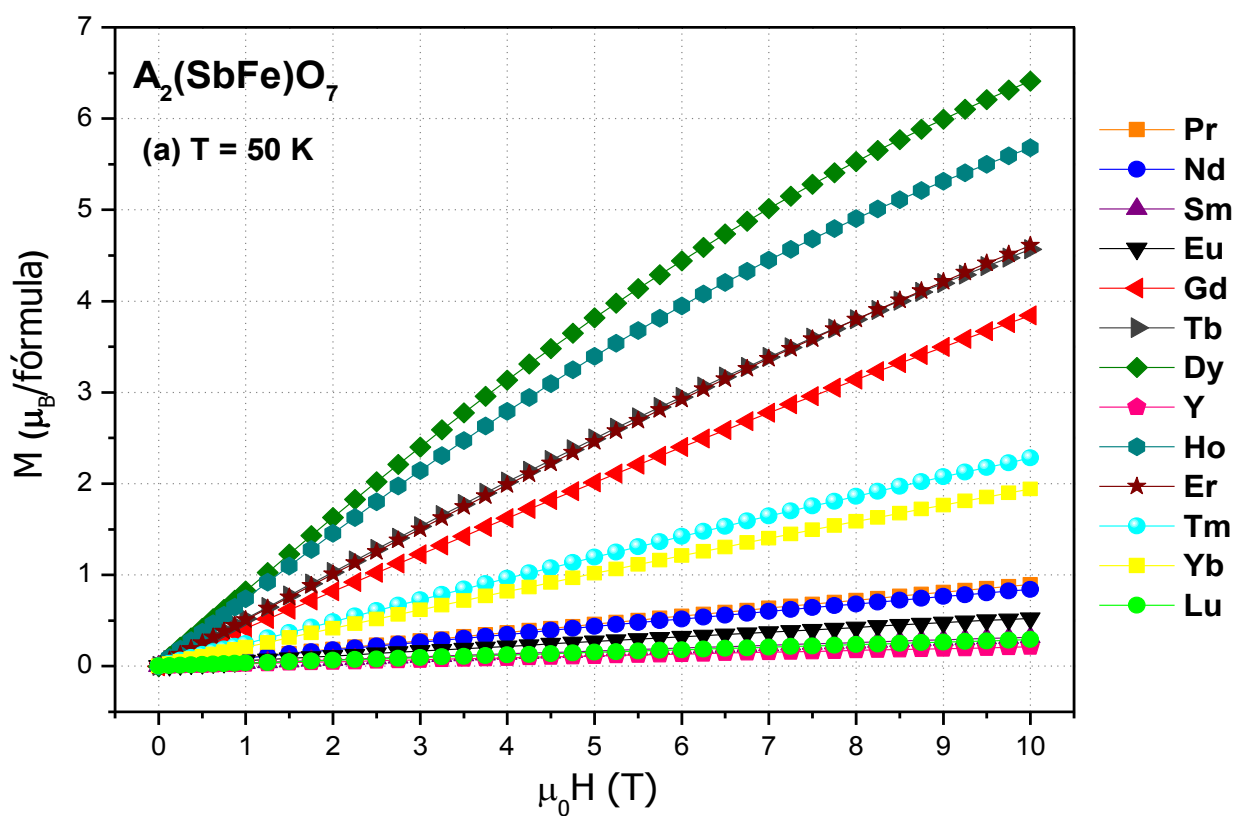
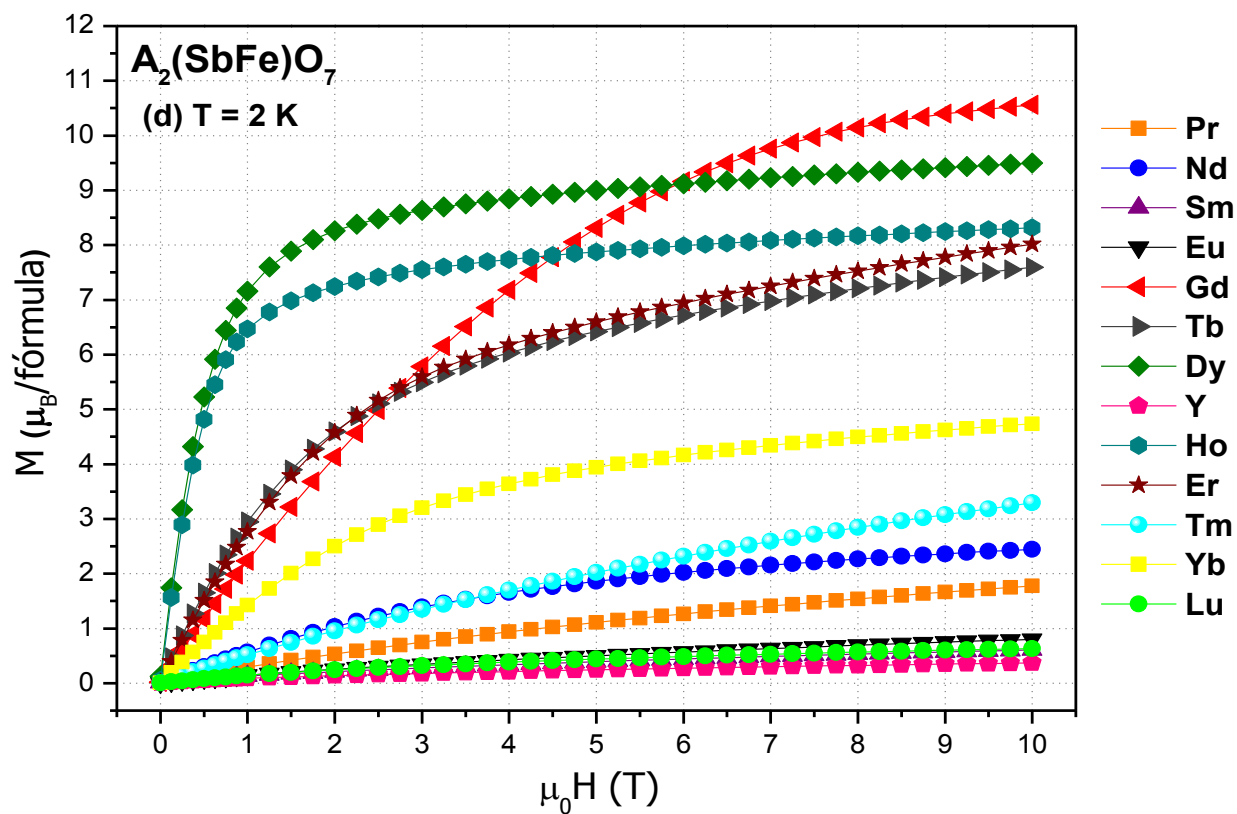
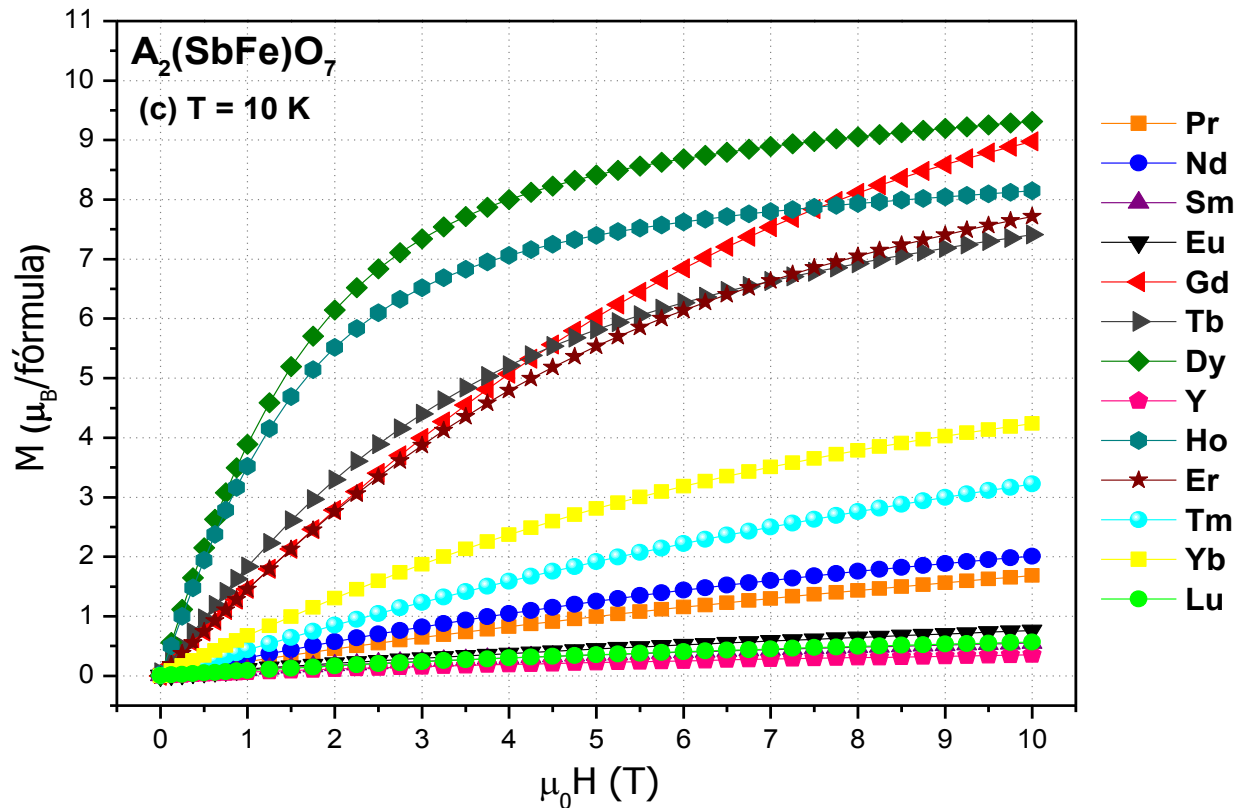


Figura 78: Magnetização em função do campo magnético aplicado, medidas para a série $A_2(SbFe)O_7$ nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d).

Figura 78 (continuação):



Os resultados das medidas de $M(B)$ realizadas na temperatura de 50 K revelam, para a maioria das amostras, um comportamento linear ou quase linear, sem evidências de saturação, até o campo magnético máximo aplicado. Porém, mudanças ocorrem nos resultados obtidos a 25 K e, com mais intensidade, nas medidas realizadas em 10 K, principalmente, para as amostras de Ho, Dy, Er, Tb e Gd. No entanto, os resultados mais significativos na presente análise são aqueles respectivos às medidas na temperatura de 2 K. Todas as curvas mostram algum grau de curvatura, como indicativo para a saturação, que deve ocorrer para campo aplicado > 10 T. O efeito é menos visível para Y, Lu e Eu (momentos magnéticos menores) e mais evidentes para Ho, Dy e Gd (momentos magnéticos maiores)

As medidas de Ho, Dy e Gd apresentam magnetização de saturação na ordem de 8 a $10 \mu_B$ para a temperatura de 2 K. Na verdade, os sinais da saturação, destas amostras, já eram observados na temperatura de 10 K. As demais que amostras apresentaram indícios de saturação foram Er ($\sim 8 \mu_B$), Tb ($\sim 7,5 \mu_B$), Yb ($\sim 4,8 \mu_B$) e Nd ($\sim 2,3 \mu_B$).

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R)

As medidas de magnetização e do respectivo inverso da susceptibilidade magnética, ambos em função da temperatura, realizadas para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), são mostradas nas Figuras 79 e 80. Estes mesmos resultados, graficados para temperaturas < 50 K, são apresentados no apêndice D.

Mais uma vez, a magnitude das magnetizações é maior para os cátions Dy, Gd, Ho, Er e Tb, que têm momento magnético relativamente grande e menor para as terras raras que têm os menores momentos magnéticos, para quase todo o intervalo de temperatura. Verifica-se, novamente, a existência de regiões distintas, semelhante às identificadas para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$. Essa separação acontece devido aos momentos magnéticos das terras raras. As curvas $M(T)$ revelam que, mesmo para as amostras que possuem μ_{eff} maior, também, não são observados ordenamento magnético de longo alcance.

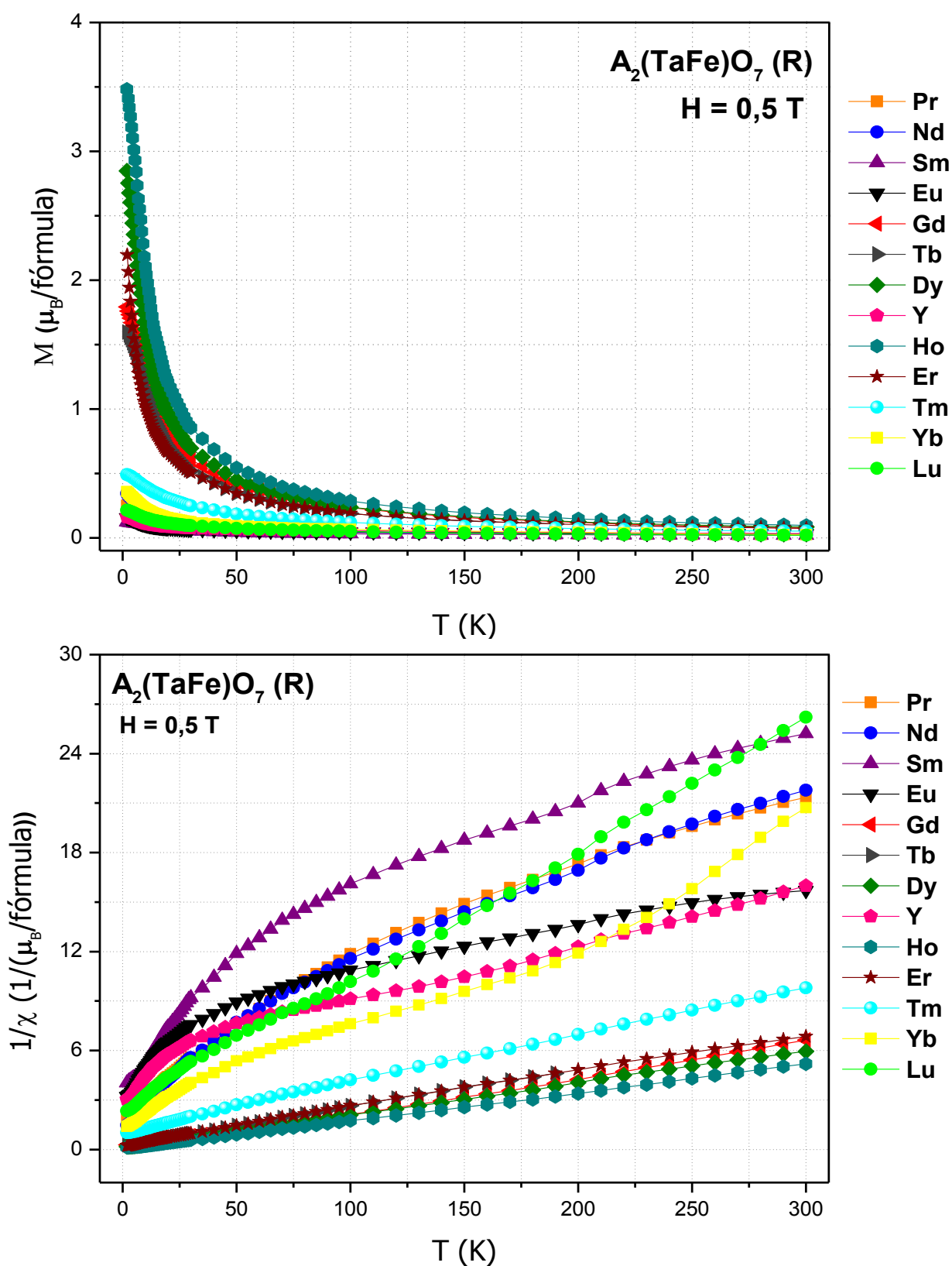


Figura 79: Magnetização e o inverso da susceptibilidade magnética vs. Temperatura, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), com campo aplicado de 0,5 T.

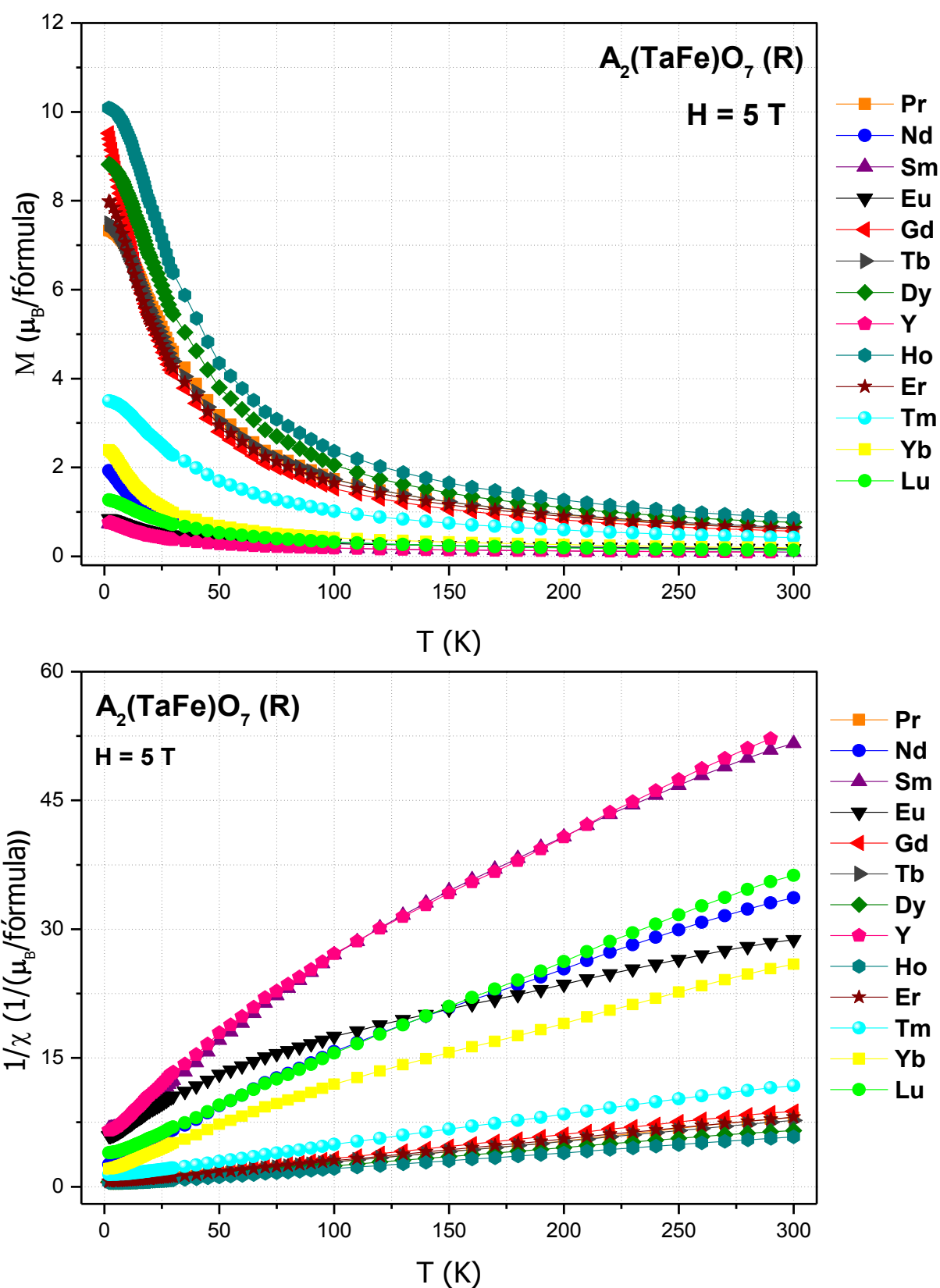


Figura 80: Magnetização e inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), com campo aplicado de 5 T.

Os gráficos χ^{-1} (T) e M (T) para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), obtidos a partir das medidas realizadas no campo magnético 5 T, foram ajustados pela lei de Curie e os resultados são apresentado nas Figuras 81 e 82, respectivamente. Os critérios de ajuste foram os mesmos dos utilizados para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

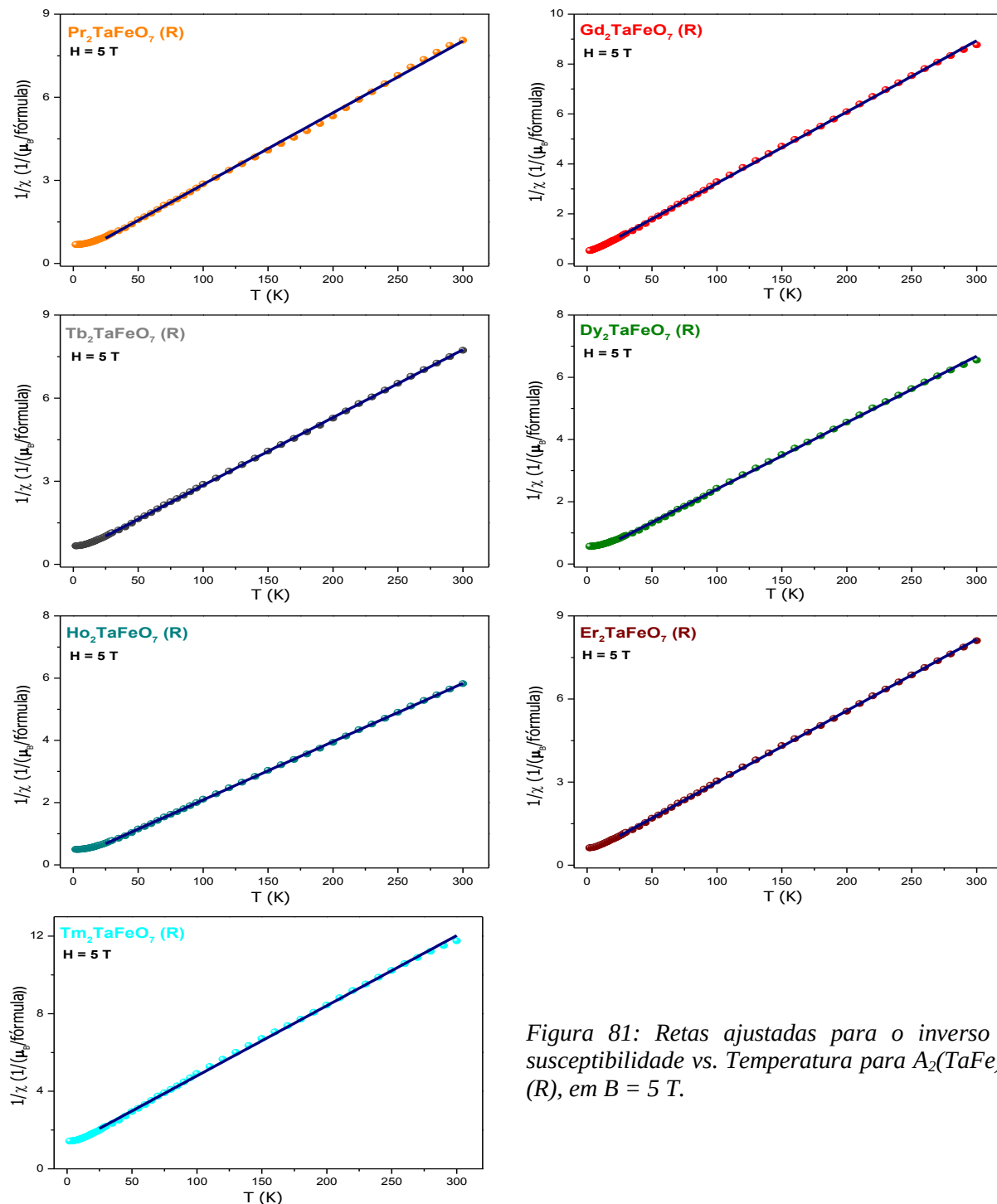


Figura 81: Retas ajustadas para o inverso da susceptibilidade vs. Temperatura para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), em $B = 5$ T.

No apêndice D, são mostradas as medidas das amostras que não foram ajustas em cada uma das situações. Na Tabela 32 são apresentados os valores de obtidos pelo ajuste de Curie-Weiss.

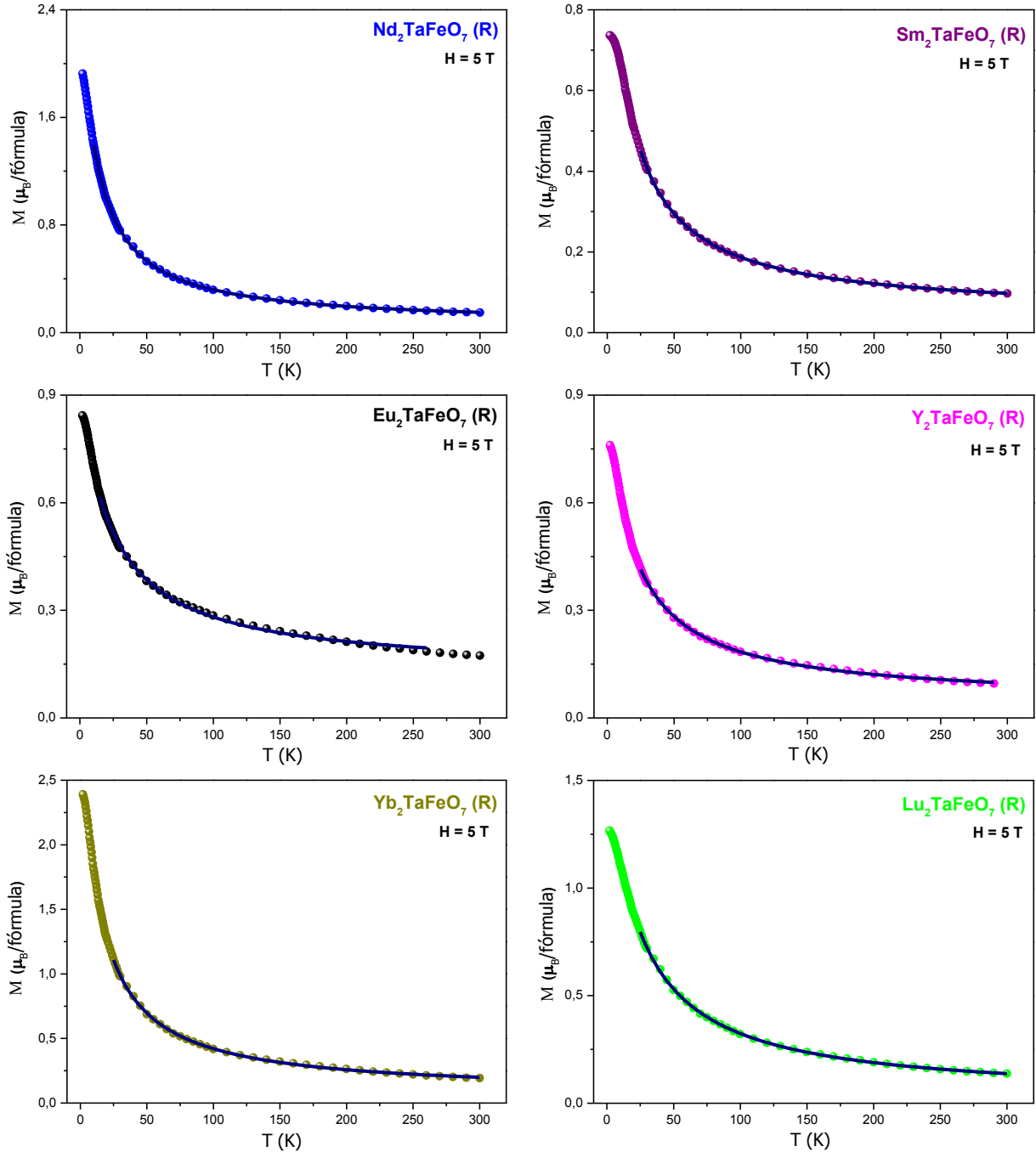


Figura 82: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5$ T, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).

Tabela 32: Parâmetros magnéticos obtidos para os pirocloros da série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R). ΔT indica o intervalo de temperatura no qual foram tomados os pontos para a regressão linear.

A	H (T)	ΔT	θ_w (K)	f >	C (K. μ_B /T.f.u)	χ_0 (μ_B /for.)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{teo} (μ_B)
Pr	0,5	10 – 280	-5,52	2,76	22,40	0,056	9,89	7,79
	5	25 – 300	-15,87	7,94	214,86	0,072	30,63	
Nd	0,5	25 – 300	-13,35	6,68	3,35	0,013	3,82	7,83
	5	10 – 300	-11,40	5,70	29,32	0,056	11,31	
Sm	0,5	25 – 300	-18,26	9,13	1,94	0,014	2,91	6,04
	5	25 – 300	-15,16	7,58	16,22	0,046	8,42	
Eu	0,5	15 – 300	-23,42	11,71	2,19	0,026	3,09	5,92
	5	15 – 260	-23,85	11,93	18,96	0,128	9,10	
Gd	0,5	25 – 300	-4,20	2,10	47,13	--	14,34	12,69
	5	25 – 300	-12,85	6,43	34,99	--	12,36	
Tb	0,5	25 – 190	-11,79	5,90	42,90	--	13,69	14,97
	5	25 – 300	-16,61	8,31	40,86	--	13,36	
Dy	0,5	25 – 300	-6,16	3,08	50,92	--	14,91	16,16
	5	25 – 300	-12,58	6,29	46,78	--	14,29	
Y	0,5	10 – 300	-23,46	11,73	2,59	0,029	3,36	5,92
	5	25 – 300	-20,40	10,20	16,71	0,045	8,54	
Ho	0,5	25 – 300	-3,10	1,55	58,97	--	16,05	16,12
	5	25 – 300	-11,45	5,73	53,40	--	15,27	
Er	0,5	25 – 300	-16,91	8,46	45,21	--	14,05	14,80
	5	25 – 300	-15,95	7,98	38,73	--	13,00	
Tm	0,5	25 – 300	-42,61	21,31	34,64	--	12,30	12,23
	5	25 – 300	-32,54	16,27	27,64	--	10,99	
Yb	0,5	25 – 300	-39,54	19,77	8,32	0,004	6,03	8,73
	5	25 – 300	-12,87	6,44	39,12	0,074	13,07	
Lu	0,5	25 – 300	-48,19	24,10	7,21	0,001	5,61	5,92
	5	25 – 300	-22,88	11,44	36,99	0,023	12,71	

Na tabela acima, podemos observar que os valores de θ_w também são todos negativos, revelando correlações antiferromagnéticas. Mais uma vez, os valores obtidos para θ_w e C não possuem um comportamento com tendência evidente para a série.

Novamente, os μ_{exp} encontrados são numericamente muito próximos, diminuindo um pouco com o aumento do campo magnético aplicado para Gd, Tb e Dy; o inverso acontece para Ho, Er e Tm. Mesmo assim, os valores obtidos para μ_{exp} são próximos dos μ_{teo} calculados para os pirocloros. Para estas amostras, os valores de μ_{exp} aumentam fortemente com o aumento do campo magnético aplicado, porém ambos são parecidos com os valores μ_{teo} calculados. O destaque deve-se à amostra de Lu, que apresenta μ_{exp} , para $B = 0,5$ T, muito próximo ao μ_{teo} , cuja componente magnética provém somente do μ_{Fe} ($5,92 \mu_{\text{B}}$).

As medidas de magnetização versus campo magnético aplicado, M (H), realizadas em diferentes temperaturas (50 K, 25 K, 10 K e 2 K), são mostradas na Figura 78 para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R). Gráficos por elemento terra rara, nas diferentes temperaturas de caracterização, são apresentados no apêndice D.

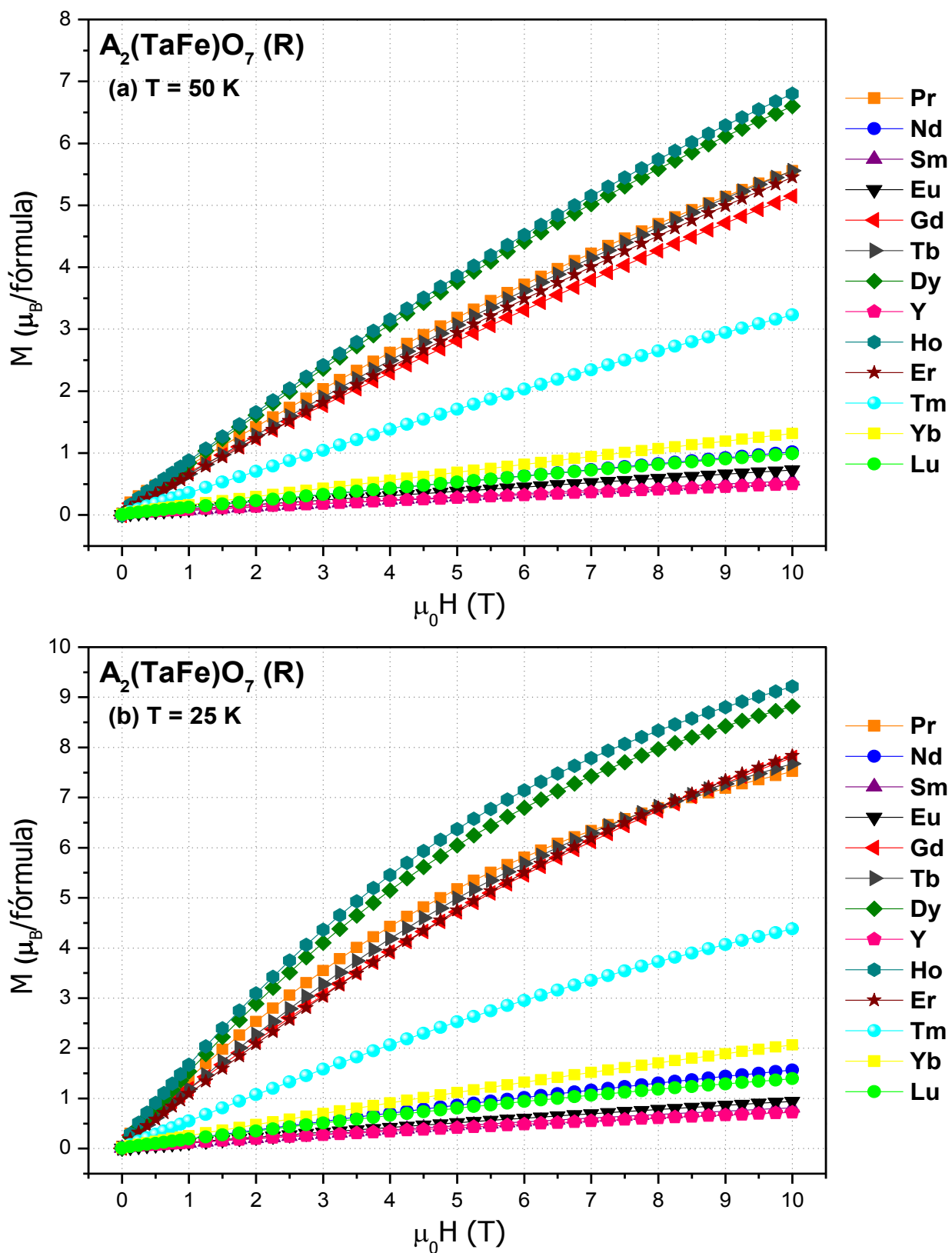
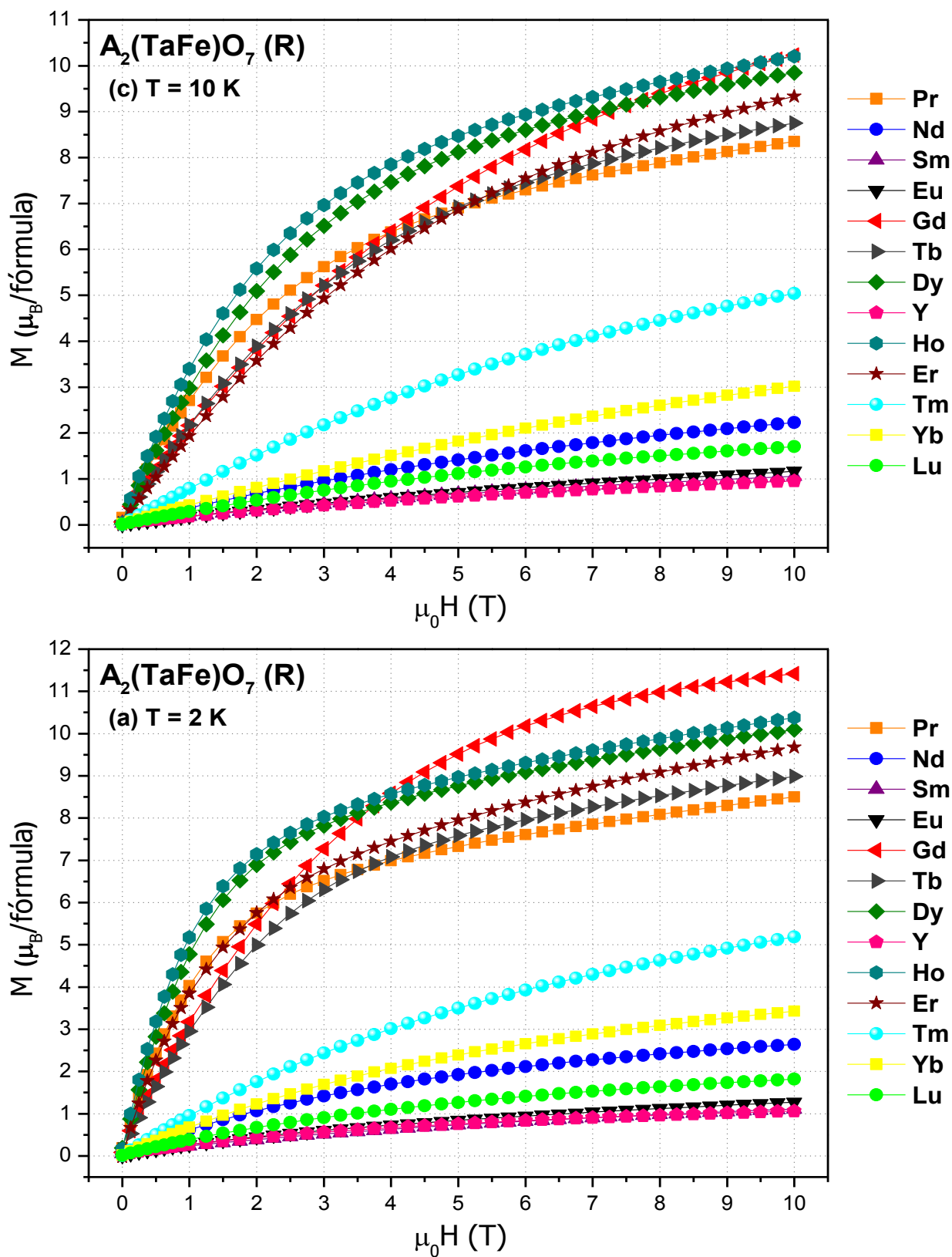


Figura 83: Magnetização em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d), para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R)

Figura 83 (continuação):



Para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R), os gráficos das medidas de magnetização versus campo aplicado apresentam, claramente, duas regiões que concentram os resultados obtidos. Ou seja, as amostras com maior (Gd, Ho, Dy, Er, Tb e Pr) e menor (Yb, Nd, Lu, Eu, Y e Sm) intensidade de magnetização, o caso intermediário é a amostra Tm. Isso é atribuído aos momentos dos terras raras e do ferro na estrutura do pirocloro.

Na temperatura de 50 K, os resultados das medidas realizadas, para todas as amostras, mostram um comportamento linear para a magnetização, sem evidências de saturação, até o campo magnético máximo aplicado. Entretanto, as mudanças começam ocorrer nos resultados obtidos para 25 K e, com mais intensidade, nas medidas realizadas em 10 K, principalmente, para as amostras de Ho, Dy, Er, Tb, Gd e Pr. Apesar disso, os resultados mais significativos são aqueles respectivos às medidas na temperatura de 2 K. Nesta temperatura, as curvas mostram algum grau de curvatura, como indicativo para a saturação, como nos pirocloros de Tb ($9 \sim \mu_B$), Gd ($\sim 11,5 \mu_B$), Dy ($\sim 10 \mu_B$), Ho ($\sim 10,4 \mu_B$), Er ($\sim 9,7 \mu_B$) e Pr ($\sim 8,5 \mu_B$). O efeito é menos visível para Y, Lu e Eu, onde o momento magnético é menor ou nulo.

4.5 Calorimetria

SISTEMA $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$

As medidas de calor específico (C_p) em função de temperatura, para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, são mostradas na Figura 84.

Observa-se que o comportamento das curvas na maior parte do gráfico – i.e., redução monotônica de C_p com a diminuição da temperatura - é, praticamente, o mesmo para todas as amostras, lembrando aquele dos pirocloros $A_2\text{Ir}_2\text{O}_7$ (Figura 44) e $A_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (Figura 46), inclusive quanto à ordem de grandeza de C_p .

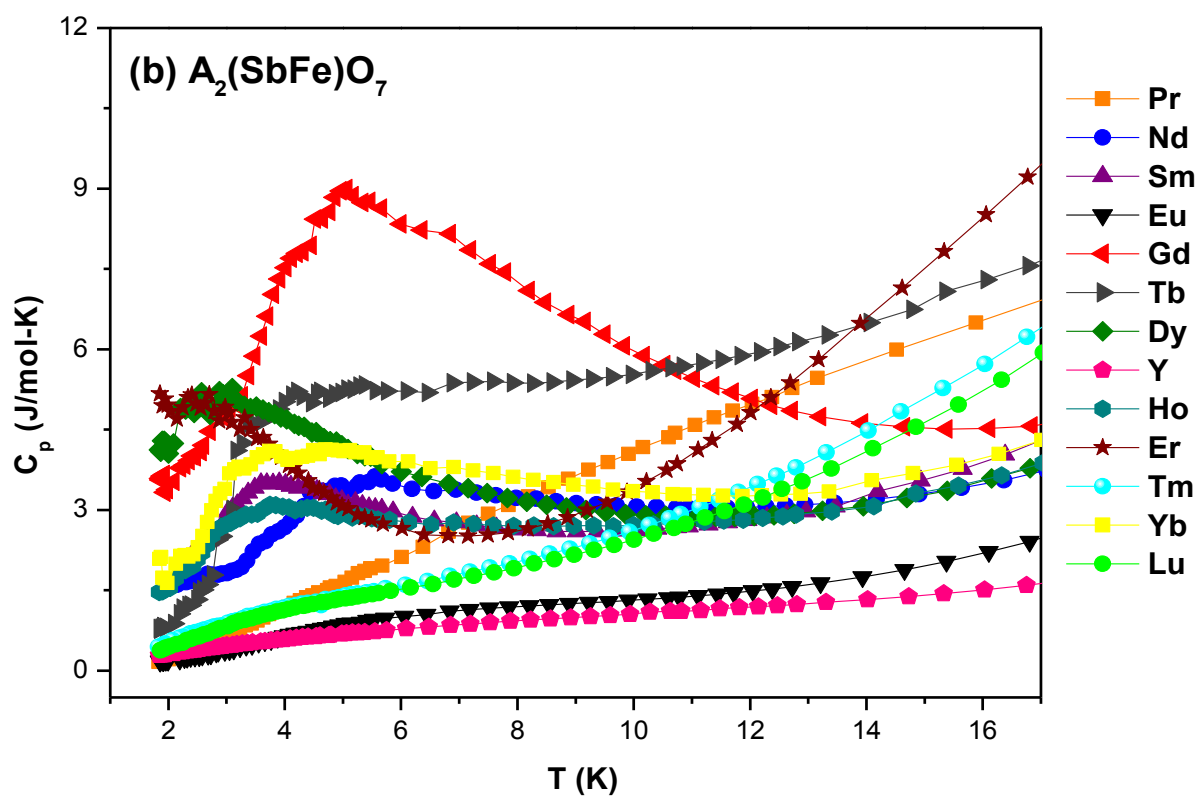
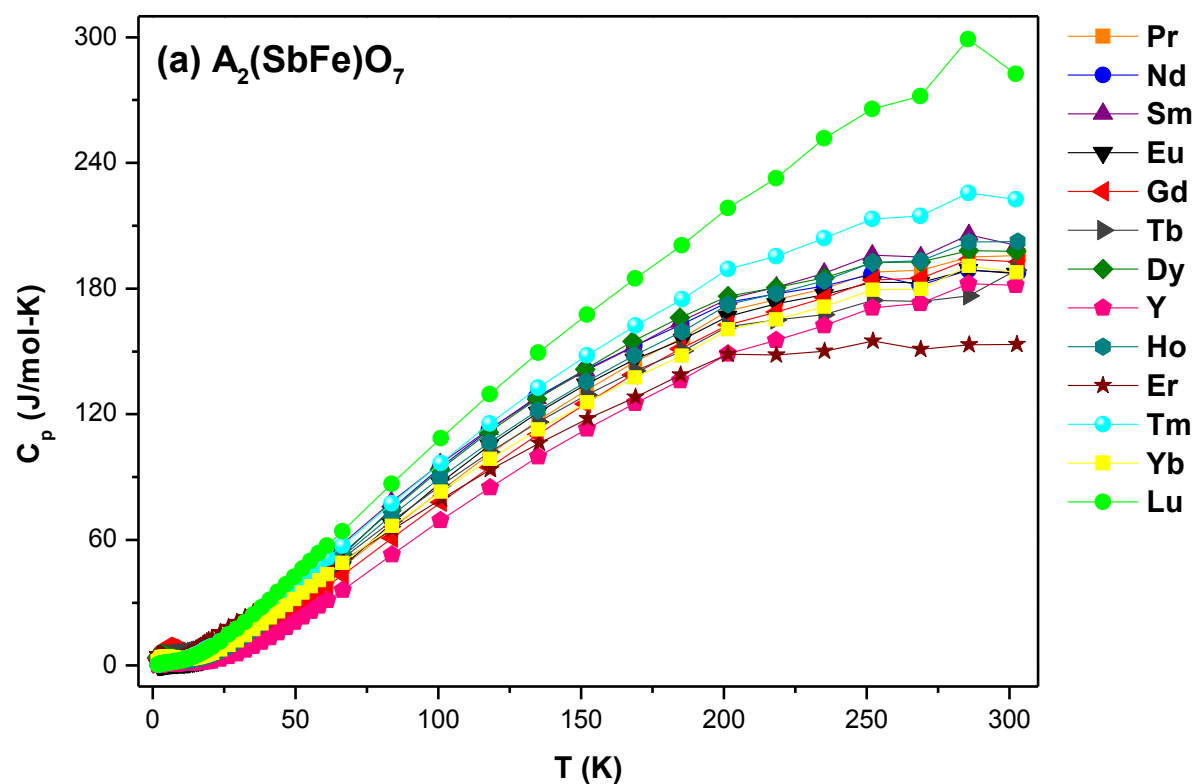


Figura 84: Calor específico vs. temperatura para $A_2(SbFe)O_7$: (a) medidas entre 1,8 K e 300 K, (b) “zoom” das medidas até 20 K.

A partir da Figura 84 (b), com a amplificação das escalas, verifica-se que em baixas temperaturas há dois grupos de resultados distintos para as amostras caracterizadas: de um lado, estão os pirocloros que apresentam alguma alteração ou anomalia na tendência de queda do calor específico e, de outro, aqueles para os quais o calor específico não apresenta variação significativa de tendência.

No primeiro grupo estão as amostras Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er e Yb, que apresentam “ombros” nas curvas em baixa temperatura, mas sem representar um fenômeno térmico suficientemente intenso para ser atribuído a interações magnéticas de longo alcance. No entanto, estes “ombros” ou picos incompletos são indicadores de ordenamento magnético de curto alcance. A exceção – quanto à intensidade da anomalia - refere-se à amostra com Gd, a qual apresenta um pico completo (e mais intenso), indicando uma transição a partir de $T \approx 15$ K. Esta transição é semelhante àquela observada para o $Gd_2Ru_2O_7$ em $T \approx 35$ K [30] e $Gd_2Mo_2O_7$ em $T \approx 15$ K (ver Figura 47). Por hipótese, aqui se desconsidera qualquer contribuição de rede para C_p , dado não haver nenhuma evidência de transições estruturais. Assim, estas três anomalias – maiores do que para outros terras raras - podem ser atribuídas ao cátion Gd^{3+} , que tem momento magnético com origem exclusiva no momento angular de spin.

No segundo grupo estão as amostras com Lu, Tm, Y, Eu e Pr, que mantiveram um comportamento térmico com poucas variações na região de temperaturas baixas, com C_p diminuindo quase linearmente com a redução de T .

Em princípio, pode-se correlacionar a formação de grupos com a magnitude dos momentos magnéticos dos terras raras – i. e., *momentos magnéticos grandes* $\rightarrow$ *primeiro grupo* + *momentos magnéticos nulos ou pequenos* $\rightarrow$ *segundo grupo*. Entretanto, Tm e Pr são exceções evidentes no segundo grupo, para os quais não se tem explicações.

A identificação de ordem, parcial e de curto alcance, nos momentos magnéticos dos cátions férricos em temperaturas abaixo de 10 K – como evidenciado pela espectroscopia Mössbauer para Lu, Eu e Y, por exemplo – sem reflexo considerável na curva de C_p destes terras raras -, permite inferir que quando “ombros” ou picos aparecem nas outras curvas de C_p para $T < 10$ K, estes são devido à ordem – plausivelmente, parcial e de curto alcance – dos momentos magnéticos dos terras raras.

Além disso, aponte-se que os casos presentes, isto é, com Fe/Sb ocupando o sítio B, são diferentes daqueles descritos Tairi *et al.* [30], quando 100% de rutênio ocupam o sítio B, resultando em picos bem definidos na curvas de C_p para todos os terras raras (ver Figura 45).

SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R)

Os resultados de calor específico em função de temperatura para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) são mostrados na Figura 85, numa varredura semelhante à da Figura 84. Medidas preliminares para, $20 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$ (não mostradas), não revelaram qualquer possível transição magnética, repetindo o que ocorre para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

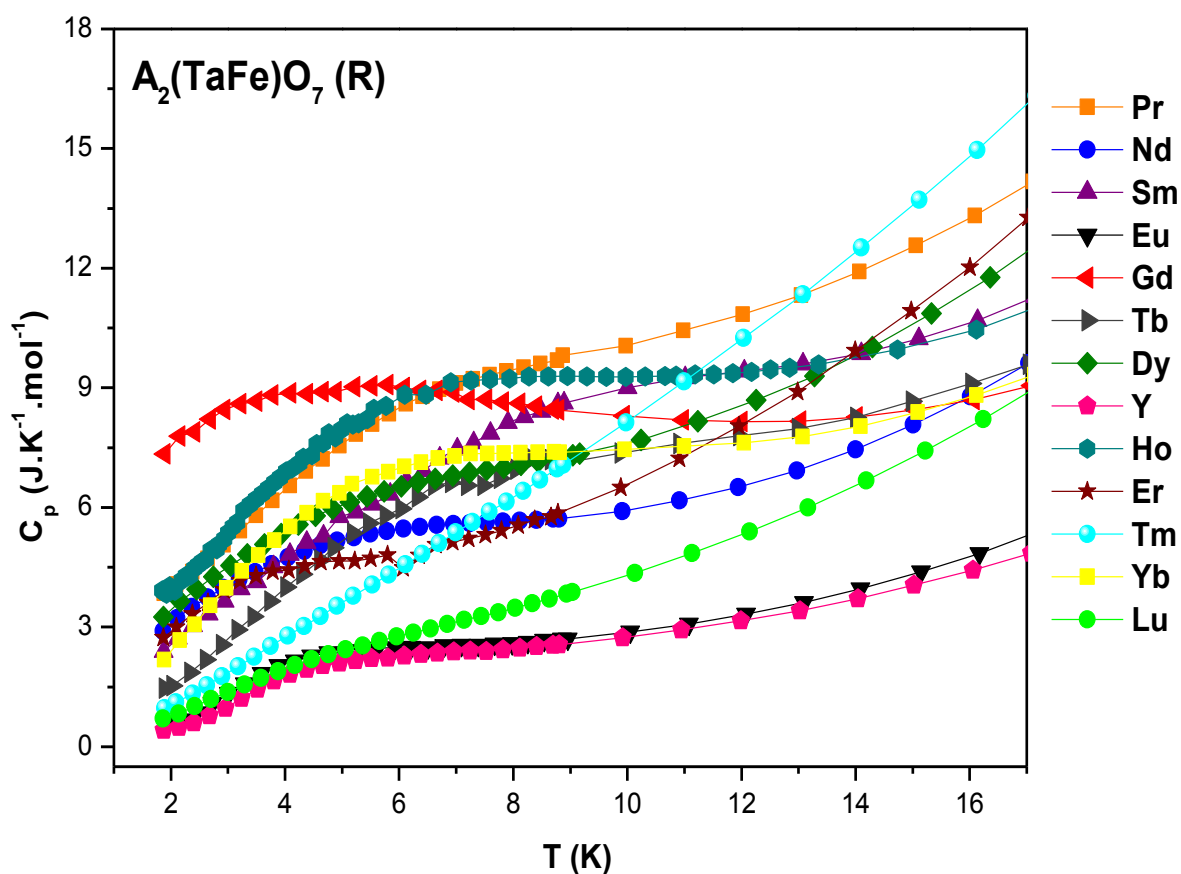


Figura 85: Calor específico vs. temperatura para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).

Os resultados obtidos para as amostras $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R) são semelhantes aos anteriores. Novamente, não há evidência de algum ordenamento magnético de longo alcance até 1,8 K. No que toca à presença das anomalias do calor específico, mais visíveis (embora pouco intensas) em baixas temperaturas, mais uma vez estes comportamentos estão correlacionados com os maiores momentos magnéticos dos terras raras e são atribuídos a interações magnéticas de curto alcance. No caso dos pirocloros com Eu, Y e Lu, as anomalias minimamente visíveis na região de baixas temperaturas, devem-se somente aos ferros existentes na estrutura.

Depreende-se, destas análises, que a estrutura cristalográfica, cúbica ou romboédrica, não é determinante no comportamento de Cp para pirocloros do tipo $A_2(\text{BFe})\text{O}_7$.

4.6 Difração de nêutrons

Os difratogramas de nêutrons refinados, para as amostras $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ (onde A = Dy, Nd e Yb) medidas em 100 K, 60 K e 1,4 K, são apresentados nas Figuras 86 a 88 (os demais são mostrados no apêndice E). Os perfis de difração foram refinados considerando-se dois padrões, simultaneamente presentes: (i) um para a fase pirocloro (simetria $Fd-3m$), e (ii) outro respectivo à fase do porta-amostra (i.e., V_2O_3 ; simetria $Im-3m$). O procedimento se justifica, pois, de maneira geral, não foi possível identificar na medida outros picos suficientemente intensos, além daqueles originados pela(s) estrutura(s) cristalográfica(s) citada(s). Ou seja, não há evidência nos difratogramas da ocorrência de ordem magnética (antiferromagnética ou ferromagnética) de longo alcance ou de outras fases estruturais.

Os parâmetros estruturais refinados são listados na Tabela 33, onde se percebe que não se alteram significativamente quando a temperatura de medida é variada. Na Figura 89 é mostrado o parâmetro de rede (médio) - obtido na difração de nêutrons – em função do raio iônico do terra rara. Observa-se, claramente, a relação linear entre ambos e o efeito da contração lantanídea. Numericamente, os valores obtidos para o parâmetro de rede na difração de raios X estão muito próximos aos valores obtidos para difração de nêutrons. A temperatura das medidas também não alterou significativamente os parâmetros de rede.

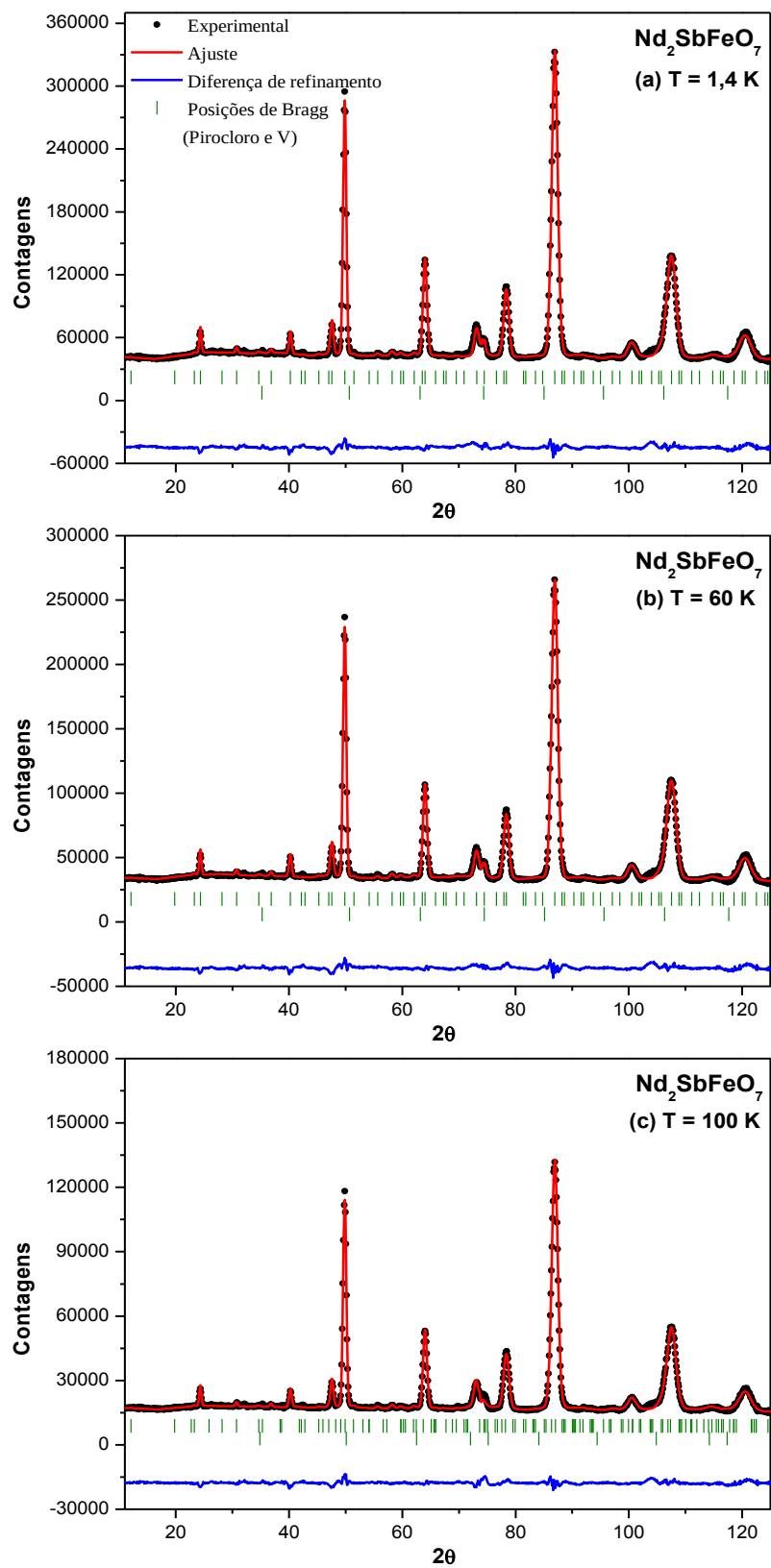


Figura 86: Difratogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Nd}_2\text{SbFeO}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.

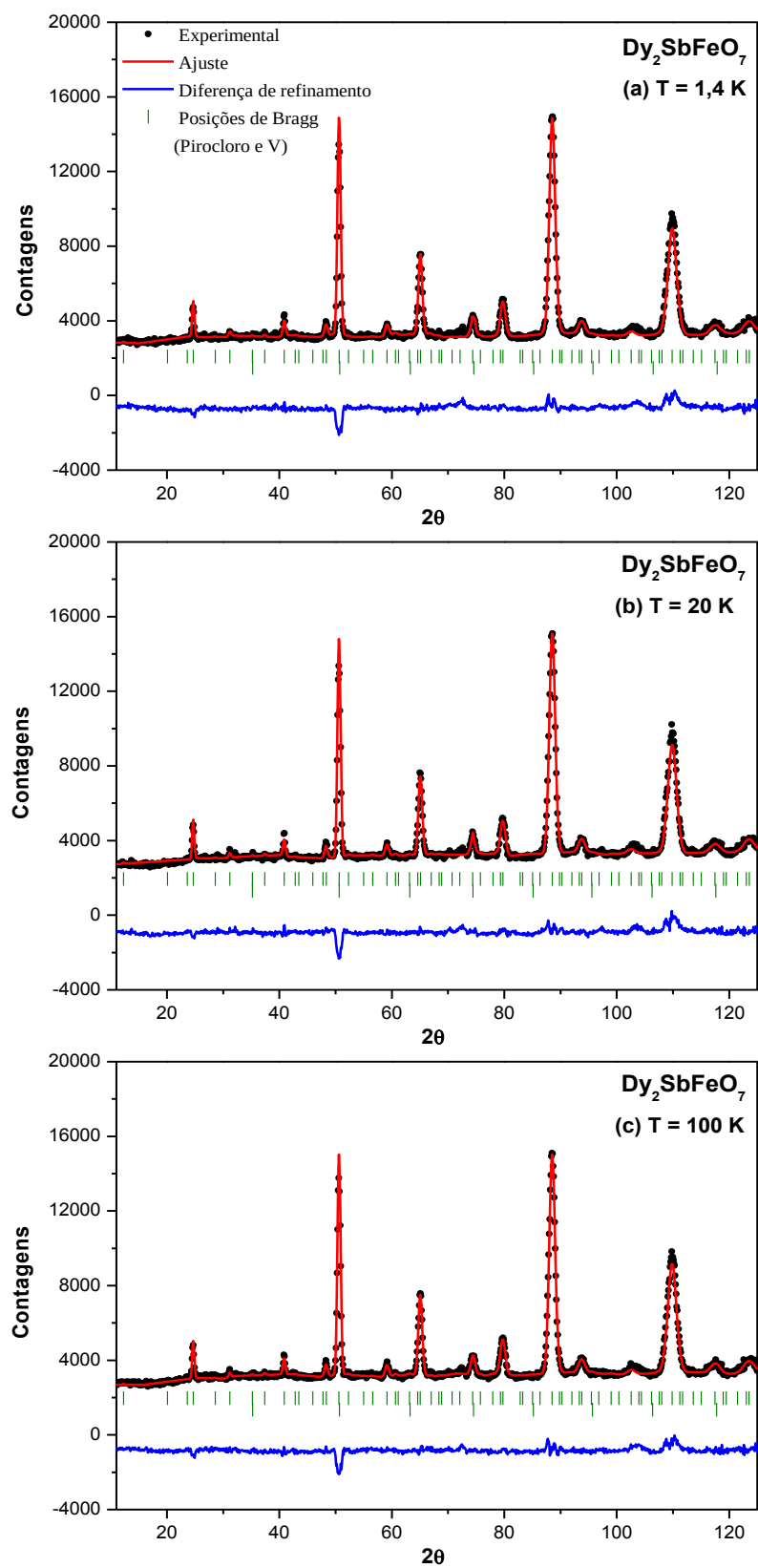


Figura 87: Difractogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Dy}_2\text{SbFeO}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.

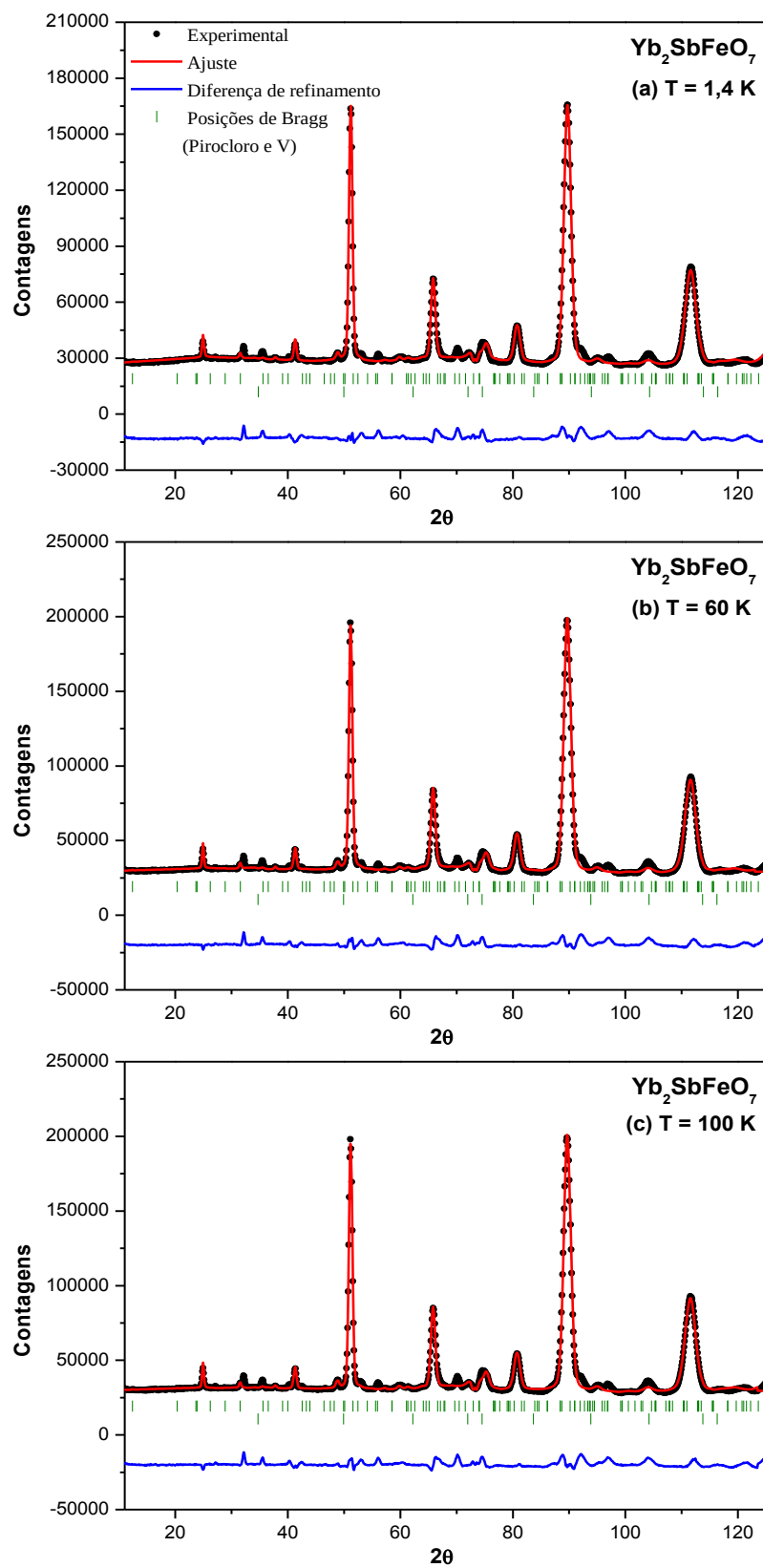


Figura 88: Difratogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Yb}_2\text{SbFeO}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.

Tabela 33: Parâmetros obtidos no refinamento dos difratogramas de nêutrons para $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

A	T (K)	a (Å)	χ^2	R_{wp} (%)
Nd	1,4	10,3612	47,2	8,66
	60	10,3616	43,8	9,42
	100	10,3625	19,8	8,85
Tb	1,4	10,2446	42,6	16,3
	60	10,2452	12,0	17,3
	200	10,2511	28,5	16,4
Dy	1,4	10,2112	6,6	16,7
	60	10,2118	6,0	16,0
	100	10,2126	4,8	14,1
Er	1,4	10,1580	12,4	13,0
	60	10,1584	12,0	12,8
	100	10,1609	15,2	13,5
Yb	1,4	10,1057	57,4	13,4
	60	10,1077	68,2	12,6
	100	10,1087	71,1	12,9

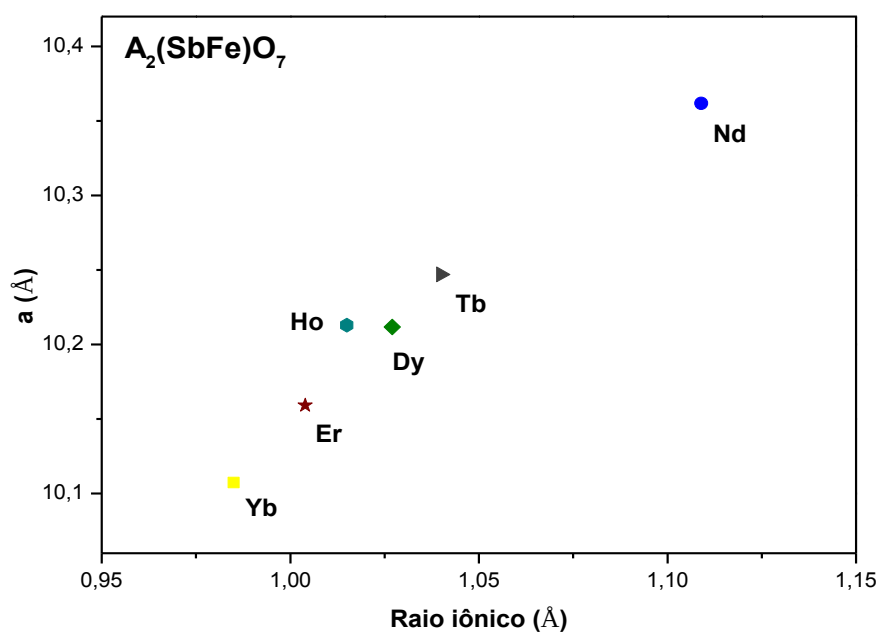


Figura 89: Parâmetro de rede (valores médios) em função do raio iônico do terra rara, obtido na difração de nêutrons, para os pirocloros $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

Varreduras em baixos ângulos, nos difratogramas de nêutrons obtidos em várias temperaturas para algumas amostras selecionadas, são mostradas nas Figuras 90.

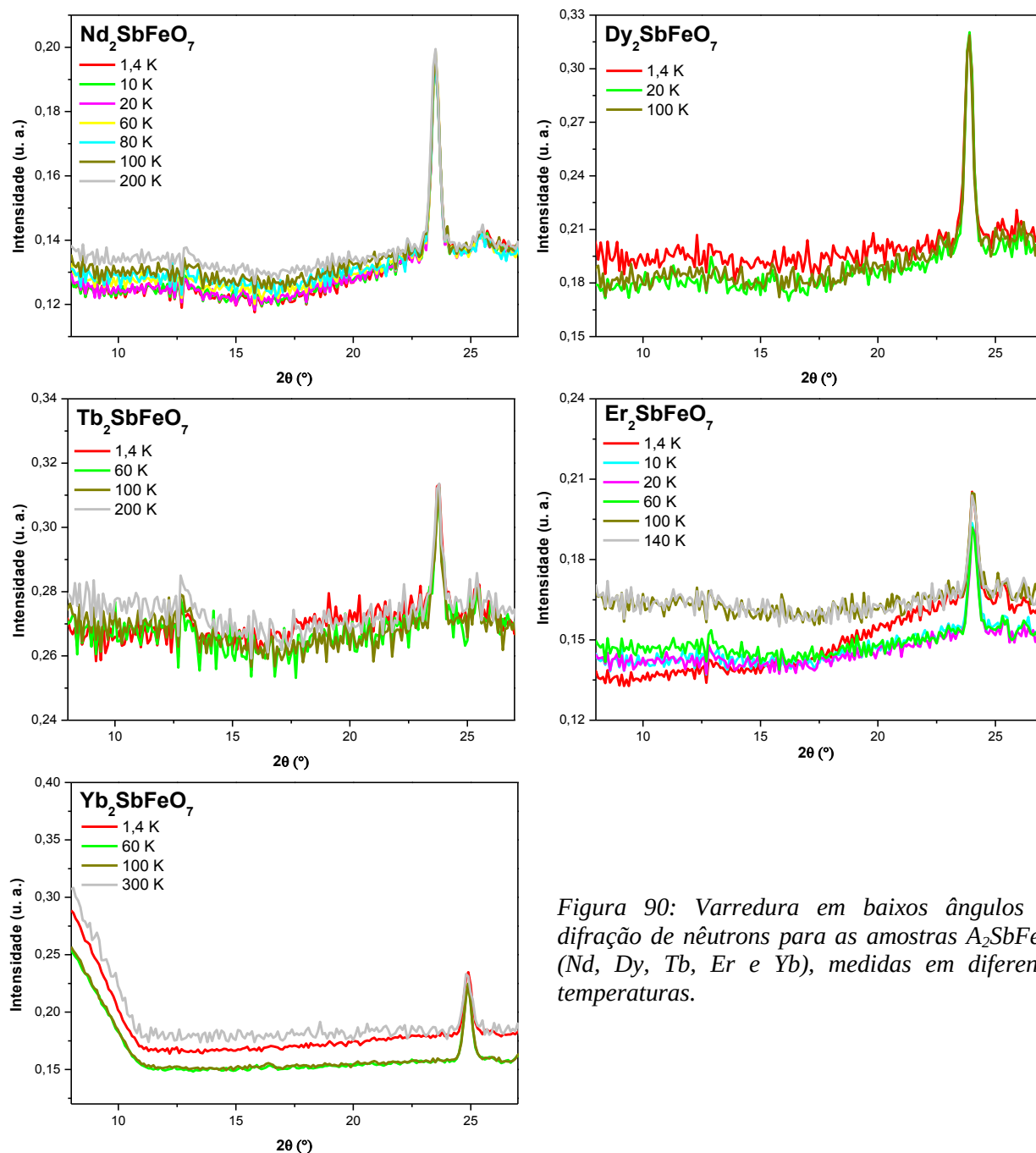


Figura 90: Varredura em baixos ângulos na difração de nêutrons para as amostras A_2SbFeO_7 (Nd, Dy, Tb, Er e Yb), medidas em diferentes temperaturas.

Para qualquer das amostras, não existe surgimento de novos picos com a redução da temperatura, o que implica na inexistência de ordem magnética de longo alcance.

5. CONCLUSÕES

As conclusões mais importantes da presente investigação são:

1 – Existem e são estáveis os pirocloros pseudoternários $A_2(FeB)O_7$, onde $B = Sb, Ta$ e $A = Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Y, Ho, Er, Tm, Yb$ e Lu ; vários destes foram sintetizados pioneiramente;

2 – Os pirocloros $A_2(FeSb)O_7$ cristalizam no sistema cúbico ($Fd3m$) e os $A_2(FeTa)O_7$ podem fazê-lo no sistema romboédrico ($R-3$) e, para $A = Nd, Sm, Eu$ e Dy , também no sistema cúbico ($Fd3m$);

3 - Para as três séries de pirocloros estudadas, o parâmetro de rede varia linearmente com o raio iônico do terra rara;

4 – Ferro e antimônio, ou ferro e tântalo, distribuem-se aleatoriamente no sítio 16c da estrutura cúbica de pirocloros $A_2(BFe)O_7$;

5 – O ferro tem preferência pelo sítio 3e da estrutura romboédrica para a maioria dos pirocloros $A_2(TaFe)O_7$ (R);

6 – Para a série $A_2(SbFe)O_7$, quanto menor o parâmetro de rede, maior a distorção do sítio do ferro;

7 – Para $T \leq 15$ K o ferro está parcialmente orientado em $A_2(SbFe)O_7$ e o campo magnético hiperfino (~ 40 T) não depende do terra rara; o mesmo vale para $A_2(TaFe)O_7$ (R) quando $T \leq 8$ K;

8 – Até 1,8 K não ocorrem transições magnéticas para ordem de longo alcance em qualquer dos pirocloros sintetizados;

9 – Na fase paramagnética, as correlações são antiferromagnéticas para pirocloros cúbicos ou romboédricos; todos pirocloros estudados revelaram-se magneticamente frustrados;

10 – Pirocloros com maior momento magnético obedecem à lei de Curie-Weiss, tenham estrutura cúbica ou romboédrica.

...

Perspectivas do Trabalho

(I) A principal questão que continua em aberto ao fim deste trabalho refere-se à determinação da orientação dos cátions férricos que se ordenam em baixas temperaturas, em redes planas ou tridimensionais; espera-se obter novas informações nesta linha aplicando as mesmas técnicas já usadas, mas em temperaturas ainda mais baixas, e em um número maior de pirocloros;

(II) Ainda com relação à aplicação de técnicas de caracterização em temperaturas mais baixas, seria importante determinar efetivamente a temperatura de transições magnéticas de longo alcance, de forma a estabelecer padrões de comparações com sistemas ternários onde às transições foram identificadas;

(III) Os resultados obtidos com a síntese pioneira de alguns pirocloros do tipo $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) nos levam a querer investigar mais sobre esses sistemas, direcionando o trabalho para a preparação de novas amostras (monofásicas), tentando estabelecer que faixas temperatura e de tempo de tratamento térmico são adequadas para tal; um estudo cristalográfico mais refinado para esta série será buscado.

6. APÊNDICES

Apêndice A – Propriedades dos elementos químicos

Tabela 34: Propriedade dos elementos químicos estudados [218, 219].

Íon (3+)	4f ⁿ	Estado fundamental	S	L	J	g	$\mu(\mu_B)$	g _J	Raio iônico (Å)	Peso atômico
Bi	-	-	0	0	0	0	0	0	1,170	208,9
La	0	¹ S ₀	0	0	--	0	0	0	1,160	138,9
Ce	1	² F _{5/2}	1/2	3	5/2	6/7	2,54	2,14	1,143	140,12
Pr	2	³ H ₄	1	5	4	4/5	3,58	3,20	1,126	140,40
Nd	3	⁴ I _{9/2}	3/2	6	9/2	8/11	3,62	3,28	1,109	144,24
Sm	5	⁶ H _{5/2}	5/2	5	5/2	2/7	0,84	0,72	1,079	150,35
Eu	6	⁷ F ₀	3	3	0	0	0	0	1,066	151,96
Gd	7	⁸ S _{7/2}	7/2	0	7/2	2	7,94	7	1,053	157,25
Tb	8	⁷ F ₆	3	3	6	3/2	9,72	9	1,040	158,82
Dy	9	⁶ H _{15/2}	5/2	5	15/2	4/3	10,63	10	1,027	162,50
Y	-	-	0	0	0	0	0	0	1,019	88,90
Ho	10	⁵ I ₈	2	6	8	5/4	10,60	10	1,015	164,93
Er	11	⁴ I _{15/2}	3/2	6	15/2	6/5	9,59	9	1,004	167,26
Tm	12	³ H ₆	1	5	6	7/6	7,57	7	0,994	168,93
Yb	13	² F _{7/2}	1/2	3	7/2	8/7	4,54	4	0,985	173,04
Lu	14	¹ S ₀	0	0	0	0	0	0	0,977	174,97
Fe	-	⁶ S _{5/2}	0	5/2	5/2	5,92	5,92	2	0,640	55,84

Apêndice B – Medidas de difração de raios X

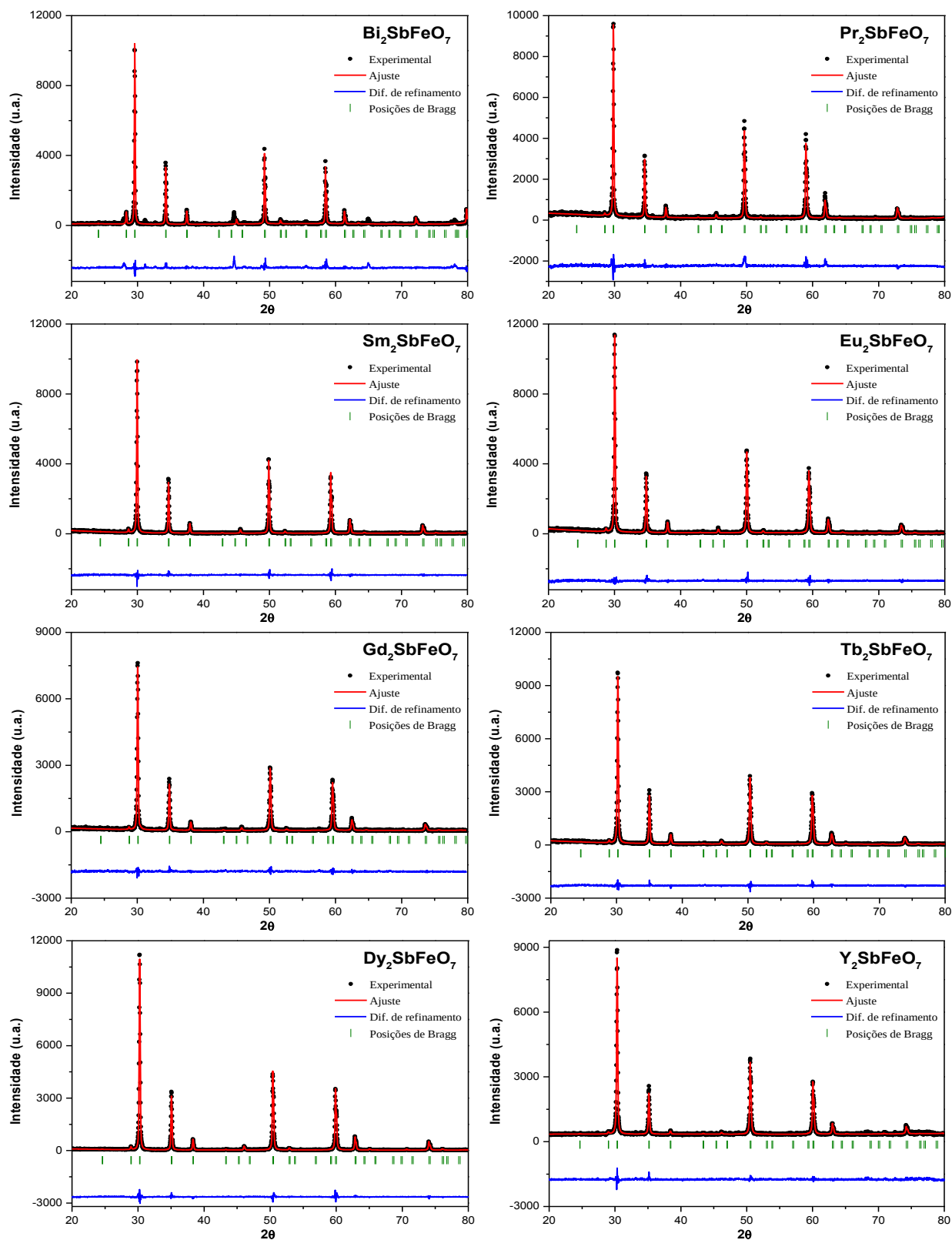


Figura 91: Refinamentos restantes das séries sintetizadas.

Figura 91: Continuação.

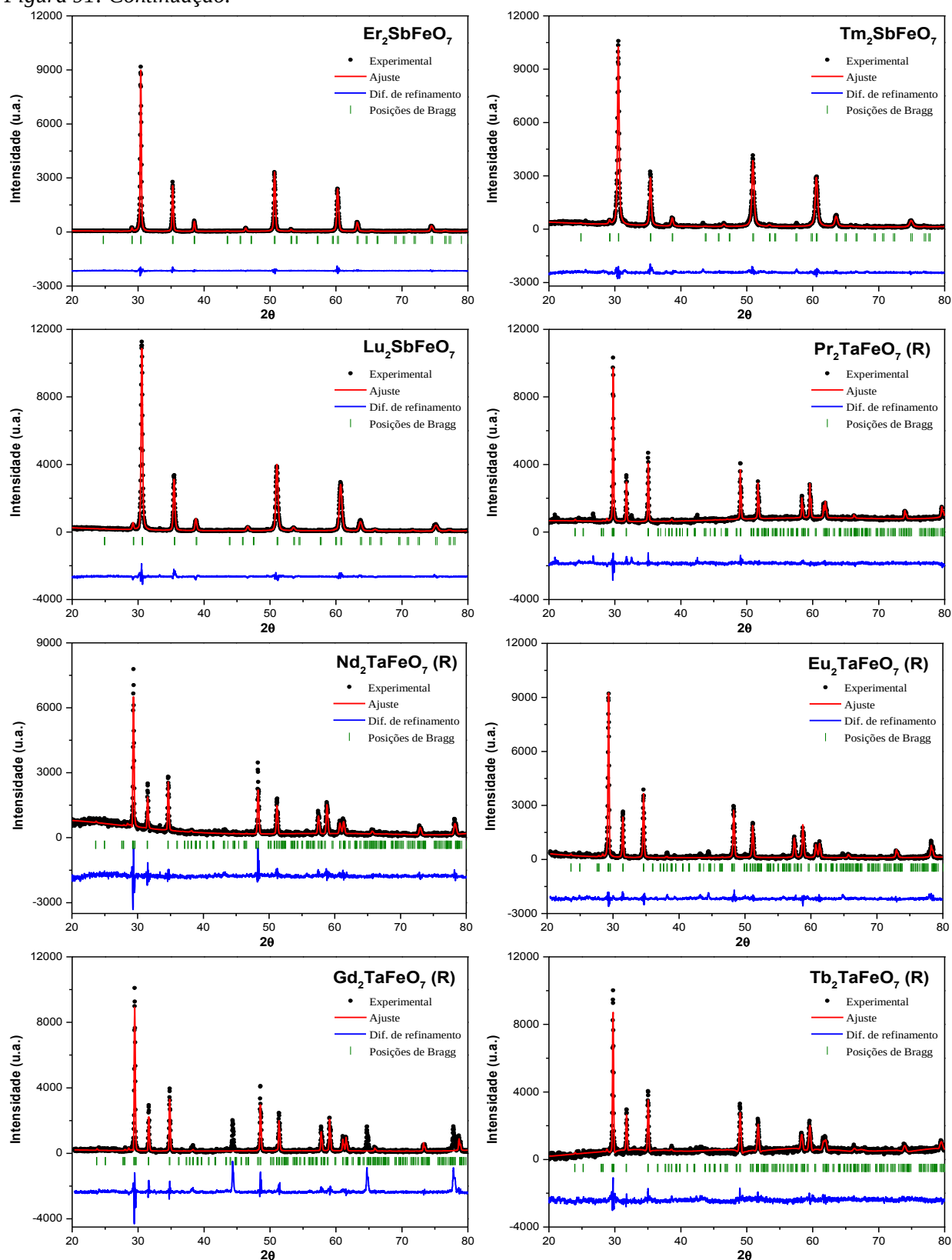


Figura 91: Continuação.

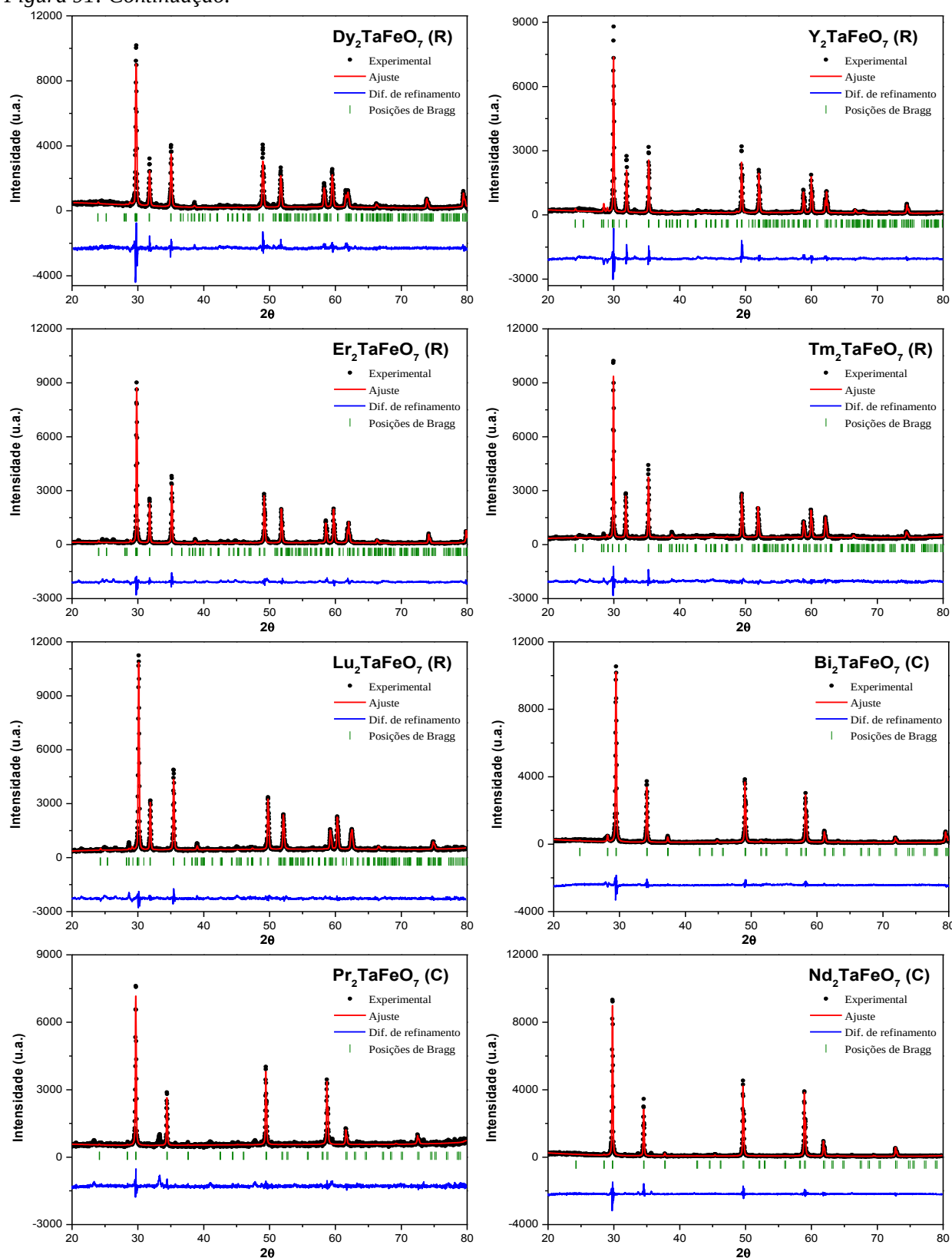
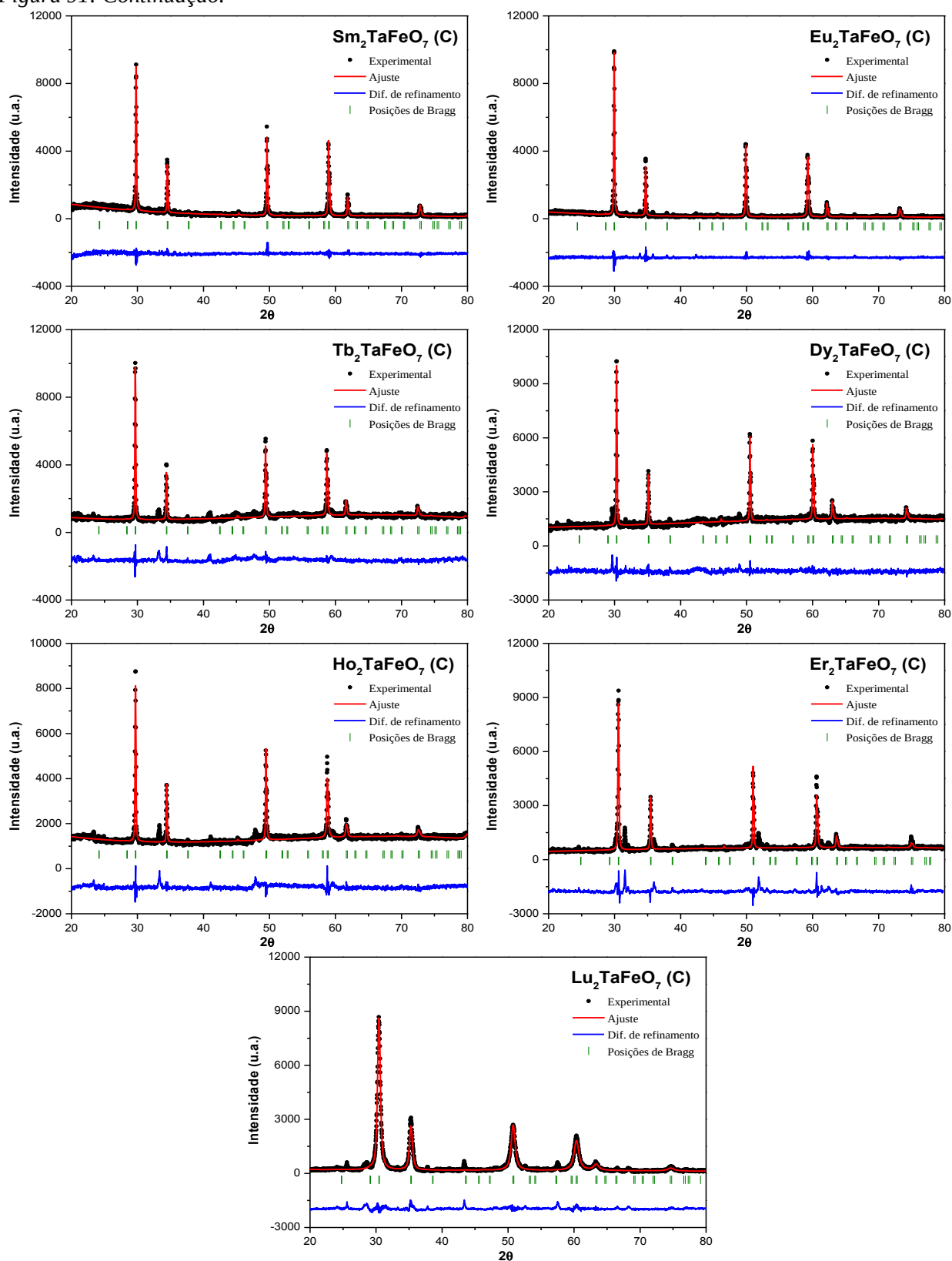


Figura 91: Continuação.



Apêndice C – Medidas de Espectroscopia Mössbauer

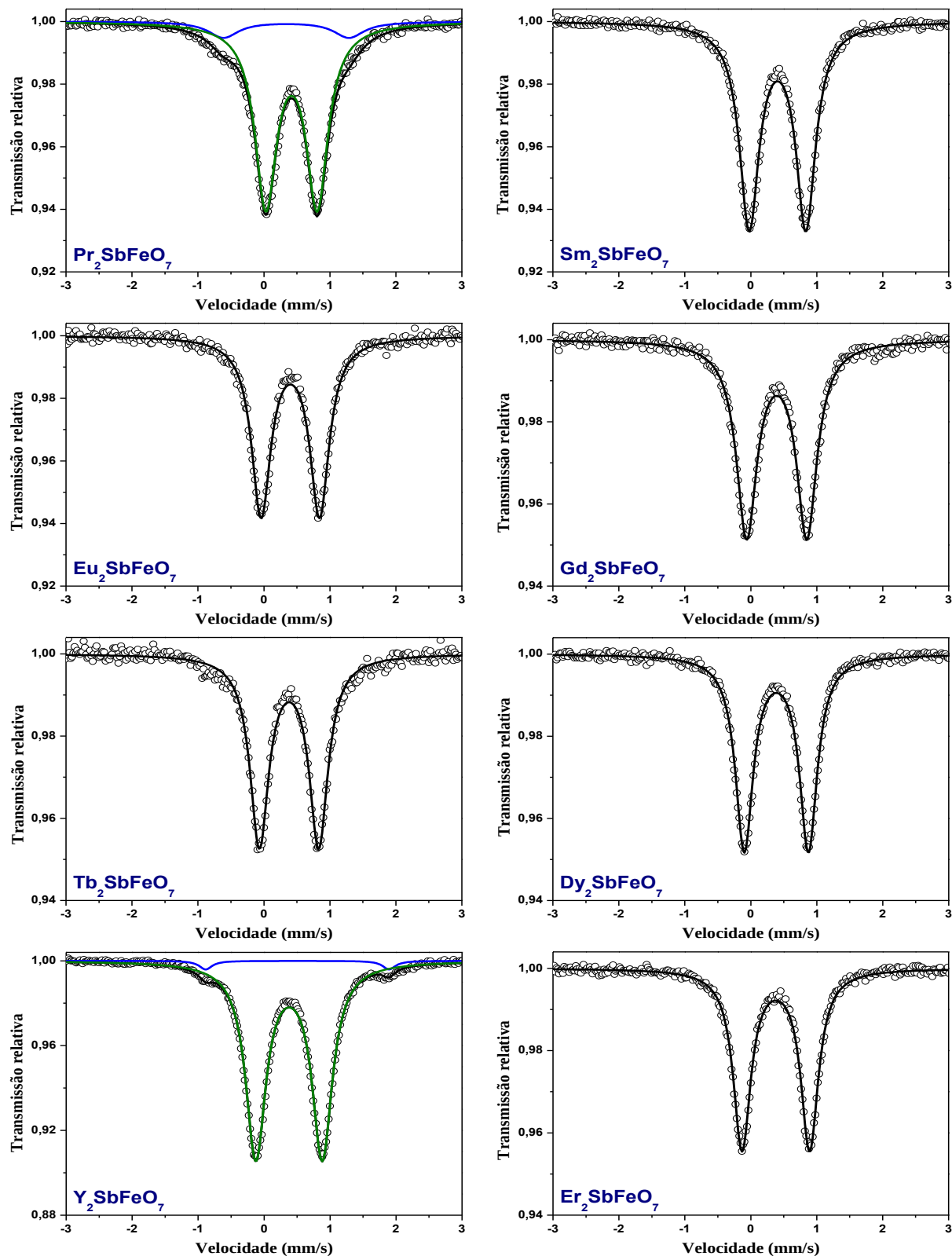


Figura 92: Espectros Mössbauer restantes das séries sintetizadas.

Figura 92: Continuação.

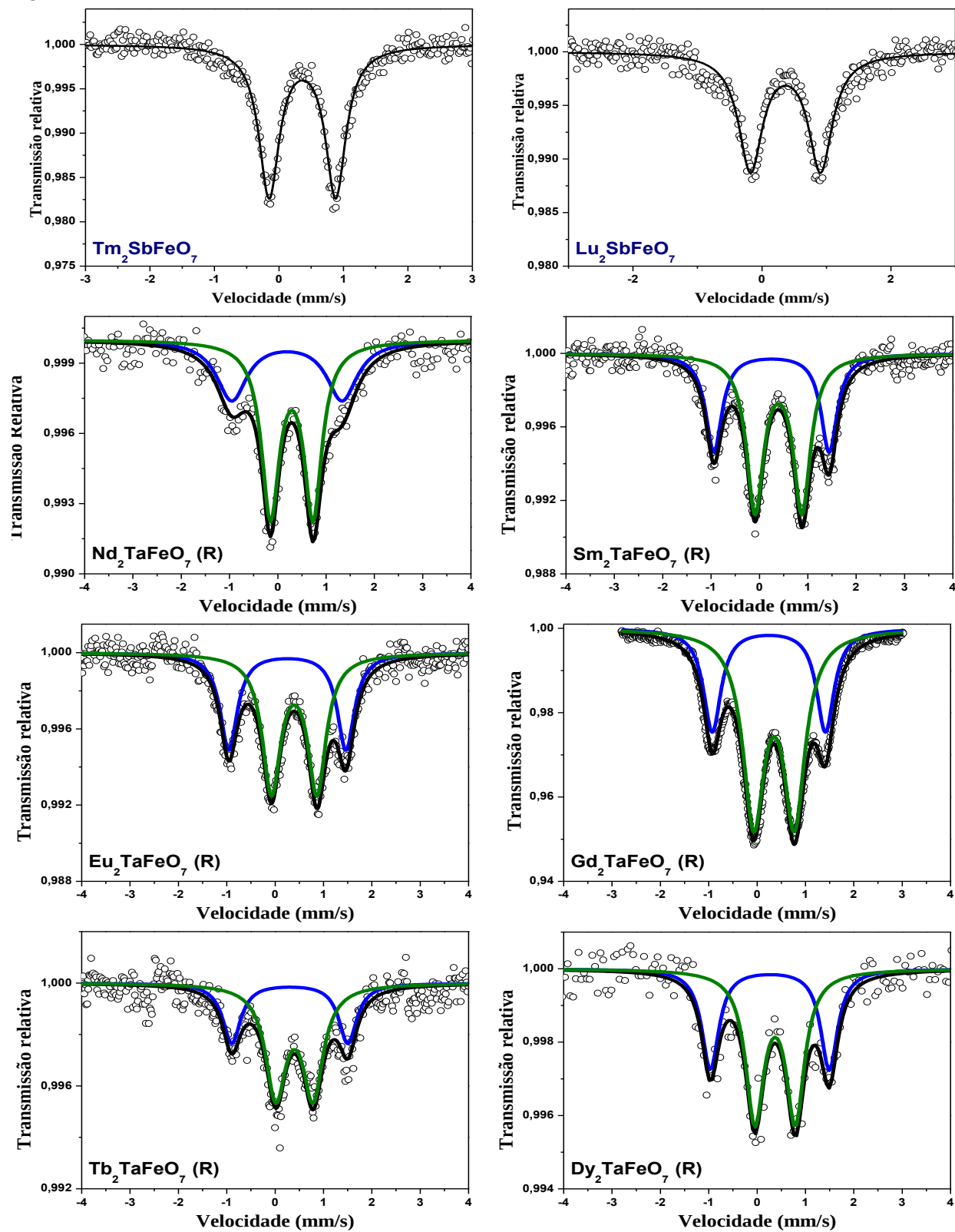
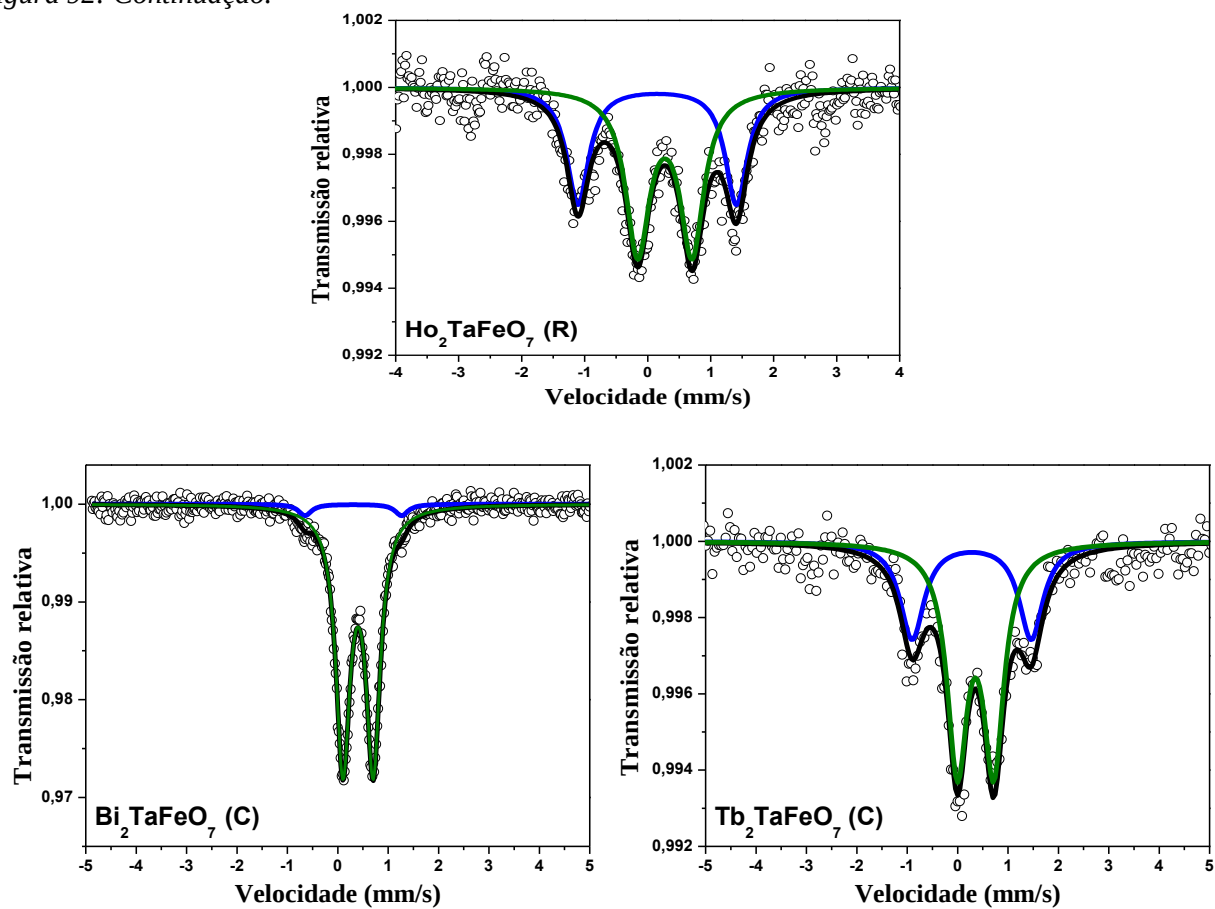


Figura 92: Continuação.



Apêndice D – Medidas de magnetização

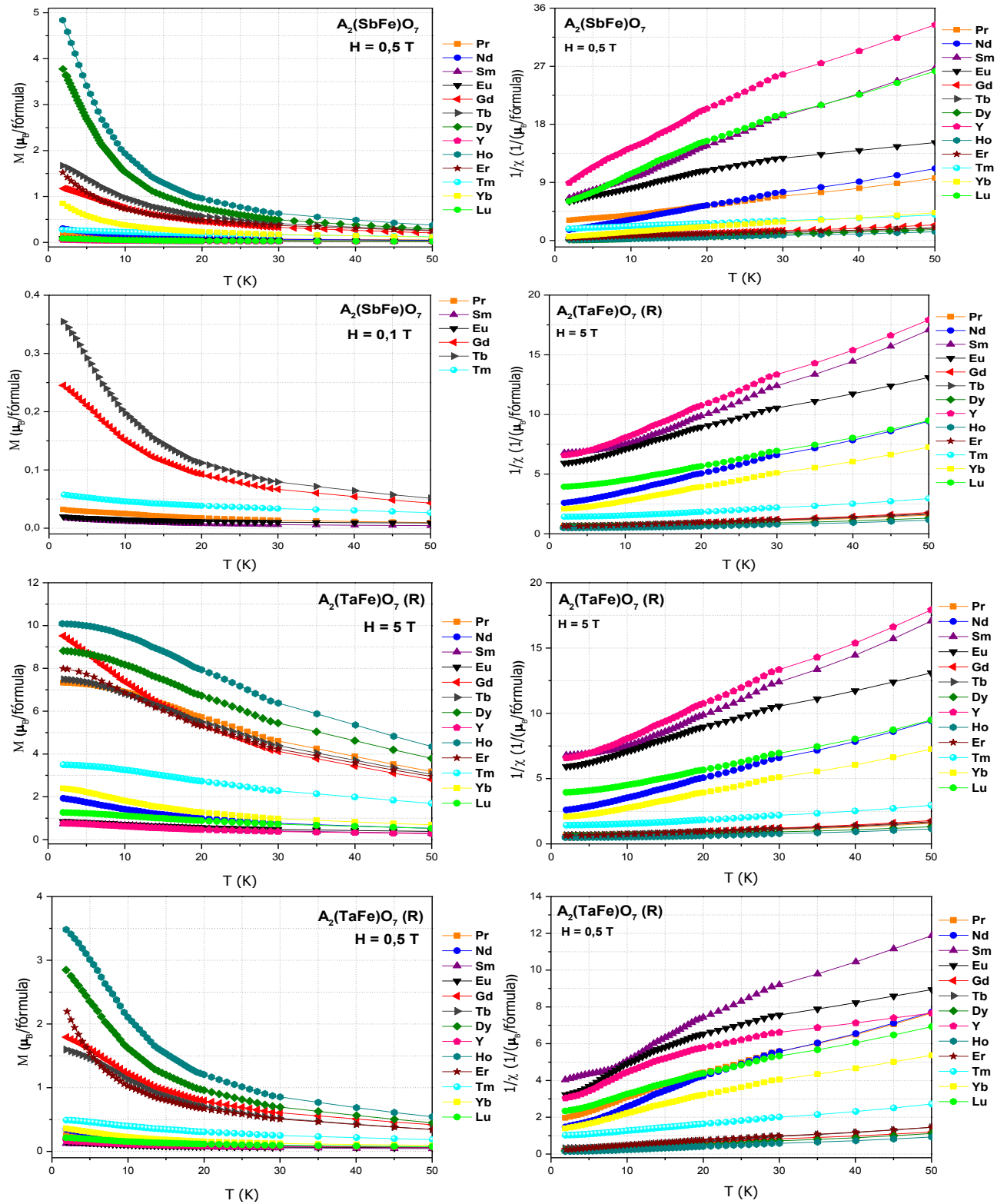


Figura 93: Variação da magnetização e do inverso da susceptibilidade para os campos magnéticos estudados em baixas temperaturas (até 50 K) para $A_2(SbFe)O_7$ e $A_2(TaFe)O_7(R)$.

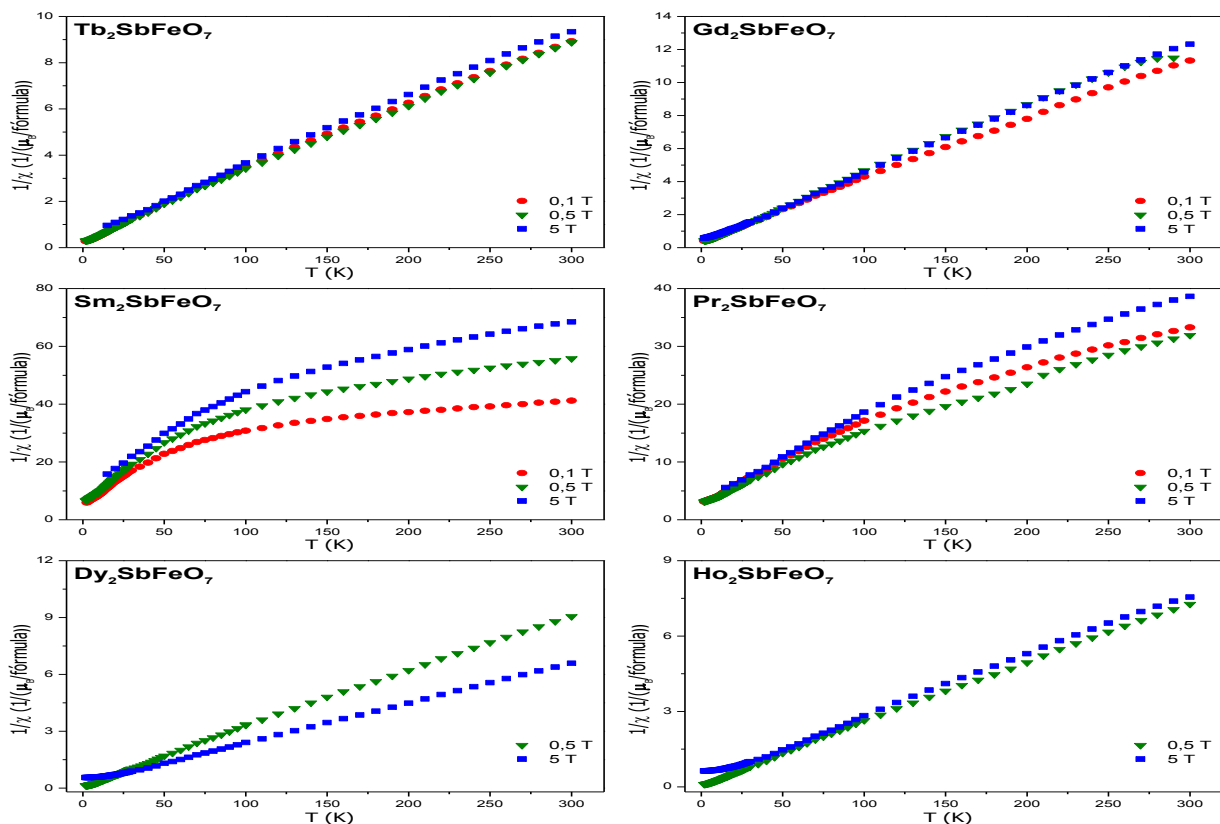


Figura 94: Inverso da susceptibilidade magnética vs. temperatura, como obtido para alguns pirocloros para série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$, nos diversos campos aplicados.

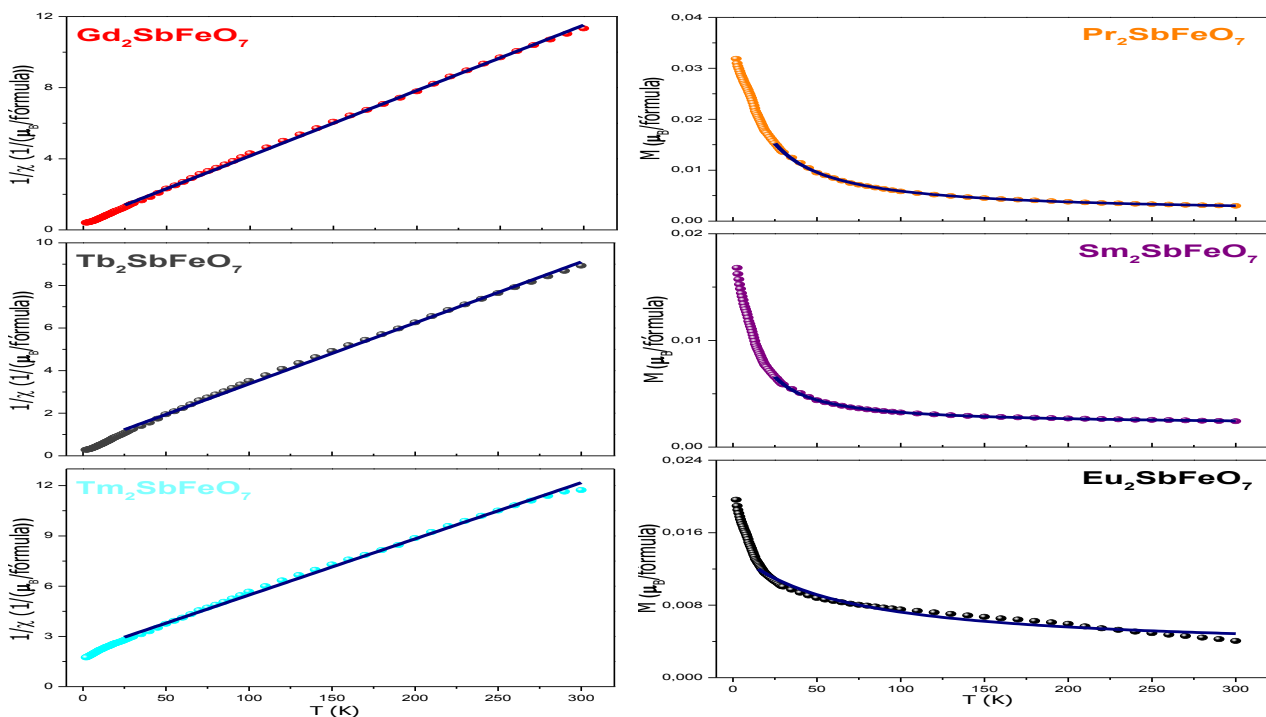


Figura 95: Constantes determinadas pelo inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 0,1 \text{ T}$ para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

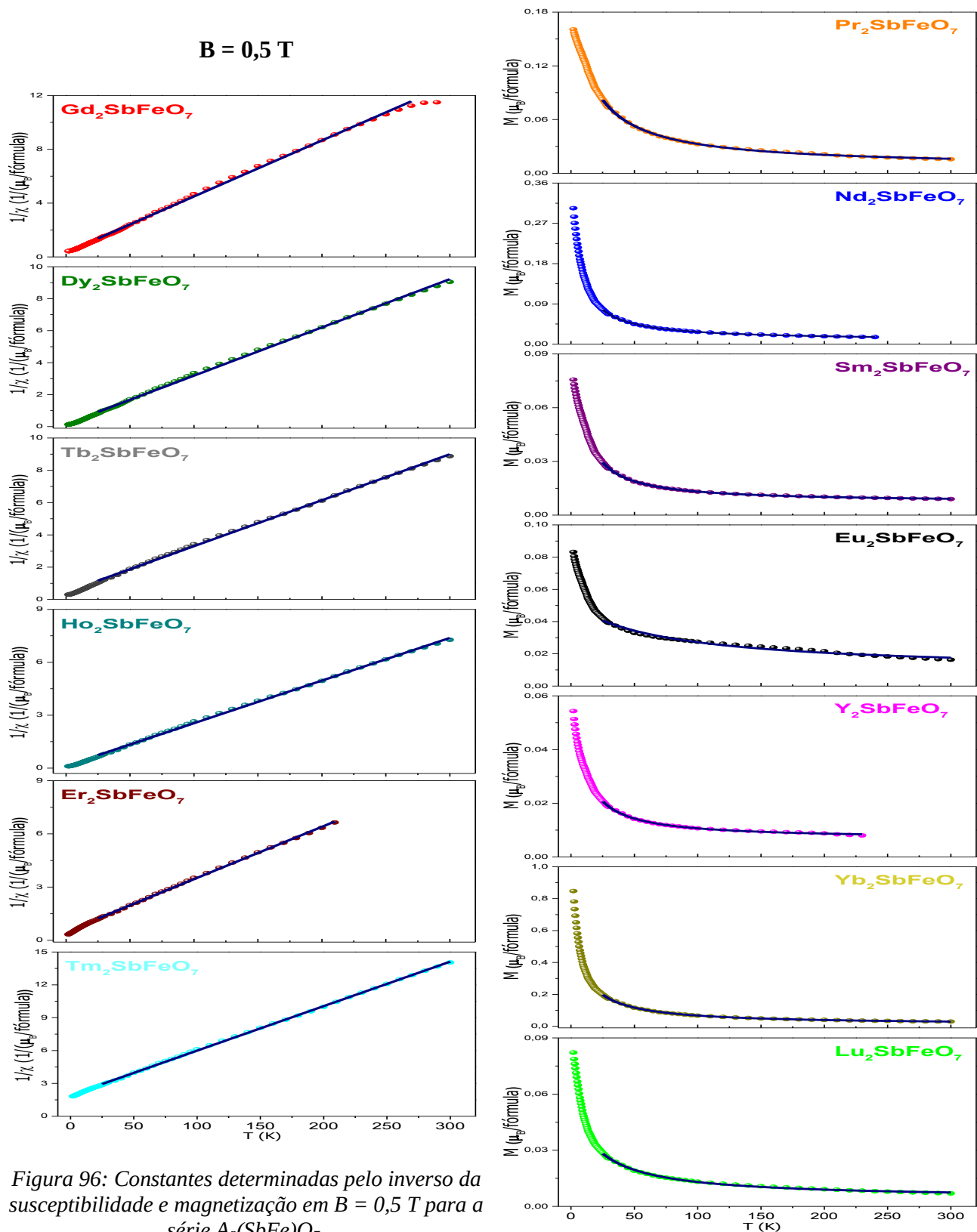


Figura 96: Constantes determinadas pelo inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 0,5 \text{ T}$ para a série $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

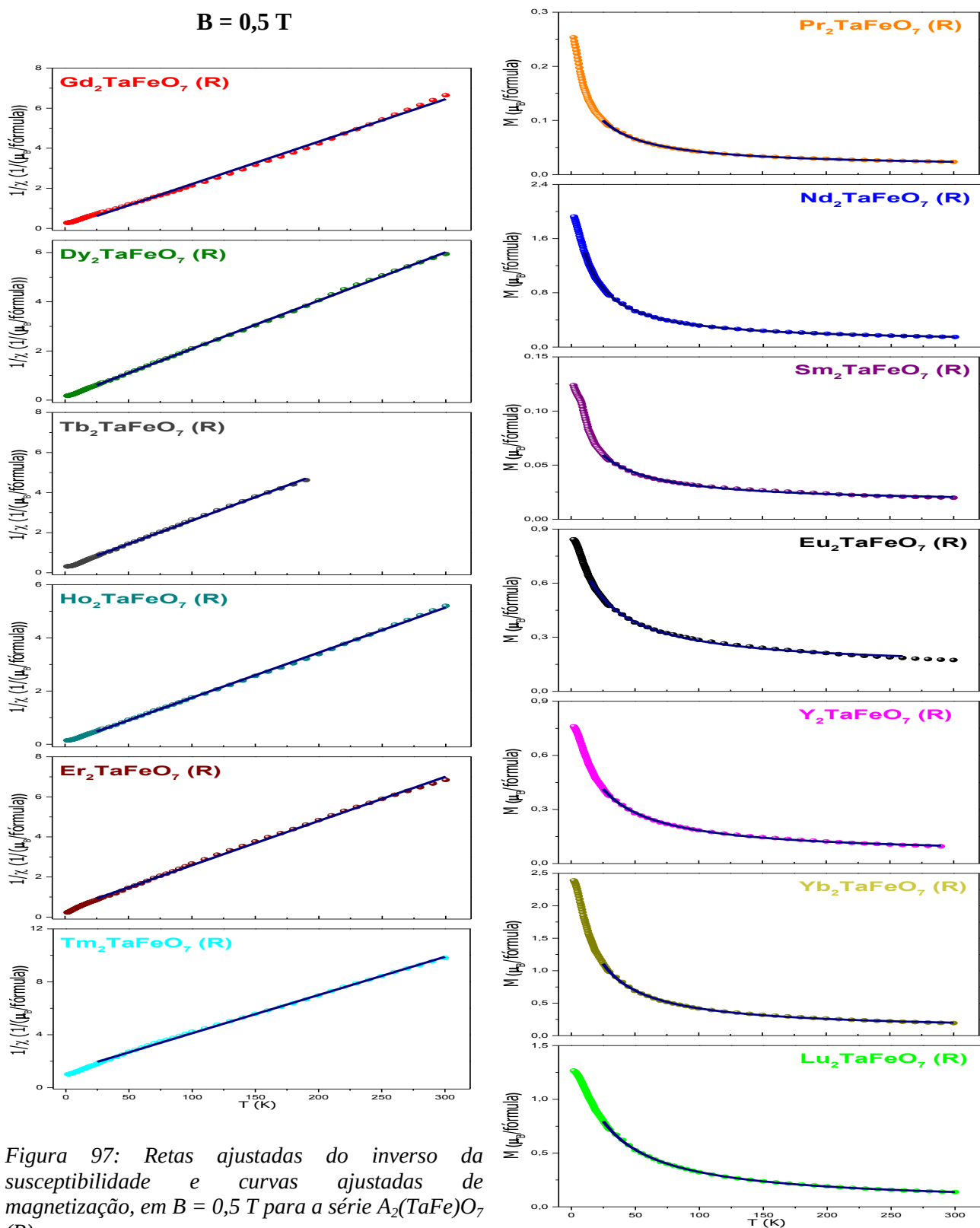


Figura 97: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade e curvas ajustadas de magnetização, em $B = 0,5 \text{ T}$ para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).

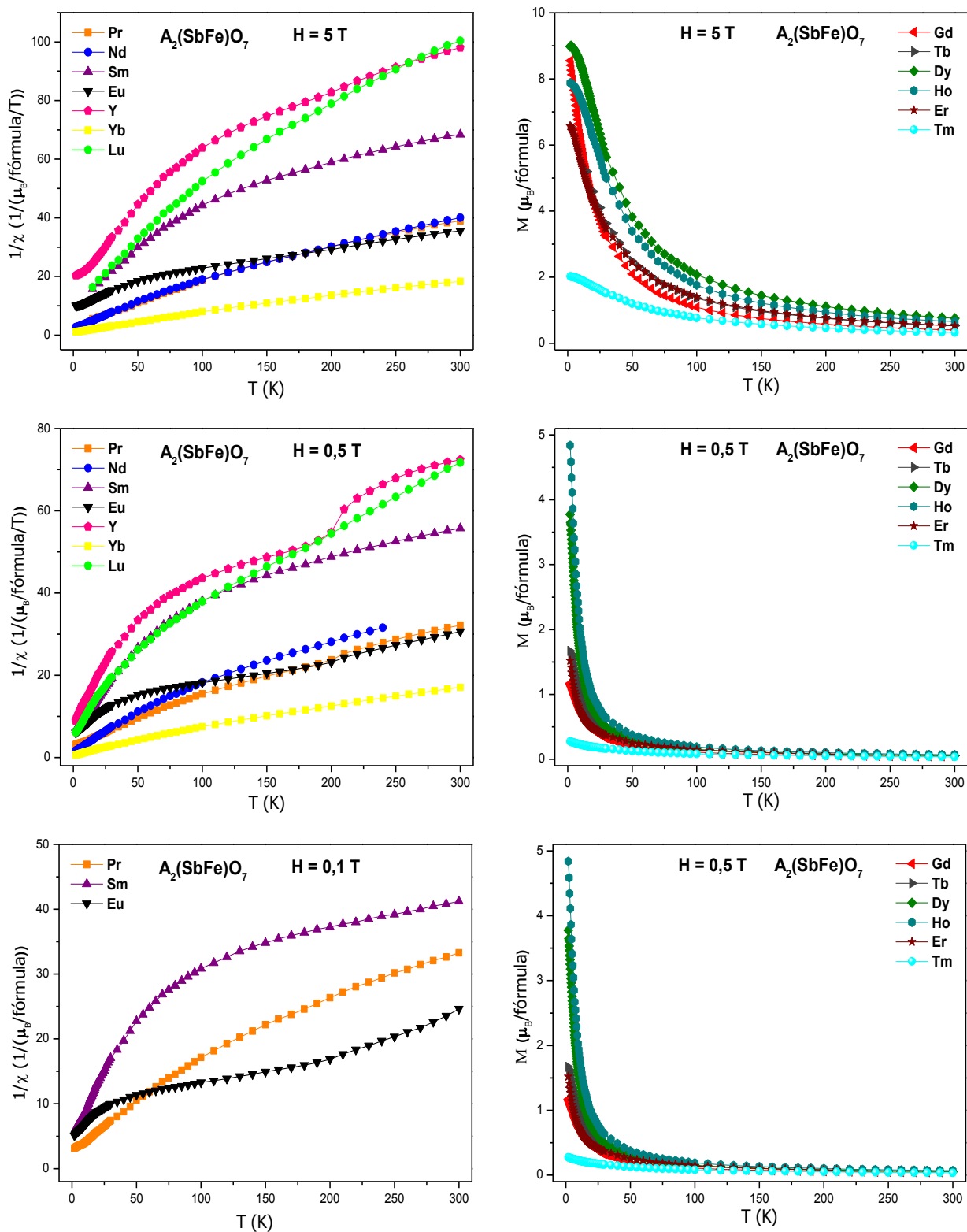


Figura 98: Inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 5\text{ T}$, $0,5\text{ T}$ e $0,1\text{ T}$ para amostras não ajustadas da série $A_2(SbFe)O_7$.

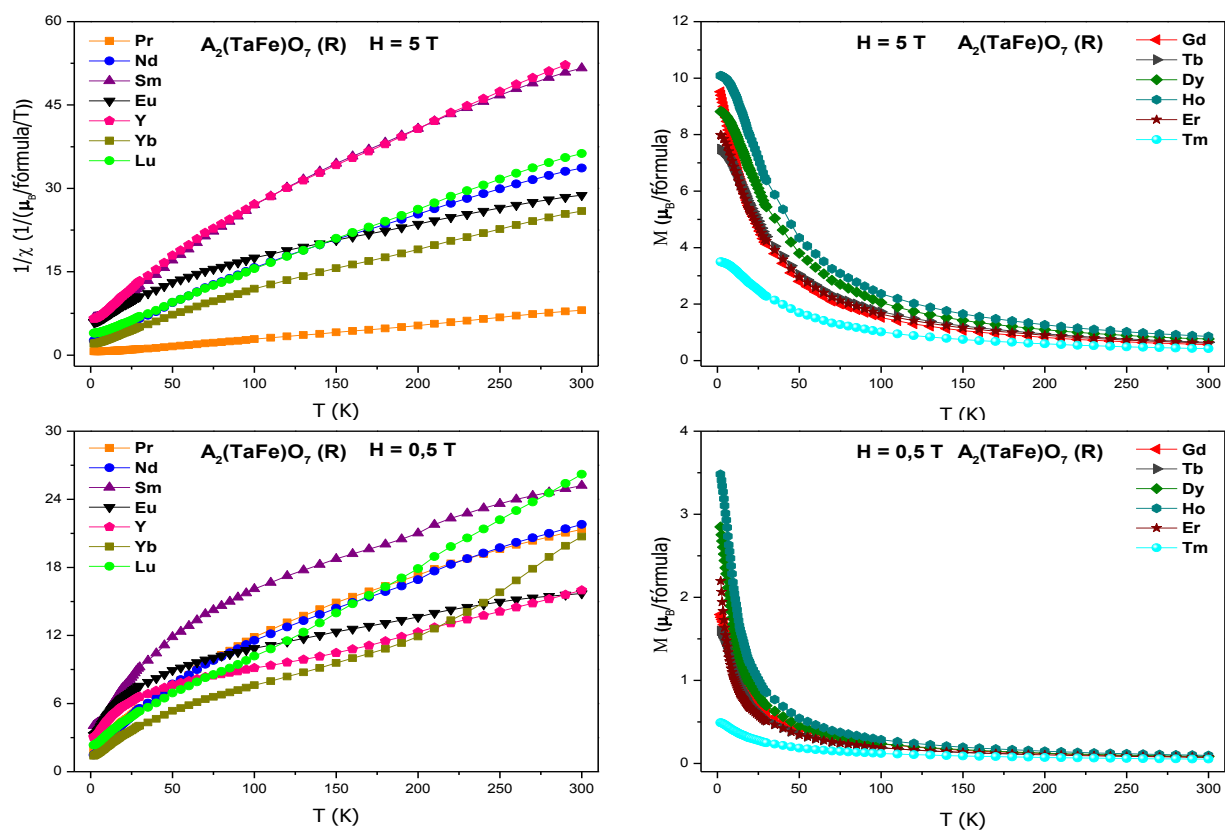


Figura 99: Inverso da susceptibilidade e magnetização em $B = 5$ T, $0,5$ T e $0,1$ T para amostras não ajustadas da série $A_2(TaFe)O_7$ (R) e $A_2(TaFe)O_7$ (C).

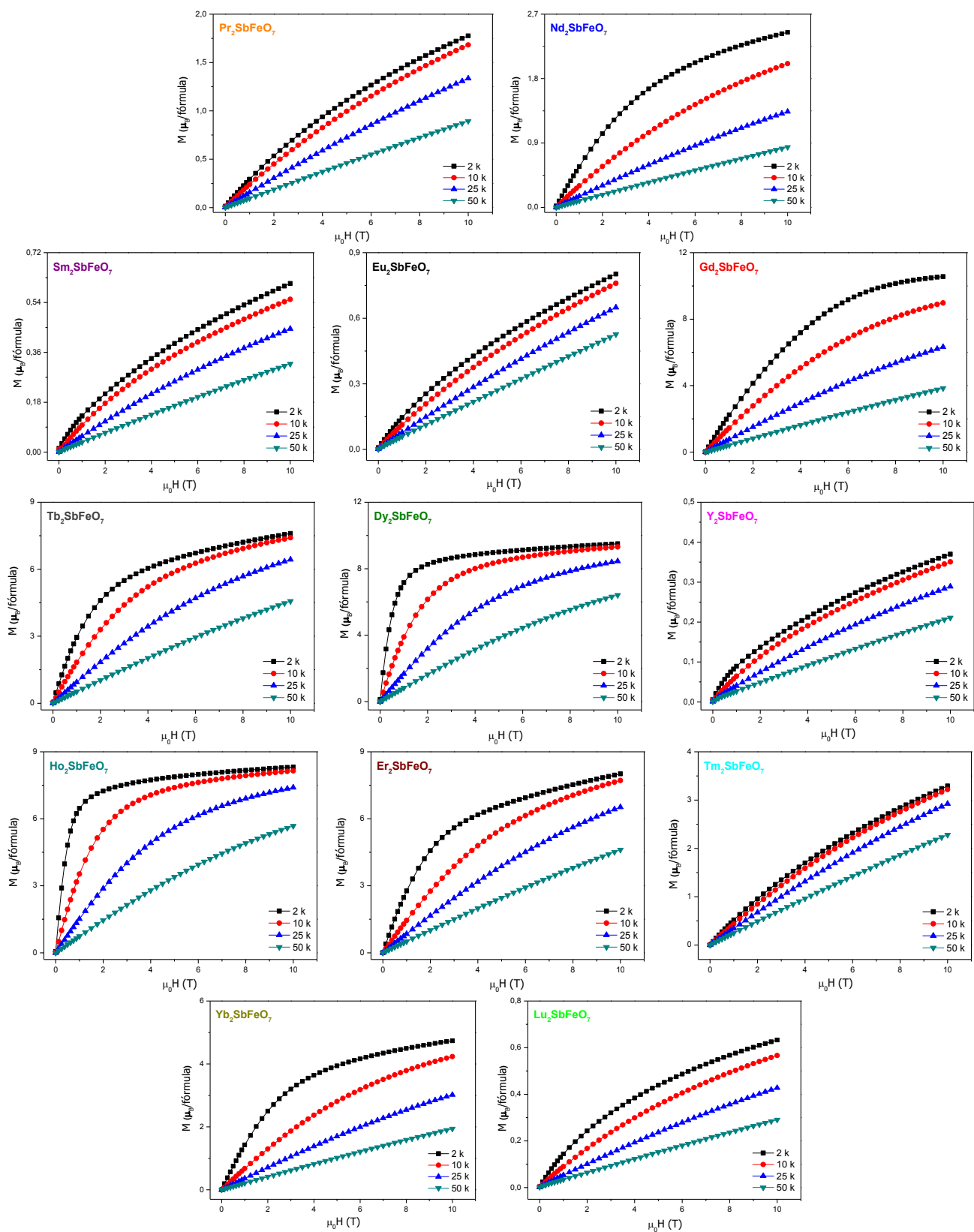


Figura 100: Variação da magnetização em função do campo magnético aplicado para de $A_2(\text{SbFe})\text{O}_7$.

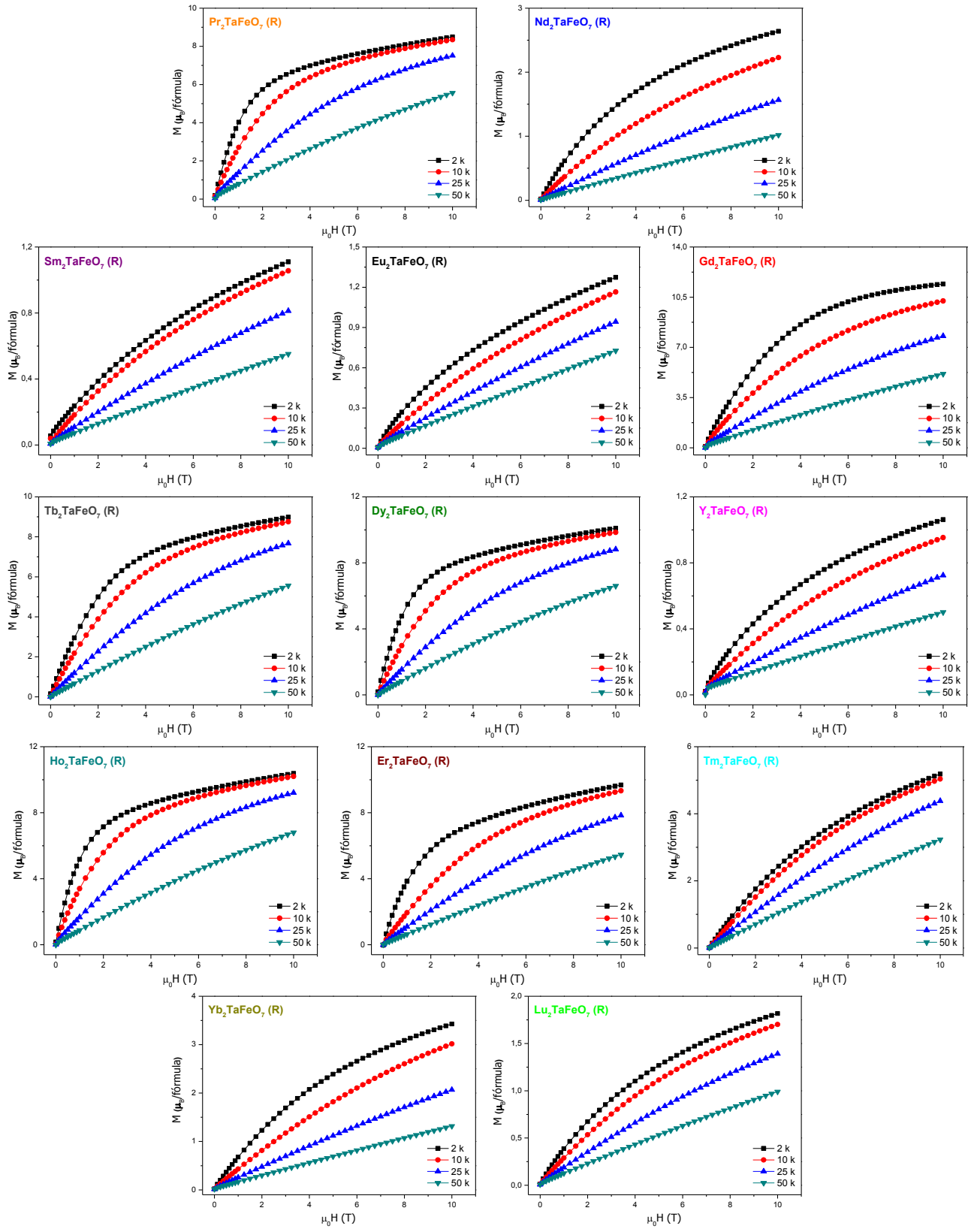


Figura 101: Magnetização em função do campo magnético aplicado para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (R).

Apêndice E – Medidas de difração de nêutrons

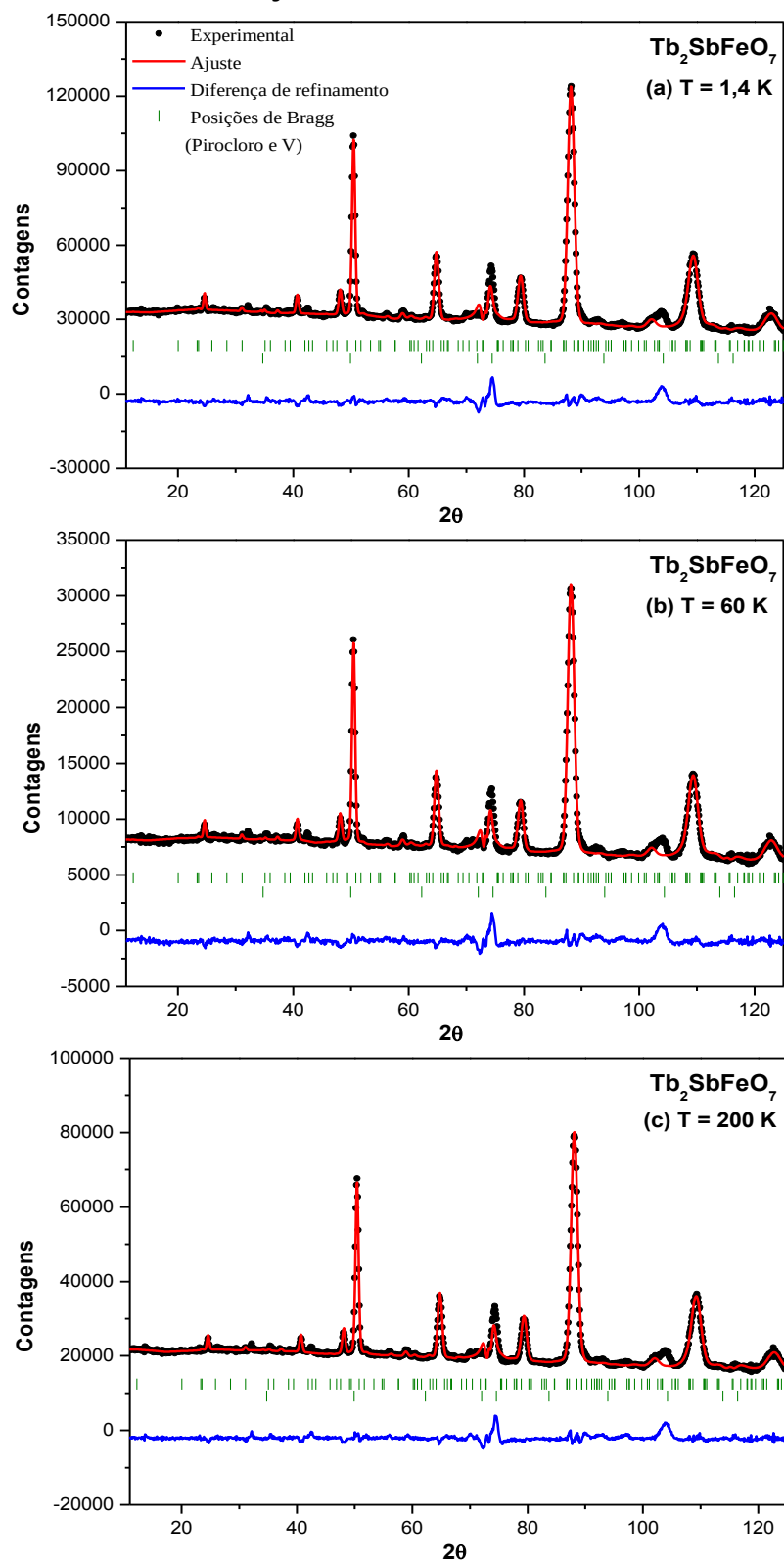


Figura 102: Difratomogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Tb}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.

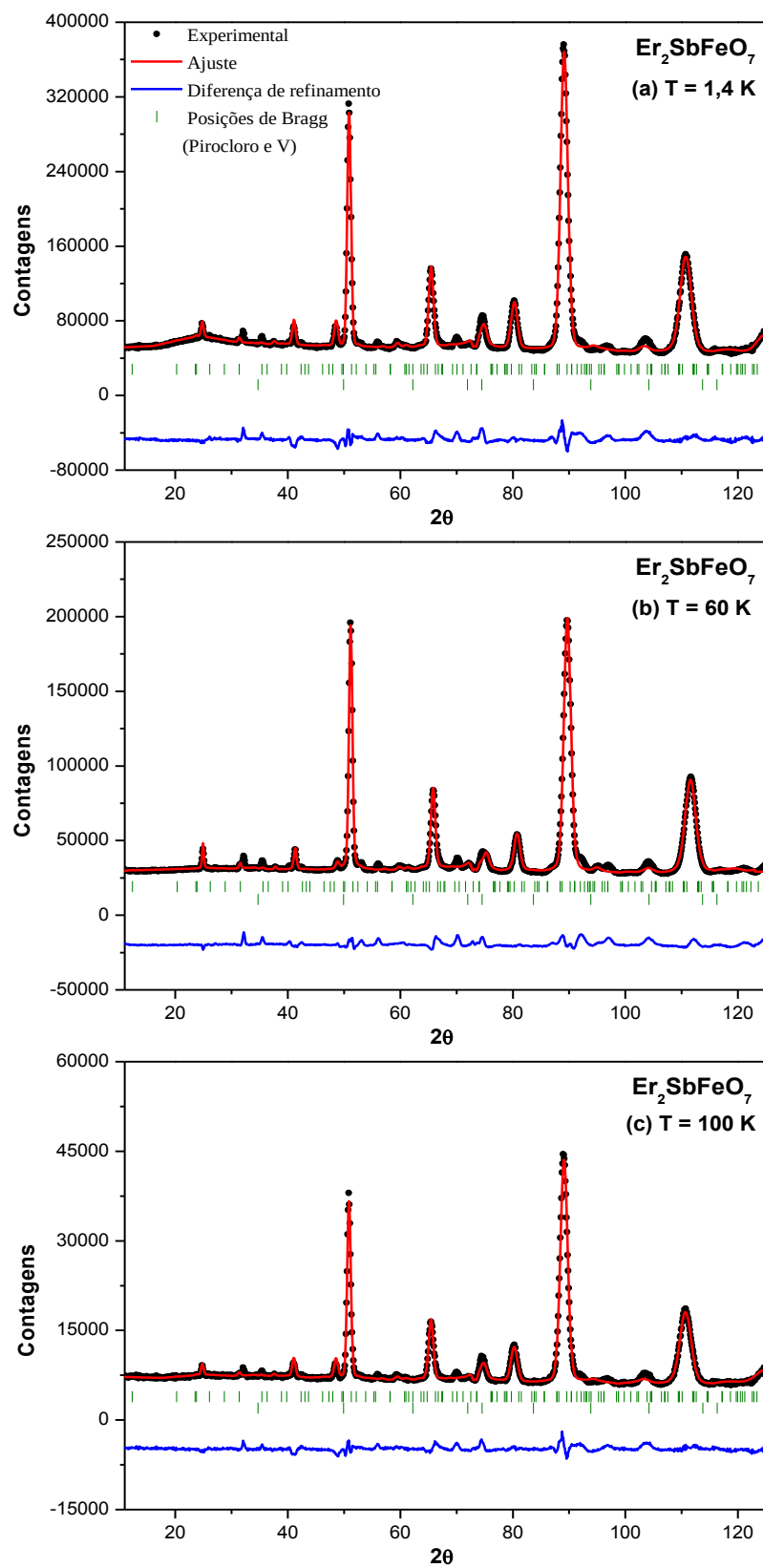


Figura 103: Difractogramas de nêutrons, refinados o para $\text{Er}_2(\text{SbFe})\text{O}_7$ caracterizados em diferentes temperaturas.

Apêndice F - SISTEMA $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C)

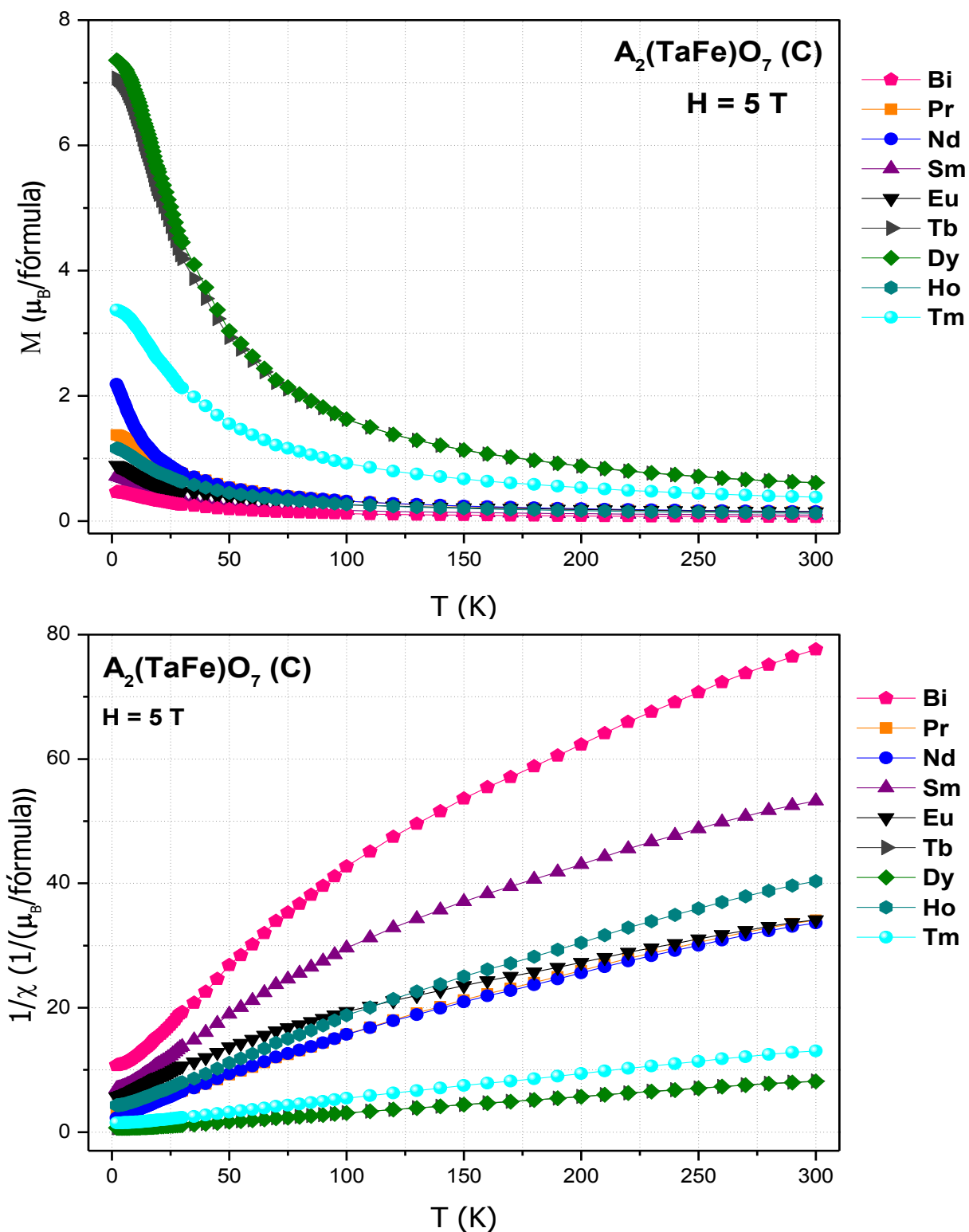


Figura 104: Magnetização e o inverso da susceptibilidade magnética, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) com campo aplicado de 5 T.

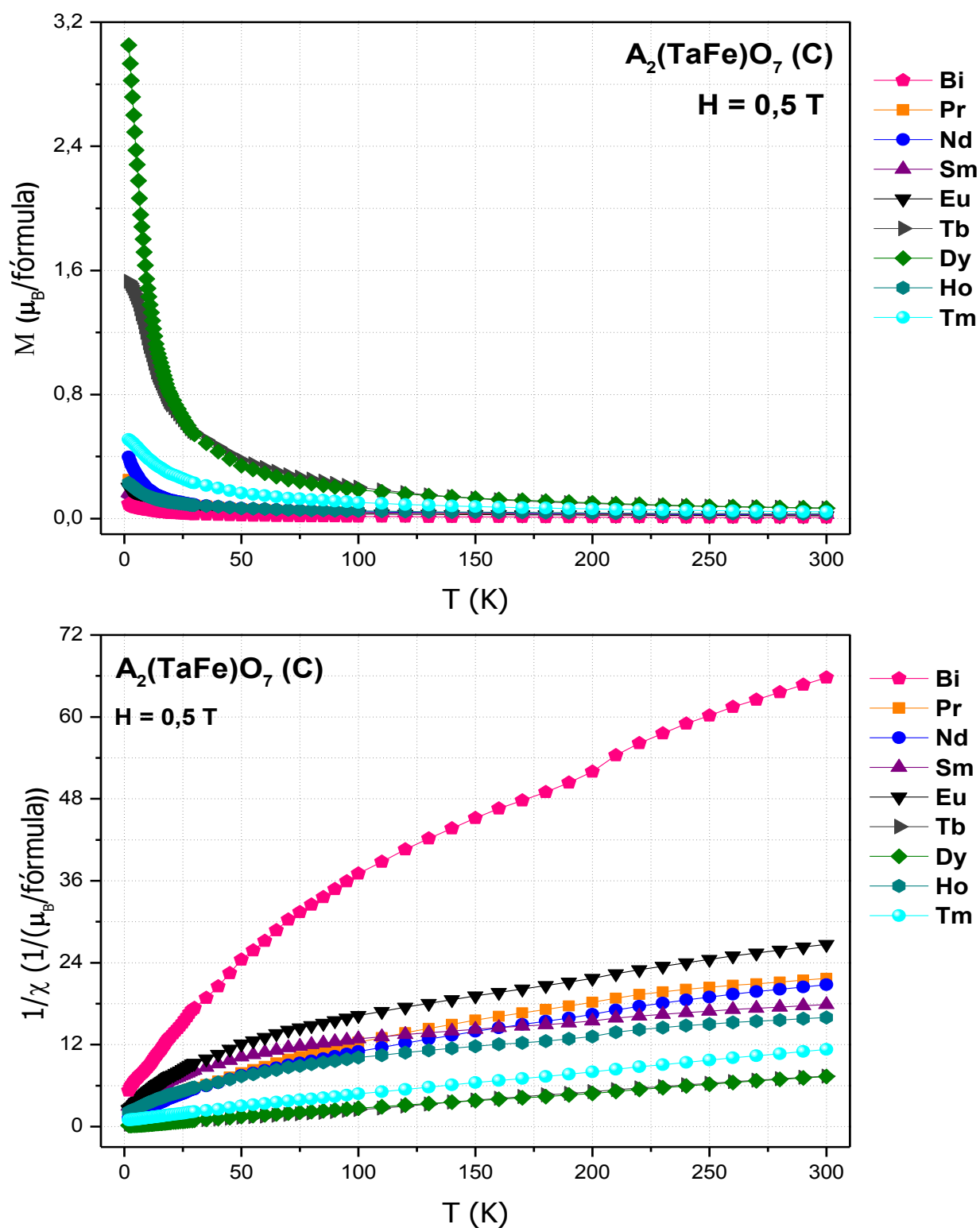


Figura 105: Susceptibilidade magnética e seu do inverso, como obtido para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C) com campo aplicado de 0,5 T.

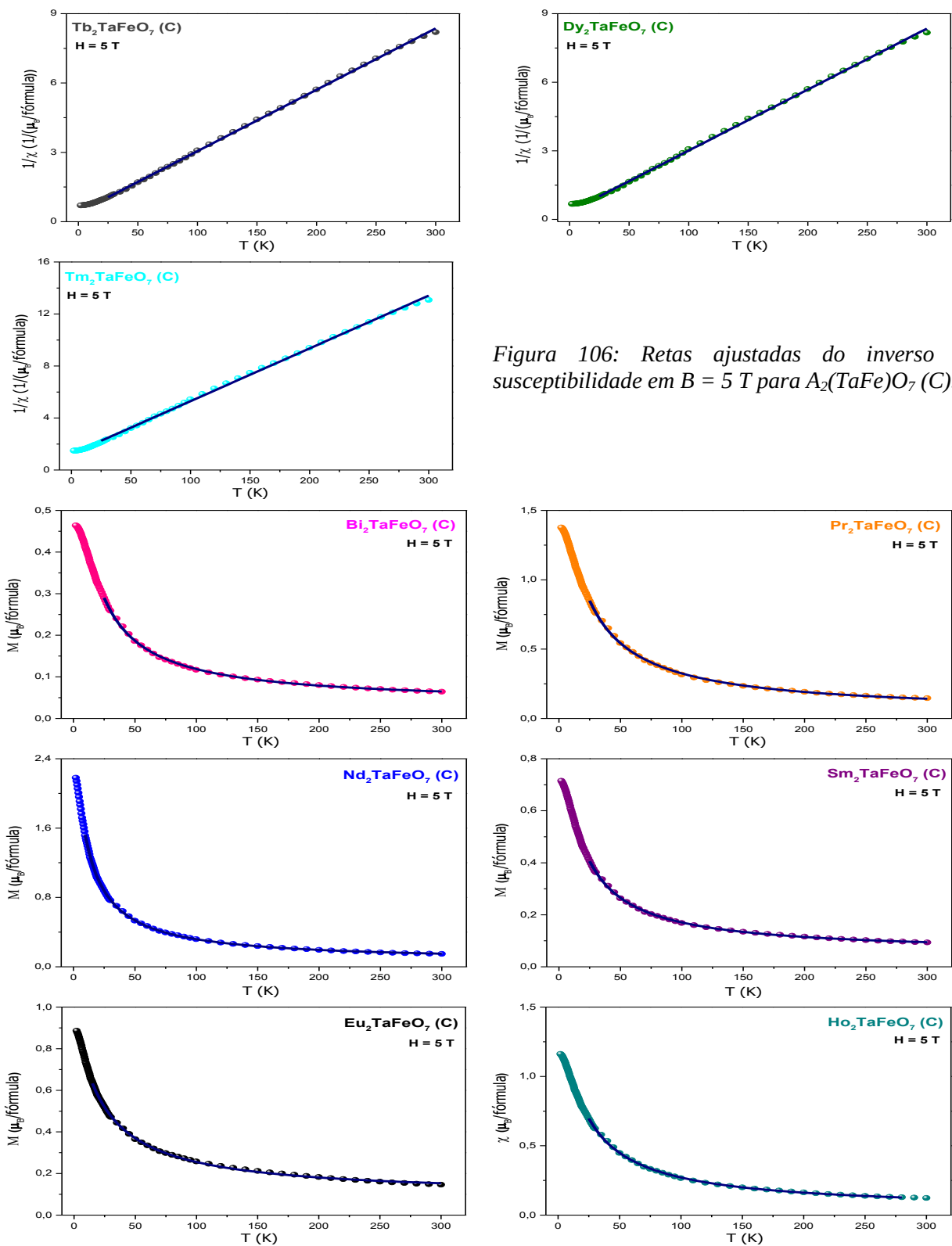


Figura 106: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade em $B = 5$ T para $A_2(TaFe)O_7$ (C).

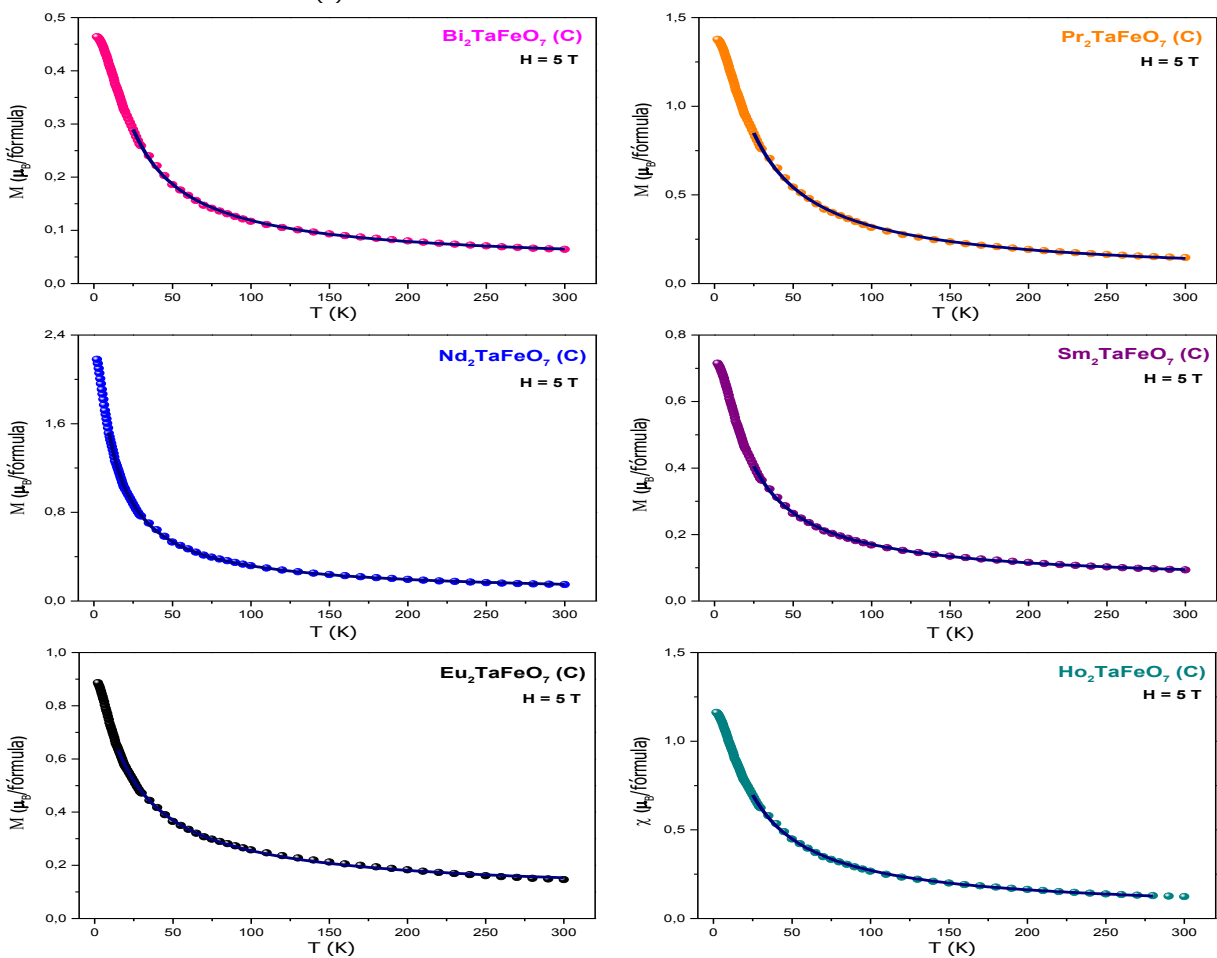


Figura 107: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 5$ T, para a série $A_2(TaFe)O_7$ (C).

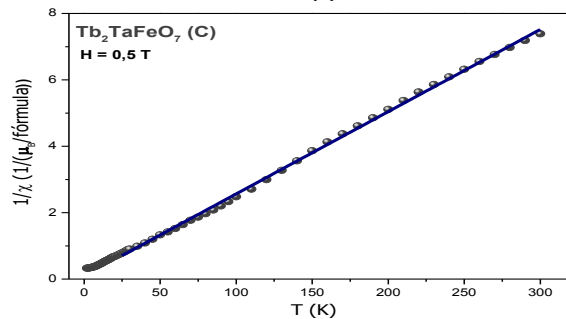
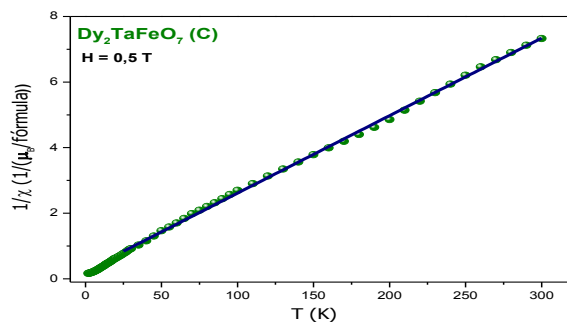
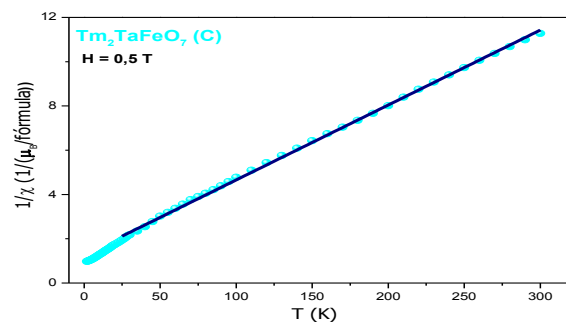


Figura 108: Retas ajustadas do inverso da susceptibilidade em $B = 0,5$ T para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

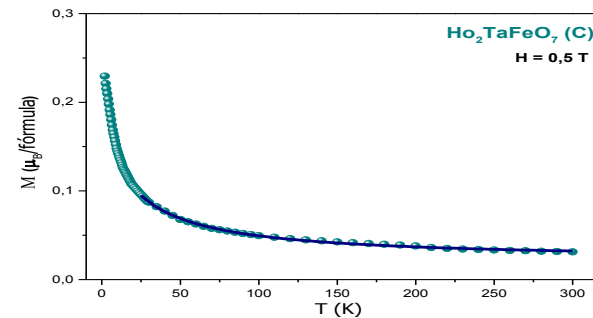
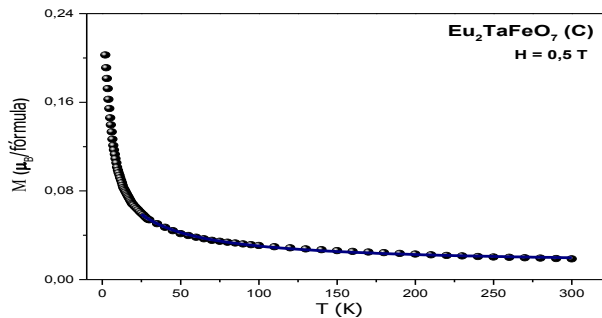
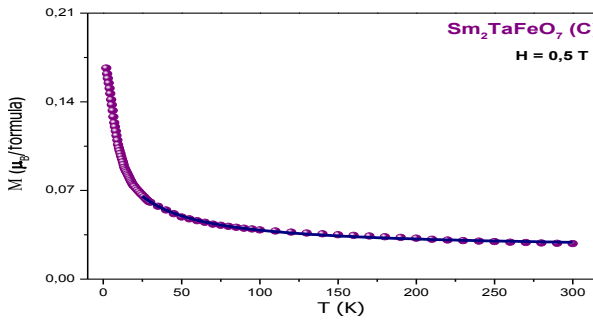
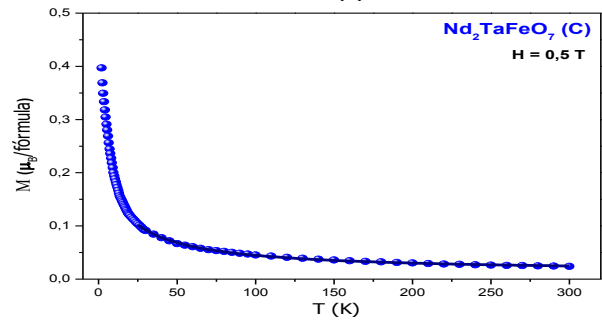
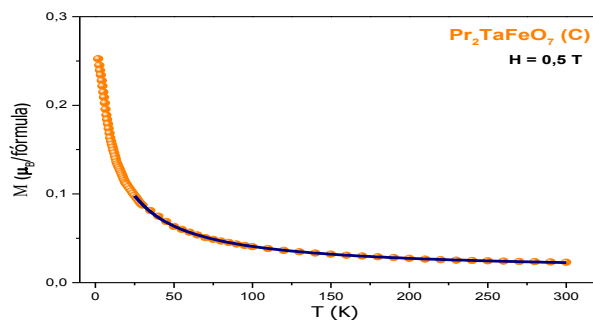
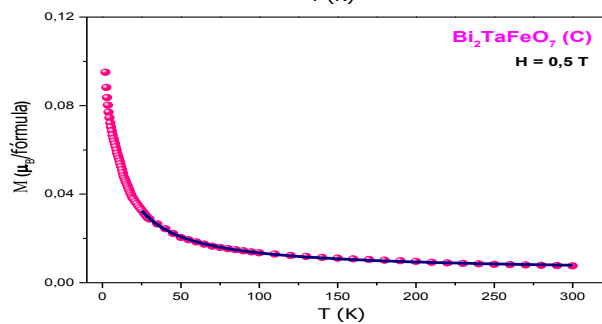


Figura 109: Curvas ajustadas de magnetização, em $B = 0,5$ T, para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

Tabela 35: Parâmetros magnéticos obtidos para $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

A	H (T)	ΔT	θ (K)	f >	C (K. μ_B /T.f.u)	χ_0 (μ_B /for.)	μ_{exp} (μ_B)	μ_{teo} (μ_B)
Bi	0,5	25 – 300	-9,06	4,53	0,94	0,004	2,03	5,92
	5	25 – 300	-11,93	5,97	9,42	0,034	6,41	
Pr	0,5	25 – 300	-12,58	6,29	3,22	0,012	3,75	7,79
	5	25 – 300	-16,39	8,20	33,69	0,035	12,13	
Nd	0,5	25 – 300	-16,50	8,25	3,68	0,013	4,01	7,83
	5	10 – 300	-10,05	5,03	28,59	0,058	11,17	
Sm	0,5	25 – 300	-17,82	8,91	1,79	0,023	2,80	6,04
	5	25 – 300	-12,94	6,47	13,44	0,051	7,66	
Eu	0,5	25 – 300	-19,07	9,54	2,00	0,013	2,95	12,69
	5	25 – 300	-22,01	11,01	20,07	0,090	9,36	
Tb	0,5	25 – 300	-3,56	1,78	40,37	--	13,28	14,97
	5	25 – 300	-14,91	7,46	37,65	--	12,82	
Dy	0,5	25 – 300	-10,50	5,25	42,30	--	13,59	16,16
	5	25 – 300	-12,80	6,40	37,47	--	12,79	
Ho	0,5	25 – 300	-20,37	10,19	3,31	0,021	3,80	16,12
	5	25 – 280	-18,83	9,42	27,72	0,034	11,00	
Tm	0,5	25 – 300	-37,54	18,77	29,54	--	11,36	12,23
	5	25 – 300	-30,39	15,20	24,63	--	10,37	

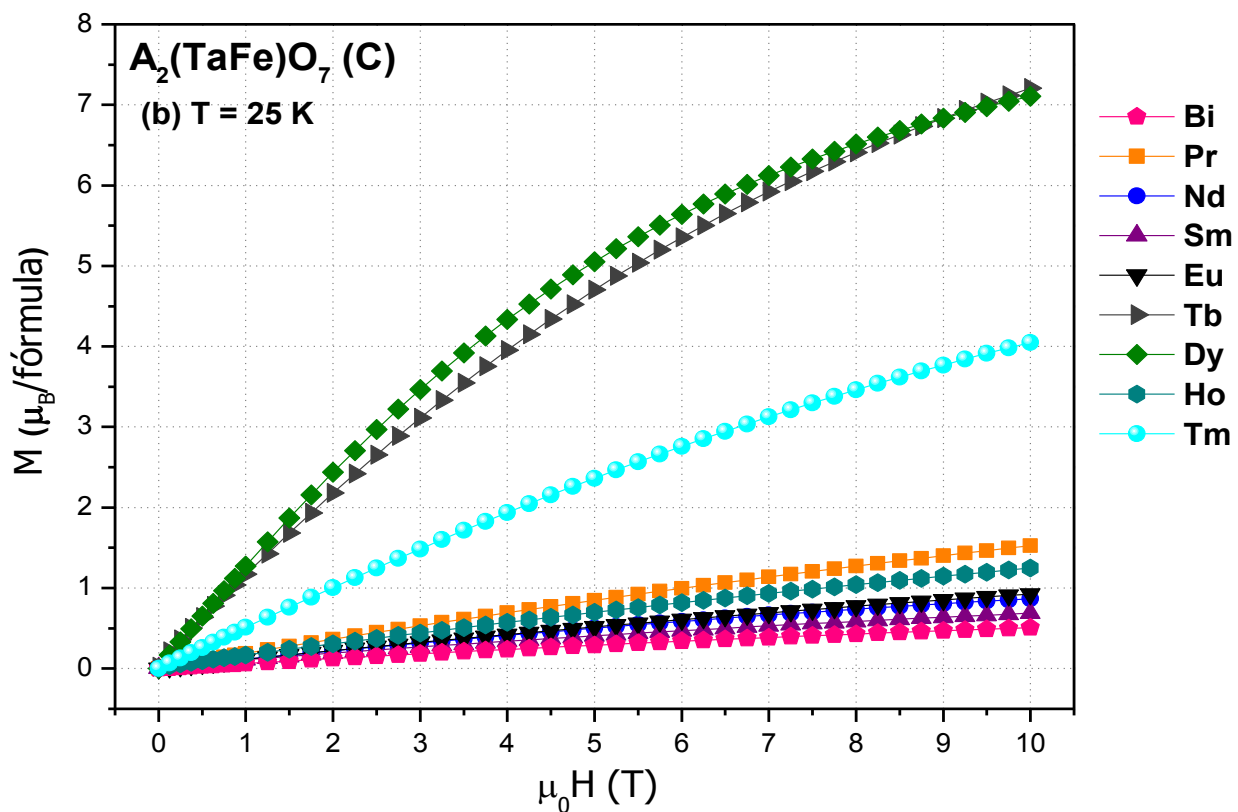
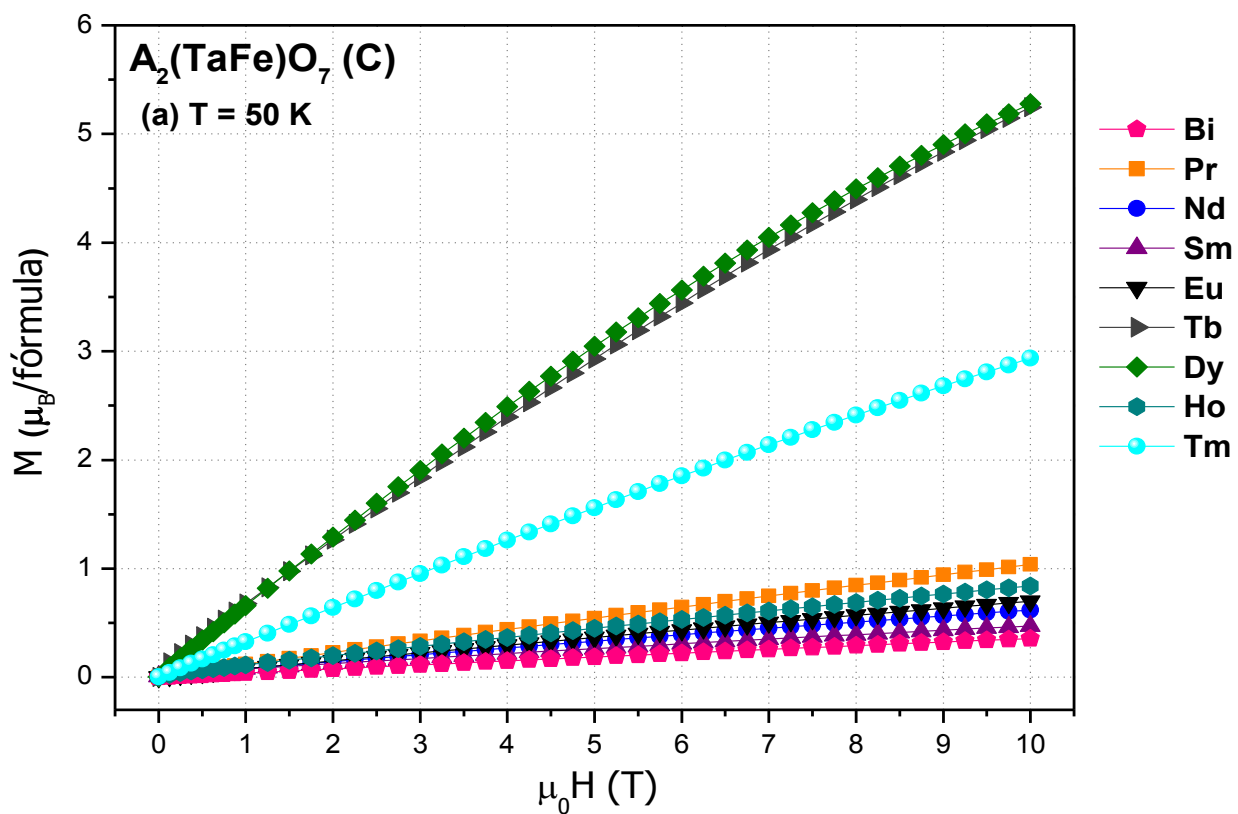
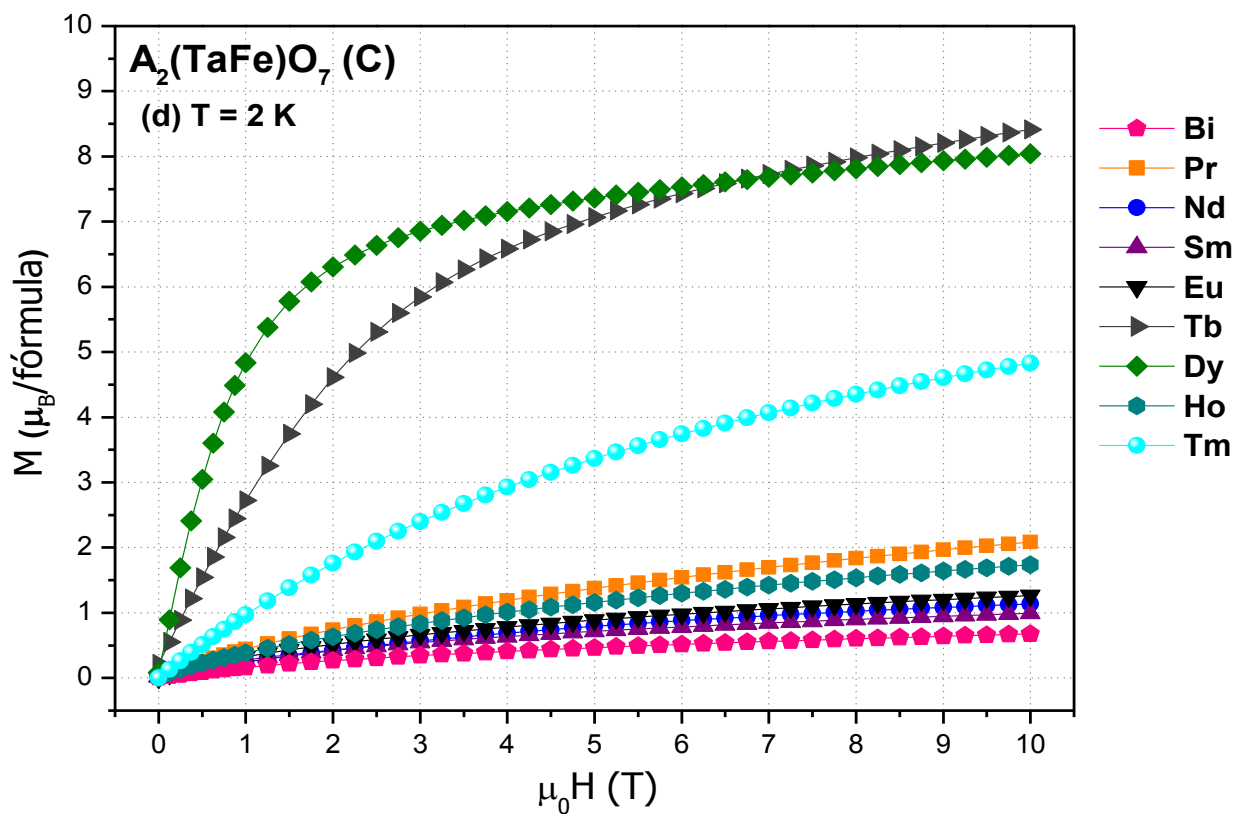
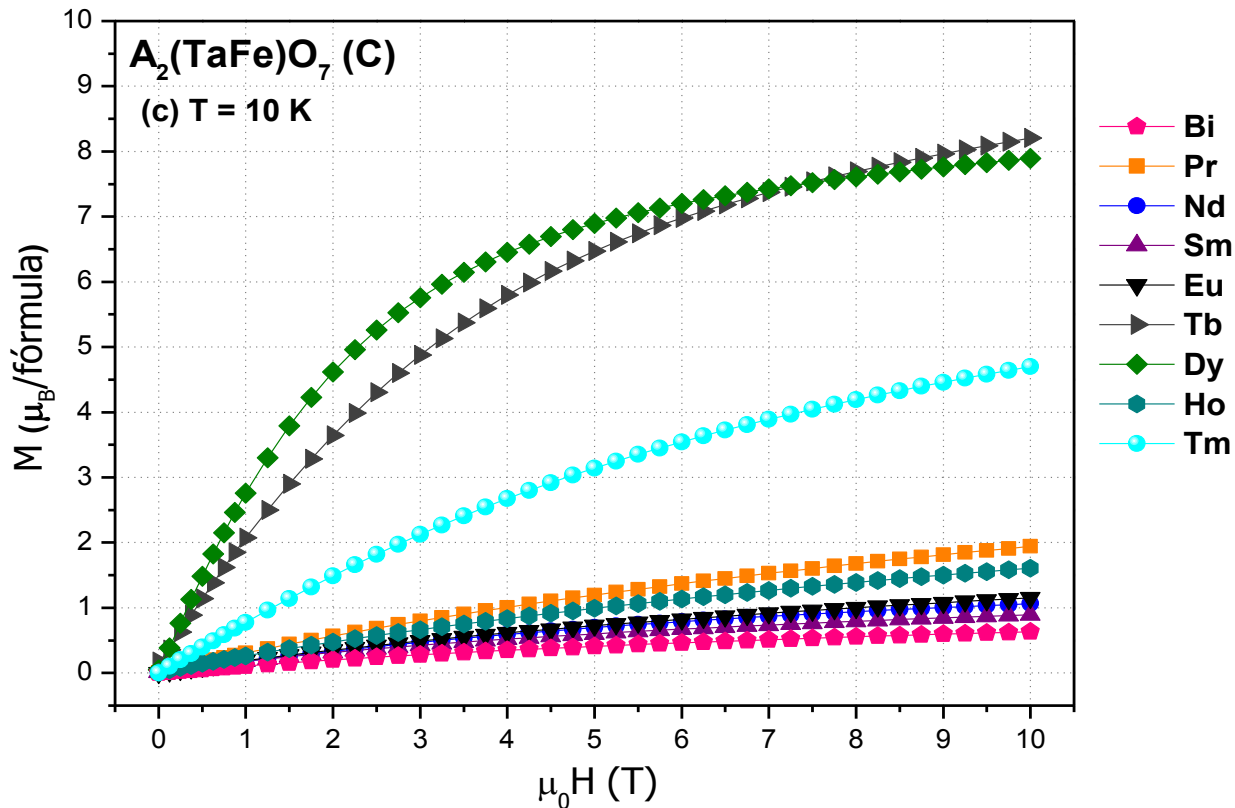


Figura 110: Magnetização em função do campo magnético aplicado, nas temperaturas 50 K (a), 25 K (b), 10 K (c) e 2 K (d), para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

Figura 110: Continuação.



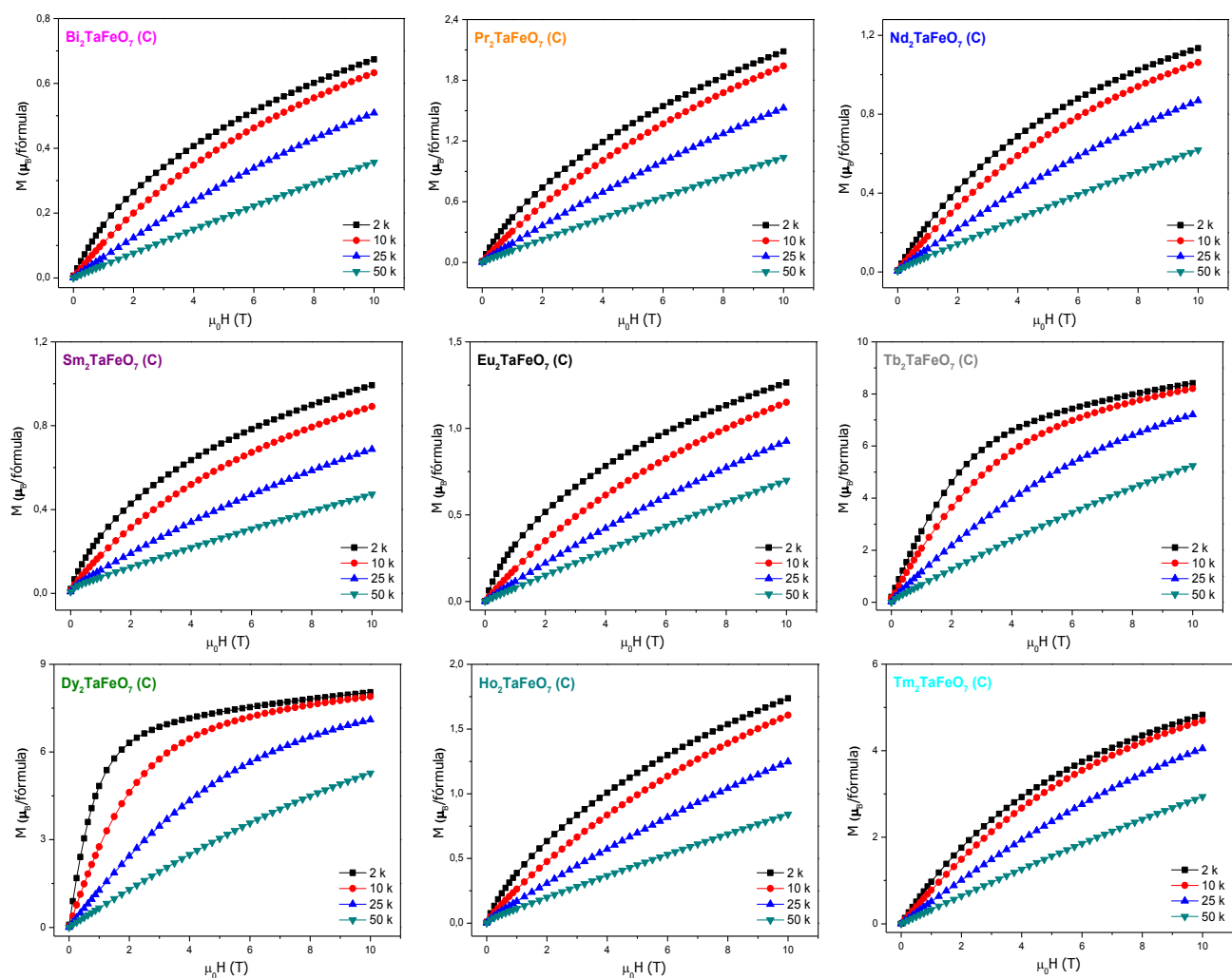


Figura 111: Variação da magnetização em relação ao campo magnético aplicado para os substitucionais de $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ cúbicos.

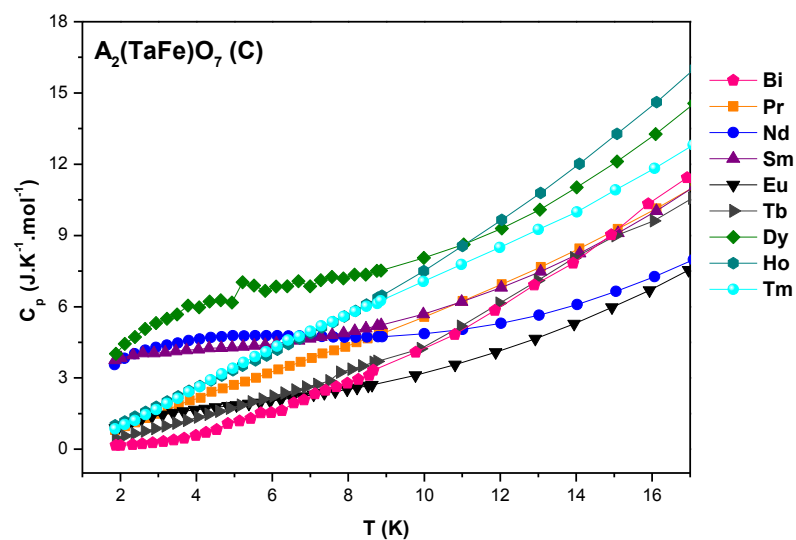


Figura 112: Calor específico vs. temperatura para a série $A_2(\text{TaFe})\text{O}_7$ (C).

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Lacroix, C. Mendels, P. and Mila, F.. Introduction to Frustrated Magnetism: Materials, Experiments, Theory. Heidelberg : Springer Series in Solid-State Sciences., 2001. p. 708.
2. Greedan, J. E.. Review: Frustrated rare earth magnetism: Spin glasses, spin liquids and spin ices in pyrochlore oxides. s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 2006, Vols. 408 – 412, pp. 444–455.
3. Bekhechi, S. and Southern, B. W.. Damage spreading in two-dimensional geometrically frustrated lattices: the triangular and kagomé anisotropic Heisenberg model. s.l. : J. Phys. A: Math. Gen., 2003, Vol. 36, pp. 8549 – 8554 .
4. Bono, D. Limot, L. and Mendels, P. Collin, G. Blanchard, N. Correlations, spin dynamics, defects: the highly frustrated kagomé bilayer. 8–9, s.l. : Low Temp. Phys., 2005, Vol. 31, pp. 704–721.
5. Booth C. H., Gardner, J. S. Kwei, G. H. Heffner, R. H. Bridges F. and Subramanian, M. A.. Local lattice disorder in the geometrically frustrated spin-glass pyrochlore $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. s.l. : Phys. Rev. B, 2000, Vol. 62, pp. 1-9.
6. Toulouse, G.. Statistical Physics, Neural Networks, Brain Studies. s.l. : Tr. J. of Physics, 1999, Vol. 23, pp. 29 - 38.
7. Normand, B. Frontiers in frustrated magnetism. 4, s.l. : Contemporary Physics, 2009, Vol. 50, pp. 535-552.
8. Moessner, R., & Ramirez, A. P.. Geometrical frustration. 24, s.l. : Physics Today, 2006, Vol. 59.
9. Greedan, J. E.. Geometrically frustrated magnetic materials. s.l. : J. Mater. Chem., 2000, Vol. 11, pp. 37-53.
10. Ferreira, A. B. de H.. Novo dicionário Aurélio da língua portuguesa. Curitiba : Positivo, 2004. Vol. 3.
11. Toulouse, G. Theory of the frustration effect in spin glasses. I. 4, s.l. : Communications on Physics, 1977, Vol. 2, pp. 115 - 119 .
12. Vannimenus, J and Toulouse, G.. Theory of the frustration effect: II. Ising spins on a square lattice. s.l. : J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, Vol. 10, pp. 537 - 542.
13. Diep, e. H. T.. Magnetic systems with competing interactions (frustrated spin systems). s.l. : Singapore, World Scientific, 1994.
14. Ramirez, A. P. Geometrical frustration in magnetism. s.l. : Annu. Rev. Mater., 1994, Vol. 24, pp. 453 – 480 .
15. Ramirez, A. P. in Handbook of Magnetic Materials. s.l. : ed. Buschow, K. J. H., Elsevier Science, Amsterdam., 2001, Vol. 13, p. 423 ± 520.
16. Liebmann, R.. Statistical Mechanics of Periodic Frustrated Ising Systems. s.l. : Springer-Verlag, Berlin, 1986.
17. Vedmedenko, E..Competing Interactions and Patterns in Nanoworld . 2006, Vols. Wiley-VCH.
18. Labarta, A. Battle, X. and Iglesias, O.. "From Finite-Size and Surface Effects to Glassy Behaviour in Ferrimagnetic Particles" in Surface Effects in Magnetic Nanoparticles. edited by Dino Fiorani, s.l. : Springer, 2005, Vol. Cap 4, pp. 105 – 136.

19. Wang, R. F., C. Nisoli, R. S. Freitas, J. Li, W. McConville, B. J. Cooley, M. S. Lund, N. Samarth, C. Leighton, V. H. Crespi & P. Schiffer. Artificial 'spin ice' in a geometrically frustrated lattice of nanoscale ferromagnetic islands. s.l. : Nature, 2006, Vol. 439, pp. 303 – 306.
20. Gardner, J. S. Gingras, M. J. P. Greedan J. E. Magnetic Pyrochlore Oxides. s.l. : Reviews of Modern Physics, 2010, Vol. 82, pp. 53 – 107.
21. Weller M.T., Hughes R.W., Rooke J., Knee C.S., Reading J.. The pyrochlore family - a potential panacea for the frustrated perovskite chemist. s.l. : Dalton Trans, 2004, pp. 3032 – 3041.
22. Wuensch, B. J. and Eberman, K. W.. Order-disorder phenomena in $A_2B_2O_7$ pyrochlore oxides. 7, s.l. : Journal Of The Minerals, Metals And Materials Society, 2000, Vol. 52, pp. 19 - 21.
23. Gardner, J. S. Gingras, M. J. P. Greedan J. E.. Magnetic Pyrochlore Oxides. 82, s.l. : Reviews of Modern Physics, 2010, pp. 53-107. DOI: 10.1103/RevModPhys.82.53.
24. Abe, R. Higashi, M. Sayama, K. Abe, Y. and Sugihara H.. Photocatalytic Activity of R_3MO_7 and $R_2Ti_2O_7$ (R = Y, Gd, La; M = Nb, Ta) for Water Splitting into H_2 and O_2 . 5, s.l. : J. Phys. Chem. B, 2006, Vol. 110, pp. 2219-2226.
25. Martinez-Coronado R, Aguadero A, de la Calle C, Fernández, M.T. e Alonso, J.A.. Evaluation of the R_2RuMnO_7 pyrochlores as cathodes in solid-oxide fuel cells. 9, s.l. : Journal of Power Sources, 2011, Vol. 196, pp. 4181 - 4186.
26. Subramanian, M.A., Aravamudan, G., and Subba Rao, G.V., Oxide Pyrochlores—Review. 2, s.l. : Prog. Solid State Chem., 1983, Vol. 15, pp. 55 - 141.
27. Greedan, J. E. Sato, M. Naushad Ali and Datars, W. R.. Electrical resistivity of pyrochlore compounds $R_2Mo_2O_7$ (R =Nd, Sm, Gd, Tb, Y). s.l.: J. Solid State Chem., 1987, Vol. 68, pp. 300 - 306.
28. Raju, N. P. Gmelin, E. and Kremer, R. K.. Magnetic-susceptibility and specific-heat studies of spin-glass-like ordering in the pyrochlore compounds $R_2Mo_2O_7$ (R=Y, Sm, or Gd). s.l. : Phys. Rev. B, 1992, Vol. 46, pp. 5405 – 5411.
29. Ismunandar, Kennedy, B. J., and Hunter, B. A.. Structural and Magnetic Studies of Manganese Containing Pyrochlores Oxides. s.l. : Journal Alloys and Compounds, 2000, Vol. 302.
30. Tairi, N. Wakashima, M. and Hinatsu, Y.. Magnetic properties of iridium pyrochlores $R_2Ir_2O_7$ (R = Y, Sm, Eu and Lu). s.l. : J. Phys. Condens. Matter, 2001, Vol. 13, pp. 5527 – 5534.
31. Harris, M. J. and Zinkin, M. P.. Frustration in the pyrochlore antiferromagnets. 10, s.l. : Mod. Phys. Lett. B, 1996, Vol. 10, pp. 417-438.
32. Matsuda, C. K.. Síntese e caracterização estrutural e magnética de pirocloros de ferro. s.l. : Tese de doutorado, defendida na Universidade Estadual de Maringá, Novembro de 2008.
33. Montimory, M . C. and Bertaut, E . F.. Étude de quelques composés de terres rares isotopes du pyrochlore. s.l. : Compt. rend. (Paris), 1961, Vol. 252, p. 4171.
34. Knop, O. Brisse, F. Meads R.E. and Bainbridge, J..Pyrochlores. IV. Crystallographic and Mössbauer Studies of A_2FeSbO_7 Pyrochlores. s.l. : Canadian Journal of Chemistry, 1968, Vol. 46, pp. 3829 - 3832.
35. Filoti G., Rosenberg M., Kuncser V., Seling B., Fries T., Spies A., Kemmler Sack S.. Magnetic properties and cation distribution in iron containing pyrochlores. s.l. : J. Alloys Compd, 1998, Vol. 268, pp. 16–21.
36. Matsuda, C. K. Ivashita, F. F. Paesano Jr., A. Pannunzio Miner, E. V. Blanco, M. C. Carbonio, R. E. Marimon da Cunha, . J. B. and Ghivelder, L.. Structural, Hyperfine and Magnetic

- Properties of $\text{RE}_2\text{FeTaO}_7$ Compounds ($\text{RE} = \text{Y, Dy, Gd and Eu}$). s.l. : Phys. Rev. B, 2010, Vol. 81.
37. Binder, K.; Young, A. P.. Spin glasses: Experimental facts, theoretical concepts, and open questions. s.l. : Reviews of Modern Physics, 1986, Vol. 58, pp. 801 – 976.
 38. Giaque, W. E. Stout, J. W.. Molecular Rotation in Ice at 10°K. Free Energy of Formation and Entropy of Water. 1, s.l. : J. Chem. Phys., 1933, Vol. 83, pp. 81 - 82.
 39. Balents L. Spin liquids in frustrated magnets. 464, s.l. : Nature, 2010, Vol. 11, pp. 199-208.
 40. Bramwell, S. T. & Gingras, M. J. P. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. s.l. : Science, 2001, Vol. 294, pp. 1495-1501.
 41. Lebrecht, W. Valdés, J. F. Vogel, E. E.. Local analysis of frustration based on Kagomé lattices. 21, s.l. : Physica A, Vol. 387, pp. 5147-5158.
 42. Jagličić, Z.; Dolinšek, J.; Bilušić, A.; Smontara, A.; Trontelj, Z.; Berger, H.. Searching for magnetic frustration-like properties in tetrahedral spin systems $\text{Cu}_2\text{Te}_2\text{O}_5(\text{Br}_1\text{xClx})_2$. s.l. : Physica B: Physics of Condensed Matter, Vol. 382, pp. 209 - 212.
 43. Raju N. P., M. Dion, M. J. P. Gingras, T. E. Mason and J. E. Greedan, Transition to long-range magnetic order in the highly frustrated insulating pyrochlore antiferromagnet $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. s.l. : Phys. Rev. B, 1999, Vol. 59.
 44. Hodges, J. A.; Bonville, P.; Forget, A.; Yaouanc, A.; Dalmas de Réotier, P.; André, G.; Rams, M.; Królas, K.; Ritter, C.; Gubbens, P. C.; Kaiser, C. T.; King, P. J.. First-Order Transition in the Spin Dynamics of Geometrically Frustrated $\text{Yb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 7, s.l. : Physical Review Letters, 2002, Vol. 88.
 45. Bramwell, S. T. & Gingras, M. J. P. Spin ice state in frustrated magnetic pyrochlore materials. s.l. : Science, 2001, Vol. 294, pp. 1495 - 1501.
 46. Harris, M. J., Bramwell, S. T., Holdsworth, P. C.W. & Champion, J. D. M.. Liquid-gas critical behavior in a frustrated pyrochlore ferromagnet. s.l. : Phys. Rev. Lett., 1998, Vol. 81, pp. 4496–4499.
 47. Ramirez, A. P., Hayashi, A., Cava, R. J., Siddharthan, R. & Shastri, B. S. Zero-point entropy in ‘spin ice’. s.l. : Nature, 1999, Vol. 399, pp. 333 - 335.
 48. Gardner, J. S. Dunsiger, S. R. Gaulin, B. D. Gingras, M. J. P. Greedan, J. E. Kiefl, R. F. Lumsden, M. D. Macfarlane, W. A. et al.. Cooperative paramagnetism in the Geometrically Frustrated Pyrochlore Antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 5, s.l. : Physical Review Letters, 1999, Vol. 82, pp. 1012-1015.
 49. Ramirez, A. P., Espinosa, G. P. and Cooper, A. S.. Strong frustration and dilution-enhanced order in a quasi-2D spin glass. s.l. : Phys. Rev. Lett., 1990, Vol. 64.
 50. Ramirez, A. P., and Kleiman, R. N.. Low Temperature Specific Heat and Thermal Expansion in the Frustrated Garnet $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$. s.l. : J. Appl. Phys., 1991, Vol. 69, pp. 5252 - 5254.
 51. Schiffer, P., Ramirez, A. P., Huse, D. A. & Valentino, A. J. Investigation of the field induced antiferromagnetic phase transition in the frustrated magnet: gadolinium gallium garnet. s.l. : Phys. Rev. Lett., 1994, Vol. 73, pp. 2500 – 2503 .
 52. Hagemann, I. S. Huang, Q. Gao, X. P. A. Ramirez, A. P. and Cava, R. J.. Geometric Magnetic Frustration in $\text{Ba}_2\text{Sn}_2\text{Ga}_3\text{ZnCr}_7\text{O}_{22}$: A Two-Dimensional Spinel Based Kagomé Lattice. 5, s.l. : Phy. Rev. Lett., 2001, Vol. 8629.
 53. Ramirez, A. P. Hessen, B. and Winklemann, M.. Entropy Balance and Evidence for Local Spin Singlets in a Kagomé-Like Magnet. 13, s.l. : Physical Review Letters, 2000, Vol. 84.

54. Schnack, J.. Frustration-induced exotic properties of magnetic molecules. s.l. : C. R. Chimie 2007, 2007, Vol. 10, pp. 15 - 20.
55. Schmidt, R. Richtera, J. Schnack, J. Frustration effects in magnetic molecules. s.l. : J. Magn. Magn. Mater. 2005, 295, 164-167, 2005, Vol. 295, pp. 1 - 4.
56. Gingras, M. J. P. & den Hertog, B. C. Origin of spin ice behavior in Ising pyrochlore magnets with long range dipole interactions: an insight from mean-field theory. s.l. : Canadian Journal of Physics, 2001, Vol. 1351, pp. 1339 - 1351 .
57. Dunsiger, S.R. Kiefl, R.F. Chow, K.H. Gaulin, B.D. Gingras, M.J.P. Greedan, J.E. et. al. MuSR Investigation of the Spin Dynamics of Geometrically Frustrated Antiferromagnets $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. s.l. : Phys. Rev. B, 1996, Vol. 54.
58. Harris, M. J. Bramwell, S. T. McMorro, D. E. Zeiske T. and Godfrey, K. W.. Geometrical frustration in the ferromagnetic pyrochlore $\text{Ho}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 13, s.l. : Phys. Rev. Lett., 1997, Vol. 79, pp. 2554 - 2557.
59. Bramwell, S. T. and Gingras, M. J. P.. Spin Ice State in Frustrated Magnetic Pyrochlore Materials. Reviews. s.l. : Science, 2001, Vol. 294.
60. Gaulin, B. D.. Magnetic materials: The texture of frustrated magnets. s.l. : Nature Materials, 2005, Vol. 4, pp. 269 - 270 .
61. Wannier, G. H. Antiferromagnetism. the triangular ising net. 2, s.l. : Physical Review, 1950, Vol. 79, pp. 357 - 364.
62. Mezard, M. Parisi, G. Virasoro, M. A.. Spin glass theory and beyond. s.l. : Singapore: World Scientific, 1987, Vol. 9, p. 461.
63. Mézard, M., Parisi, G. & Virasoro, M. A.. Spin Glass Theory and Beyond. Singapore : World Scientific, 1987.
64. Moessner, R. Magnets with strong geometric frustration. s.l. : Can. J. Phys., 2001, Vol. 79, pp. 1283 – 1294.
65. Gardner, J.S. Gaulin, B.D. Paul, D.McK..Single crystal growth by the floating-zone method of a geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet, $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. s.l. : Journal of Crystal Growth, 1998, Vol. 191, pp. 740 - 745.
66. Reimers, J.N. Greedan, J.E. Stager, C.V. Bjorgvinnsen, M. Subramanian, M.A.. Short-range magnetic ordering in the highly frustrated pyrochlore systems FeF_3 and $\text{Mn}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$. s.l. : Phys. Rev. B: Condens. Matter, 1991, Vol. 45, pp. 5692 – 5697.
67. Snyder, J. Slusky, J. S. Cava, R. J. e Schiffer, P.. How ‘spin ice’ freezes. s.l. : Nature, 2001, Vol. 413, pp. 48 - 51.
68. Gardner J. S., Dunsiger, S. R. Gaulin, et. al. Cooperative paramagnetism in the geometrically frustrated pyrochlore antiferromagnet $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. s.l. : Phys. Rev. Lett., 1999, Vol. 82, pp. 1012 - 1015.
69. Lummen T. A. Handayani, I. P. Donker, M. C. Fausti, D. Dhalenne, G. Berthet, P. Revcolevschi, A. and van Loosdrecht, P. H. M.. Phonon and crystal field excitations in geometrically frustrated rare earth titanates. s.l. : Physical Review B, 2008, Vol. 77.
70. Greedan, Sato, J. E. Yan, X. M. & Razavi, F. S.. Spin-glass-like behavior in $\text{Y}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, a concentrated, crystalline, system with negligible apparent disorder. s.l. : Solid State Commun., 1986, Vol. 59, pp. 895 – 897.
71. Singh, D. K.; Helton, J. S.; Chu, S.; Han, T. H.; Bonnoit, C. J.; Chang, S.; Kang, H. J.; Lynn, J. W.; Lee, Y. S.. Spin correlations in the geometrically frustrated pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. 22, s.l. : Physical Review B, 2008, Vol. 78.

72. Melko, R. G. and Gingras, M. J. P.. Topical Review: Monte Carlo studies of the dipolar spin ice model. s.l. : J. Phys.: Condens. Matter, 2004, Vol. 16, pp. R1277 – R1319 .
73. Melko, R. G, den Hertog, B. C. and Gingras, M. J. P. Long Range Order at Low Temperature in Dipolar Spin Ice. s.l. : Phys. Rev. Lett., 2001, Vol. 87.
74. Harris, M. J. Taking the frustration out of ice. s.l. : Nature, 199, Vol. 399, pp. 311 - 312 .
75. Poole, C. P. and Farach, H. A.. Magnetic Phase Diagram of Spinel Spin-Glasses. s.l. : Z. Phys. B - Condensed Matter, 1982, Vol. 47, pp. 55 - 57 . DOI: 10.1007/BF01686183.
76. Yamada, Y. Kamazawa, K. and Tsunoda, Y.. Interspin interactions in ZnFe_2O_4 : theoretical analysis of neutron scattering study. s.l. : Phys. Rev. B, 2002, Vol. 66, pp. 064401-07.
77. Kamazawa, K. Tsunoda, Y. Kadowaki, H. and Kohn, K.. Magnetic neutron scattering measurements on a single crystal of frustrated ZnFe_2O_4 . s.l. : Phys. Rev. B, 2003, Vol. 68, pp. 024412-21.
78. Nordita, D.. Spin Liquid and Solid in Pyrochlore Antiferromagnets. Talk at workshop on Quantum Fluids. Stockholm : Acessado de: <<http://gabriel.physics.ucsb.edu/~balents/talks.html>>, 2007.
79. Broholm, C.. Spin Peierls Effect in Frustrated Magnets. Workshop on Single Crystal Neutron Spectroscopy. Institute Laue Langevin, Grenoble, France : Acessado de <<http://www.pha.jhu.edu/~broholm/homepage/seminarsandtalks.htm>>, 2002.
80. Lee, S.-H. Gasparovic, G. Broholm, C. Matsuda, M. Chung, J.-H. Kim, Y. J. Ueda, H. Xu, G. Zschack, P. Kakurai, K. Takagi, H. Ratcliff, W. Kim, T. H. Cheong, S.-W.. Crystal distortions in geometrically frustrated ACr_2O_4 (A = Zn,Cd). 14, s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter, 2007, Vol. 19.
81. Hogarth, D.D. Classification and nomenclature of the pyrochlore group . 62, 1977, American Mineralogist, pp. 403 - 410.
82. Wöhler, F.. Ueber den pyrochlor, eine neue mineralspecies. s.l. : Annalen der Physik und Chemie, 1826, Vol. 7, pp. 417 - 428.
83. Caprilli, E. Ventura, G. D. Williams, TThe crystal chemistry of non-metamict pyrochlore-group minerals from Latium, Italy. Capprilli, E., et al. C, s.l. : Canadian Mineralogist, 2006, Vol. 44, pp. 1367 - 1378.
84. Zurevinski, S. E., and Mitchell, R., Extreme compositional variation of pyrochlore-group minerals at the Oka carbonatite complex, Quebec - Evidence of magma mixing? s.l. : The Canadian Mineralogist, 2004, Vol. 42, pp. 1159 - 1168.
85. Hogarth, D.D., Williams, C.T., and Jones, P. Primary zoning in pyrochlore group minerals from carbonatites. s.l. : Mineralogical Magazine, 2000, Vol. 64, pp. 683 - 697.
86. Regiões com minerais pirocloro. . s.l. : Disponível em: <<http://tin.er.usgs.gov/carbonatite/carbonatite.php?mineral=pyrochlore>>, Acessado: 03 de outubro de 2011.
87. Rocha, E. ; Nasraqui, M. ; Soubies, F. ; Bilal, E. ; Parseval, P. Evolution géochimique du pyrochlore au cours de l'altération météorique du gisement de Catalão II (Goiás, Brésil). 332, s.l. : Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 2001, Vol. Série II, pp. 91 - 98.
88. Lumpkin, G. R. and Ewing, R. C. Geochemical alteration of pyrochlore group minerals: Pyrochlore subgroup. s.l. : American Mineralogist, 1995, Vol. 80, pp. 732 - 743.
89. Guinchard. F. J. F.. Nomenclatura del grupo de pirocloros. 2, s.l. : Revista mexicana de ciencias geológicas, 1979, Vol. 3, pp. 190 - 192.
90. Atencio D., Andrade M. B., Christy A. G., Giere R., Kartashov P. M. The pyrochlore supergroup of minerals: nomenclature. s.l. : Canadian Mineralogist, 2010, Vol. 48, pp. 569 - 594.

91. Ercit, T. S., Hawthorne, F. C., and Černý, P.. The structural chemistry of kalipyrochlore, a "hydropyrochlore". s.l. : Canadian Mineralogist, 1994, Vol. 32, pp. 415 - 420.
92. Yaroshevskii, A. A. and Bagdasarov, Yu. A.. Geochemical diversity of minerals of the pyrochlore group. 12, s.l. : Geochemistry International, 2008, Vol. 46, pp. 1245 - 1266.
93. Pirocloro. Disponível em: <<http://www.mindat.org/min-3316.html>> . Acessado: 03 de outubro de 2011.
94. Microlita. Disponível em: <<http://webmineral.com/specimens/picshow.php?id=1471&target=Microlite>> . Acessado: 03 de outubro de 2011.
95. Subramanian, M. A. Sleight, A. W.. Rare Earth Pyrochlores. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. 1993, 16, p. 225.
96. Rosi, F. Manuali, V. Miliani, C. Brunetti, B. G. Sgamellotti, A. Grygar, T. Hradil, D.. Raman scattering features of lead pyroantimonate compounds. Part I: XRD and Raman characterization of $\text{Pb}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ doped with tin and zinc. 1, s.l. : Journal of Raman Spectroscopy, 2009, Vol. 40, pp. 107 - 111.
97. Ramesha, K. ; Sebastian, L. ; Eichhorn, B. ; Gopalakrishnan, J. (2003) $\text{Pb}_2\text{FeReO}_6$: new defect pyrochlore oxide with a geometrically frustrated Fe/Re sublattice. 8, s.l. : Journal of Materials Chemistry, 2003, Vol. 13, pp. 2011 - 2014.
98. Luan, J. Cai, H. Hao, X. Zhang, J. Luan, G. Wu, X. and Zou, Z.. Structural characterization and photocatalytic properties of novel Bi_2FeVO_7 . 6, s.l. : Research on Chemical Intermediates, 2007, Vol. 33, pp. 487 - 500.
99. Bazuev, G. V. Korolev, A. V.. The spin-glass state in $\text{Y}_2\text{Co}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Fe}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ complex oxides. s.l. : Physics of the Solid State, 2005, Vol. 47, pp. 2274 - 2280.
100. Babu, G. Valant, M. Page, K. Llobet, A. Kolodiaznyi, T.. New $(\text{Bi}_{1.88}\text{Fe}_{0.12})(\text{Fe}_{1.42}\text{Te}_{0.58})\text{O}_{6.87}$ Pyrochlore with Spin-Glass Transition. s.l. : Chem. Mat., 2011, Vol. 23, pp. 2619 - 2625.
101. Müller, W. Causeret, L and Ling, C. D.. Frustrated magnetism and local structural disorder in pyrochlore-type $\text{Bi}_{1.89}\text{Fe}_{1.16}\text{Nb}_{0.95}\text{O}_{6.95}$. 48, s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter , 2010, Vol. 22.
102. Somphon, W. Ting, V. Liu, Y. Withers, R. L. Zhou Q. D. and Kennedy B. J.. Local crystal chemistry, structured diffuse scattering and the dielectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x)_2((\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}})\text{O}_7$ (M = Fe^{3+} , In^{3+}) Bi-pyrochlores. s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol. 179, pp. 2495 - 2505.
103. Garza-Tovar, L. L. Torres-Martínez, L. M. Rodríguez, D. B. Gómez, R. and Angel, G. del "Photocatalytic degradation of methylene blue on Bi_2MNbO_7 (M = Al, Fe, In, Sm) sol-gel catalysts,". 1, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006, Vol. 247, pp. 283 - 290.
104. Krayzman, V. Levin I. and Woicik, J.C.. Local structure of displacively disordered pyrochlore dielectrics. s.l. : Chem. Mater., 2007, Vol. 19, pp. 932 - 936.
105. Lufaso, M. W. Vanderah, T. A. Pazos, I. M. Levin, I. Roth, R. S. Nino, J. C. Provenzano, V. Schenck, P. K.. Phase formation, crystal chemistry, and properties in the system Bi_2O_3 - Fe_2O_3 - Nb_2O_5 . 179, s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2006, pp. 3900 - 3910.
106. Ropero-Vega, J. L. Rosas-Barrera, K. L. Pedraza-Avella, J. A. Laverde-Cataño, D. A. Pedraza Rosas J. E. and Niño-Gómez, M. E.. Photophysical and photocatalytic properties of Bi_2MNbO_7 (M = Al, In, Ga, Fe) transparent thin films prepared by dip-coating,. s.l. : Mater. Sci. Eng. B, 2010, Vol. 174, pp. 196 - 199.

107. Zou, Z. Ye J. and Arakawa, H.. Photocatalytic and photophysical properties of a novel series of solid photocatalysts, $\text{Bi}_2\text{MnNbO}_7$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} and In^{3+}). s.l. : Chem. Phys. Lett., 2001, Vol. 333, pp. 57 – 62.
108. Somphon, W. Ting, V. Liu, Y. Withers, R. L. Zhou Q. D. and Kennedy, B. J.. Local crystal chemistry, structured diffuse scattering and the dielectric properties of $(\text{Bi}_{1-x}\text{Y}_x)_2(\text{M}^{\text{III}}\text{Nb}^{\text{V}})\text{O}_7$ ($\text{M} = \text{Fe}^{3+}$, In^{3+}) Bi-pyrochlores. s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2006, Vol. 176, pp. 2495 - 2505.
109. Torres-Martínez, L. M. Ruiz-Gómez, M. A. Figueroa-Torres, M. Z. Juárez-Ramírez, I. and Moctezuma, E.. $\text{Sm}_2\text{FeTaO}_7$ photocatalyst for degradation of indigo carmine dye under solar light irradiation. s.l. : Acessado 24 de outubro 2011 de: www.hindawi.com/journals/ijp/aip/.
110. Kayed, T. S. and Mergen, A.. Electrical properties of $\text{Bi}_{1.5}\text{ZnSb}_{1.5}\text{O}_7$ pyrochlore ceramics. s.l. : Cryst. Res. Technol., 2003, Vol. 12, pp. 1077 – 1081.
111. Mergen, A. and Lee, W.E. Fabrication and Crystal Chemistry of $\text{Bi}_3/2\text{ZnSb}_3/2\text{O}_7$ Pyrochlore. s.l. : J. Euro. Ceram. Soc., 1996, Vol. 16, pp. 1041 - 1050.
112. Faurie, J. P.; Boulon, G.; Delaigue, M. C. Elaboration et etude structurale des antimoniates de terres rares $\text{Ln}_2\text{Ln}'\text{SbO}_7$ (Ln , $\text{Ln}' = \text{Lu}$, Y , Gd , ou Ga) a l'aide de la sonde ponctuelle Eu^{3+} . 1 - 2, s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 1976, Vol. 17, pp. 7 - 14.
113. Strobel, P. Zouari, S. Ballou, R. Cheikh-Rouhou, A. Jumas, J. Fourcade, J. O.. Structural and magnetic properties of new rare-earth e antimony pyrochlore-type oxides Ln_2BSbO_7 ($\text{B} = \text{Sc}$, Ga , In). s.l. : Solid State Sci., 2010, Vol. 4, pp. 570 - 577.
114. Bongers, P. F.; van Meurs, E. R. Ferromagnetism in Compounds with Pyrochlore. s.l. : Structure Journal of Applied Physics, 1967, Vol. 38, pp. 944 - 945. DOI: 10.1063/1.1709693.
115. Luan, J. Ma, K. Pan, B. Li, Y. Wu, X. and Zou, Z.. Synthesis and catalytic activity of new $\text{Gd}_2\text{BiSbO}_7$ and Gd_2YSbO_7 nanocatalysts. 1-2, s.l. : Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2010, Vol. 321.
116. Luan, J. Li, M. Ma, K. Li, Y. and Zou, Z.. Photocatalytic activity of novel Y_2InSbO_7 and Y_2GdSbO_7 nanocatalysts for degradation of environmental pollutant rhodamine B under visible light irradiation. 1, s.l. : Chemical Engineering Journal, 2011, Vol. 167, pp. 162 - 171.
117. Pivovarova, A. P. Compound $\text{Mg}_2\text{Ta}_2\text{O}_7$ and Its Interaction with Nd_3TaO_7 . s.l. : Refractories and Industrial Ceramics, 2002, Vol. 43, pp. 172 - 175.
118. Suwardiyanto, D. Onggo and Ismunandar.. Synthesis and Characterization of Pyrochlore Oxides $\text{Bi}_2\text{MM}'\text{O}_7$ ($\text{M} : \text{Yb}$, Nd , Sm ; $\text{M}' : \text{Sb}$, Nb , Ta). 2, s.l. : Indonesian Journal of Physics, 2005, Vol. 16.
119. Ismunandar, Kamiyama T., Oikawa K.I., Hoshikawa A., Kennedy B.J., Kubota Y., Kato K.. Static bismuth disorder in $\text{Bi}_{2-x}(\text{CrTa})\text{O}_{7-y}$. s.l. : Mater. Res. Bull., 2004, Vol. 39, pp. 553 - 560. <http://dx.doi.org/10.1016/j.materresbull.2003.12.017>.
120. Nakano, H. and Kamegashira, N.. Microstructure of an Oxide $\text{Ho}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$ with a Pyrochlore-Related Structure. 10, s.l. : Mater. Res. Bull., 2000, Vol. 35, pp. 1631 – 1641.
121. Wang, J. H.; Zou, Z. G.; Ye, J. H. Surface modification and photocatalytic activity of distorted pyrochlore-type Bi_2MTaO_7 ($\text{M} = \text{In}$, Ga and Fe) photocatalysts. 2-4, s.l. : J. Phys. Chem. Solids, 2005, Vol. 66, pp. 349 – 355.
122. Kumar, S. S. Nair, K.V.O. James, J.. Mg_2MTaO_6 ($\text{M}=\text{Nd}$ or La): a group of new pyrochlore oxides. 11, s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2004, Vol. 177, pp. 3873 - 3878.
123. Groult, D. Michel, C. Raveau, B.. Proprietes d'echange d'ions des pyrochlores AB_2O_6 —III caracteristiques thermodynamiques et cinetiques de la fixation de l'argent par les pyrochlores

- H₃OMWO₆ (M = Nb, Ta, Sb) Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry Vo. 9, s.l. : Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 1975, Vol. 37, pp. 1957 - 1959.
124. Youn, H.-J. Sogabe, T. Randall, C. A. Shrout, T. R. and Lanagan, M. T.. Phase Relations and Dielectric Properties in the Bi₂O₃-ZnO-Ta₂O₅ System. 11, s.l. : J. Am. Ceram. Soc., 2001, Vol. 84, pp. 2557 - 2562.
125. Zanetti, S. M.; Pereira, M. G. S.; Nono, M. C. A.. Soft-chemical derived Bi₂O₃-ZnO-Ta₂O₅ nanopowder and ceramics. 13/15, s.l. : Journal of the European Ceramic Society, 2007, Vol. 27, pp. 3647 - 3650.
126. Chen Ang, Zhi Yu, H. J. Youn, C. A. Randall, A. S. Bhalla, L. E. Cross, and M. Lanagan. Dielectric properties of Bi₂O₃-ZnO-Ta₂O₅ pyrochlore and zirconolite structure ceramics . 3734, s.l. : Appl. Phys. Lett. , 2003, Vol. 82.
127. Bazuev, G.V. and Chupakhina, T.I., Synthesis and Magnetic Properties of the Pyrochlore-Like Oxide Dy₂Fe_{2/3}Re_{4/3}O₇. 10, s.l. : Zh. Neorg. Khim., 2004, Vol. 49, pp. 1594–1597.
128. —. 10, s.l. : , Zh. Neorg. Khim., 2004, Vol. 49, pp. 1594 – 1597.
129. Basile, F., Poix, P., and Michel, A., New Compounds Ln₂W_{0.67}Fe_{1.33}O₇. 6, s.l. : Ann. Chem., 1977, Vol. 2, pp. 283 - 285.
130. García Casado, P.Mendiola, A. e Rasines, I. Preparation and crystallographic data of the pyrochlores Gd₂MSbO₇ (M = Cr,Mn, Fe, In). 8, s.l. : Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1985, Vol. 46, pp. 921 - 923.
131. Isupov, V.A.. Oxide pyrochlores and their phase transition. s.l. : Ferroelectr. Rev., 2000, Vol. 2, pp. 115 – 168.
132. Zhao, X. H. Ruan, S. K. Du, J. Liu, M. L. Jin, M. L. Li, X. L. Xiong, H. Song, Y. W. and Jia, Y. Q.. Synthesis, crystal structure, Mössbauer spectrum, and magnetic susceptibility of new pyrochlore compound CaNdFe_{1/2}Nb_{3/2}O₇. s.l. : J. Solid State Chem, 2000, Vol. 154, pp. 483 - 487.
133. Luan, Jing-Fei; Hao, Xi-Ping; Zheng, Shou-Rong; Luan, Guo-You; Wu, Xiao-Shan.. Structural, photophysical and photocatalytic properties of Bi₂MTaO₇ (M = La and Y). s.l. : Journal of Materials Science, 2006, Vol. 41, pp. 8001 - 8011.
134. Luan, J. Ma, K. Pan, B. Li, Y. Wu, X. and Zou, Z.. Synthesis and catalytic activity of new Gd₂BiSbO₇ and Gd₂YSbO₇ nanocatalysts. 1-2, s.l. : Journal ofMolecular Catalysis A: Chemical, 2010, Vol. 321, pp. 1 - 9.
135. Hussak E, Prior G. T. On tripuhyite, a new antimonate of iron, from Tripuhy, Brazil. s.l. : Mineralogical Magazine, 1897, Vol. 11, pp. 302-303.
136. Berlepsch P, Armbuster T, Brugger J, Criddle A J, Graeser S.. Tripuhyite, FeSbO₄, revisited. s.l. : Mineralogical Magazine, 2003, Vol. 67, pp. 31 - 46.
137. tripuhyite. s.l. : <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/tripuhyite.pdf>>, Acessado dia 08 de outubro de 2011.
138. <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/pyrochlore.pdf>>. Acessado dia 08 de outubro de 2011.
139. <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/bariopyrochlore.pdf>>. Acessado dia 08 de outubro de 2011.
140. <<http://www.handbookofmineralogy.org/pdfs/bismutopyrochlore.pdf>>. Acessado dia 08 de outubro de 2011.
141. Uranpyrochlore. Disponível em: <<http://webmineral.com/data/Uranpyrochlore.shtml>>. Acessado em 28 de agosto de 2012.

142. Strontiopyrochlore. Disponível <<http://webmineral.com/data/Strontiopyrochlore.shtml>>. s.l. : Acessado 28 de agosto de 2012.
143. Hinojosa, B. B. Nino, J. C. and Asthagiri, A.. First-principles study of cubic Bi pyrochlores . s.l. : Phys. Rev. B, 2008, Vol. 77.
144. Gardner, J. S. Gaulin, B. D. Berlinsky, A. J. Waldron, P. Dunsiger, S. R. Raju, N. P. and Greedan, J. E.. Neutron scattering studies of the cooperative paramagnet pyrochlore $\text{Tb}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 224416, s.l. : Phys. Rev. B, 2001, Vol. 64.
145. Mccauley, R A.. Structural Characteristics of Pyrochlore Formation. 3, s.l. : Journal of Applied Physics, 1980, Vol. 181, pp. 406 - 414. DOI: 10.1016/j.jssc.2007.12.005.
146. Haas, M. K. Cava, R. J. Avdeev, M. Jorgensen, J. D.. Robust paramagnetism in $\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{Ru}_2\text{O}_7$ (M=Mn,Fe,Co,Ni,Cu) pyrochlore. 9, s.l. : Physical Review B, 2002, Vol. 66.
147. Taira, N. Wakeshima, M. and Hinatsu, Y.. Magnetic properties of ruthenium pyrochlores $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (R = rare earth). s.l. : J. Phys.: Condens. Matter, 1999, Vol. 11, pp. 6983 – 6990.
148. Brixner, L. H.. Preparation and Properties of the $\text{Ln}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ -Type Rare-Earth Titanates. 7, s.l. : Inorg. Chem., 1964, Vol. 3, pp. 1065 – 1067.
149. Tabira, Y. and Withers, R. L.. The Determination of an Unknown Oxygen Atom Position in Rare-Earth Zirconate Pyrochlores by a 111 Systematic Row CBED Technique. 6, s.l. : , Philos. Mag. A, 1999, Vol. 79, pp. 1335 – 1346.
150. Minervini, L. Grimes, R. W. and Sickafus, K. E.. Disorder in pyrochlore oxides. 8, s.l. : . Journal of the American Ceramic Society, 2000, Vol. 83, pp. 1873 – 1878.
151. Kennedy, B. J.. Structural Trends in Pyrochlore-Type Oxides. s.l. : Physica B, 1998, Vols. 241 – 243, pp. 303 – 310 .
152. Kennedy, B.J. Vogt, T. Structural and Bonding Trends in Ruthenium Pyrochlores. 261, s.l. : Solid State Chem., 1996, Vol. 126.
153. Haghighirad, A. A. Ritter, F. and Assmus, W.. Crystal Growth of $\text{A}_2\text{V}_2\text{O}_7$ (A = Y, Er, and Dy) Pyrochlores using High Pressure. 6, s.l. : Crystal Growth & Design, 2008, Vol. 8, pp. 1961 – 1965.
154. Kennedy, B. J. Hunter, B. A. and Howard, C. J.. 1997 Structural and bonding trends in tin pyrochlore oxides. s.l. : J. Solid State Chem., 1997, Vol. 130, pp. 58 – 65.
155. Chen, Z. J. Xiao, H. Y. Zu, X. T. Wang, L. M. Gao, F. Lian, J. e Ewing, R. C.. Structural and bonding properties of stannate pyrochlores: A density functional theory investigation Comput. 4, s.l. : Mater. Sci., 2008, Vol. 42, pp. 653 - 658.
156. Matsuda, C. K. Barco, R. Sharma, P. Biondo, V. Paesano Jr., A. da Cunha J. B. M. and Hallouche, B.. Iron Containing Pyrochlores: Structural and Magnetic Characterization. 33, s.l. : Hyp. Interact., 2007, Vol. 175.
157. Fujihala M., Hagihala M., Zheng X. G., Kawae T. Antiferromagnetic magnetic transition and spin fluctuations in the deformed pyrochlore compound $\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. s.l. : Phys. Rev. B, 2010, Vol. 82.
158. Chen, G. Takenoshita, H. Kamegashira, N.. Synthesis and properties of complex oxides, $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Ta}_{4/3}\text{O}_7$ phases (Ln = rare earth or Y). 1-2, s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 1996, Vol. 238, pp. 28 - 34.
159. Zu, X. T. Li, N. and Gao, F.. First-principles study of structural and energetic properties of $\text{A}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ (A = Dy, Ho, Er) compounds. s.l. : Journal of Applied Physics, 2008, Vol. 104.

160. Weller M.T., Hughes R.W., Rooke J., Knee C.S., Reading J.. The pyrochlore family - a potential panacea for the frustrated perovskite chemist. s.l. : Dalton Trans., 2004, pp. 3032 – 3041.
161. Veith, G.M., Lobanov, M.V., Emge, T.J., et al.. Synthesis and Characterization of New $\text{Ln}_2\text{FeMoO}_7$ (Ln = Y, Dy, Ho) Compounds. s.l. : J. Mater. Chem., 2004, Vol. 14, p. 1623.
162. Bazuev, G.V. Makarova, O.V. and Shveikin, G.P.. s.l. : Russ. J. Inorg. Chem., 1983, Vol. 28, p. 1088.
163. Bazuev, G.V. Zubkov, V.G. and Shveikin, G.P.. s.l. : Russ. J. Inorg. Chem., 1987, Vol. 32, p. 1046.
164. Chen, G. Takenoshita, H. and Kamegashira, N.. Synthesis and Phase Stability of $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_7$. s.l. : Mater. Chem. Phys., 1996, Vol. 46, pp. 43 – 49.
165. Subramanian, M. A. ; Aravamudan, G. ; Subba Rao, G. V. (1980) Solid state studies on rare earth mixed oxide pyrochlores $\text{Er}_2(\text{V}_{1-x}\text{Fe}_x)_{4/3}\text{W}_{2/3}\text{O}_7$. 3, s.l. : Bulletin of Materials Science, 1980, Vol. 2, pp. 201 - 206.
166. Nakano, H. Kamegashira, N. Urabe. K.. Structure of $\text{Ln}_2\text{Mn}_x\text{M}_{2-x}\text{O}_7$ (Ln=rare earth or Y, M=Mo, Ta, Nb or W) Studied by Transmission Electron Microscopy. 1299, s.l. : . Journal of the Ceramic Society of Japan, 2003, Vol. 111, pp. 800 - 805.
167. Chen, G., Syntesis, properties and structures of $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_7$ phase with pyrochlore-related structures . s.l. : Doctor thesis, Toyoshahi Univesty of Technology, 1996.
168. Chen, G. Takenoshita, H. Kasuya, M. Satoh, H. and Kamegashira, N.. Synthesis and Properties of a New Complex Oxide $\text{Dy}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+\delta}$ with a Pyrochlore-Related Structure. s.l. : J. Alloys Compd., 1995, Vol. 228, pp. 127 – 131.
169. Chen, G., Takenoshita, H., Satoh, H., et al., Structural Analysis of Complex Oxides $\text{Ln}_2\text{MnTa}_{1+x}\text{O}_{7+a}$ (Ln = Rare Earth and Yttrium) with Pyrochlore-Related Structures. s.l. : J. Alloys Compd., 2004, Vol. 374, pp. 177 – 180.
170. Subramanian, M. A. Torardi, C. C. Johnson, D. C. Pannetier, J. Sleight, A. W.. Ferromagnetic $\text{R}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ pyrochlores (R = Dy-Lu, Y). 1, s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 1988, Vol. 72, pp. 24 – 30.
171. Bertin, E. Bonville, P. Bouchaud, J.-p. Hodges, J.a. Sanchez, J.p. and Vulliet P.. Effective hyperfine temperature in frustrated $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$: two level model and ^{155}Gd Mössbauer measurements. 3, s.l. : Eur. Phys. J. B, 2002, Vol. 27, pp. 347 - 354 .
172. Snee, T. J. Meads, R. E. and Parker, . W. G. . A study of supertransferred hyperfine magnetic fields and relaxation of Dy^{3+} ions by Mossbauer spectroscopy of ^{57}Fe and $^{119}\text{Sn}^m$ in the pyrochlores $\text{Dy}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ and $\text{Dy}_2\text{FeSbO}_7$ 1977 J. s.l. : Phys. C: Solid State Phys, 1977, Vol. 10, pp. 1761 - 1773.
173. Hodges, J.a. Bonville, P. Forget, A. Sanchez, J.p. Vulliet, P. Rams, M. and Królas, K.. Magnetic properties of $\text{Yb}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ and $\text{Gd}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ from rare earth Mössbauer measurements. 2, s.l. : Eur. Phys. J. B, 2003, Vol. 33, pp. 173 - 181.
174. Banks, E. De Luca, J.A. Berkooz, O.. Preparation, Magnetic Properties and Mossbauer Study of the Modified Pyrochlores $\text{M}^{2+}\text{M}^{3+}\text{F}_6\text{A}$. s.l. J. Solid State Chem., 1973, Vol. 6, pp. 569 - 573.
175. Kurtz, W. Geller, R. Dachs, H. Convert, P.. Magnetic short range order in CsMnFeF_6 . s.l. : Solid State Commun., 1976, Vol. 18, p. 1479.

176. Picone, P. J. Saegusa, N. Srivastava, R.G. Wong, C.P. Morrish, A. H. Wanklyn, B.M.. Mossbauer study of the modified pyrochlores CsMFeF_6 ($\text{M} = \text{Mn, Ni}$). 2, s.l. : Solid State Communications, 1982, Vol. 44, pp. 279 - 283.
177. <<http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/tapiolitefe.pdf>> . s.l. : Acessado dia 08 de outubro de 2011.
178. <[http://webmineral.com/data/Tapiolite-\(Fe\).shtml](http://webmineral.com/data/Tapiolite-(Fe).shtml)> . Acessado dia 08 de outubro de 2011.
179. <<http://rruff.geo.arizona.edu/doclib/hom/manganotapiolite.pdf>> . Acessado dia 08 de outubro de 2011.
180. Nasraoui, M. and Waerenborgh, J.C.. Fe speciation in weathered pyrochlore-group minerals from the Lueshe and Araxá (Barreiro) carbonatites by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy. s.l. : Canadian Mineralogist, 2001, Vol. 39, pp. 1073-1080.
181. Yanagishima, D. and Maeno, Y.. Metal-Nonmetal Changeover in the Pyrochlore Iridates. 2880, s.l. : J. Phys. Soc. Jpn., 2001, Vol. 70.
182. Greedan, J. E. Raju, N. P. Maignan, A. Simon, C. Pedersen, J. S. Niraimathi, A. M. Gmelin, E. Subramanian, M. A.. Frustrated pyrochlore oxides, $\text{Y}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, $\text{Ho}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$, and $\text{Yb}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$: Bulk magnetism and magnetic microstructure. 10, s.l. : Phys Rev B Condens Matter., 1996, Vol. 54, pp. 7189 - 7200.
183. Bongers, P. F. van Meurs, E. R.. Ferromagnetism in Compounds with Pyrochlore Structure. s.l. : Journal of Applied Physics, 1967, Vol. 38, pp. 944 - 945 .
184. Kobayashi, Y. Miyashita, T. Fukamachi, T. and Sato, M..NMR Studies of Ga in Magnetically Frustrated Pyrochlore System R_2GaSbO_7 ($\text{R} = \text{Rare Earth Elements}$). s.l. : J. Phys. Chem. Solids, 2001, Vol. 62, pp. 347 - 350.
185. Kopan, A. R. Gorbachuk, M. P. Lakiza, S. M. Tishchenko, Ya. S.. Low-Temperature Heat Capacity of Samarium Zirconate ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). 5-6, s.l. : Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2010, Vol. 49.
186. Ramirez, A. P., Broholm, C. L., Cava, R. J. & Kowach, G. R. Geometrical frustration, spin ice and negative thermal expansion — the physics of underconstraint. s.l. : Physica B, 2000, Vol. 280, pp. 290–295.
187. Taira, N. Wakeshima, M. and Hinatsu, Y.. Magnetic susceptibility and specific heat studies on heavy rare earth ruthenate pyrochlores $\text{R}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Gd-Yb}$). s.l. : J. Mater. Chem., 2002, Vol. 12, pp. 1475-1479.
188. Shimakawa Y, Kubo Y, Crystal Structure, Magnetic and Transport Properties, and Electronic Band Structure of Colossal Magnetoresistance $\text{Tl}_2\text{Mn}_2\text{O}_7$ Pyrochlore. s.l. : Mat. Sci. Eng. B, 1999, Vol. 63, pp. 44-48.
189. Blöte, H. W. J.; Wielinga, R. F.; Huiskamp, W. J. Heat capacity measurements on rare-earth double oxides $\text{R}_2\text{M}_2\text{O}_7$. 4, s.l. : Physica, 1968, Vol. 43, pp. 549-568.
190. Raju, N. P. Gmelin, E. and Kremer, R. K.. Magnetic-susceptibility and specific-heat studies of spin-glass-like ordering in the pyrochlore compounds $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ ($\text{R} = \text{Y, Sm, or Gd}$). s.l. : Phys. Rev. B, 1992, Vol. 46, pp. 5405 – 5411.
191. Kopan, A. Gorbachuk, M. Lakiza, S. Tishchenko, Ya.. Low-temperature heat capacity of samarium zirconate ($\text{Sm}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$). 5-6, s.l. : Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 2010, Vol. 49, pp. 1-7. pp. 1-7.
192. Ito, M. Yasui, Y. Kanada, M. Harashina, H. Yoshii, S. Murata, K. Sato, M. Okumura, H. and Kakurai, K..Nature of the Spin Freezing Transition of Geometrically Frustrated Pyrochlore

- System $R_2Ru_2O_7$ (R=Rare Earth Elements and Y). s.l. : J. Phys. Chem. Solids, 2001, Vol. 62, pp. 337 - 341.
193. Wills, A.S. and Zhitomirsky, M.E. and Canals, B. and Sanchez, J.P. and Bonville, P. and de Reotier, P.D. and Yaouanc, A. Magnetic ordering in $Gd_2Sn_2O_7$ the archetypal Heisenberg pyrochlore antiferromagnet. 3, s.l. : Journal of Physics Condensed Matter, 2006, Vol. 18, pp. L37-L42.
194. Han, S.-W. Gardner, J. S. Booth, C. H..Structural properties of the geometrically frustrated pyrochlore $Tb_2Ti_2O_7$. s.l. : Physical Review B, 2004, Vol. 69.
195. Mirebeau I., Apetrei A., Rodriguez-Carvajal J., Bonville P., Forget A., Colson,D., Glaskov V., Sanchez J. P., Isnard O., Suard E.: Magnetic order induced by dipolar interactions in the spin liquid $Tb_2Sn_2O_7$. s.l. : Phys. Rev. Letters., 2005, Vol. 95.
196. Raju, N. P. Greedan, J. E. Pedersen, J. S. Simon, Ch.. Maignan, A. Niraimathi, A. M. Gmelin, E. Subramanian, M. A.. Magnetic ordering in pyrochlore $Ho_2Mn_2O_7$. 8, s.l. : Journal of Applied Physics, 1996, Vol. 79.
197. Taira, N. Wakeshima, M. Hinatsu, Y. Tobo, A. Ohoyama, K.. Magnetic structure of pyrochlore-type $Er_2Ru_2O_7$. s.l. : Journal of Solid State Chemistry, 2003, Vol. 176, pp. 165–169.
198. Ismunandar, Kennedy, B. J., and Hunter, B. A.. Structural and Magnetic Studies of Manganese Containing Pyrochlores Oxides : Journal Alloys and Compounds, 2000, Vol. 302.
199. Reimers, J. N. Greedan, J. E. Kremer, R. K. Gmelin, E. Subramanian, M. A.. Short-range magnetic ordering in the highly frustrated pyrochlore $Y_2Mn_2O_7$. 4, s.l. : Physical Review B, 1991, Vol. 43.
200. Alonso, J. A. Martinez-Lope, M. J. Casais, M. T. Martinez, J. L. Fernandez-Diaz, M. T.. Large Increase in Magnetoresistance and Cluster-Glass Behavior in Defect $Tl_{2-x}Mn_2O_{7-y}$ Pyrochlores. 29, s.l. : Chem. Mater., 2000, Vol. 31.
201. Shimakawa, Y. Kubo, Y. Manako, T. Sushko, Y. V. Argyriou, D. N. Jorgensen, J. D.. Structural and magnetotransport properties of the colossal magnetoresistance material $Tl_2Mn_2O_7$. 10, s.l. : Phys. Rev. B, 1997, Vol. 55, pp. 6399-6404.
202. Velasco, P. Alonso, J. A. Martínez-Lope, M. J. Casais, M. T. Martínez, J. L. Fernández-Díaz, M. T.. Synthesis and properties of $Tl_2Mn_{2-x}Ti_xO_7$ pyrochlores with colossal magnetoresistance. s.l. : J. Phys.: Cond. Matter., 2001, Vol. 13.
203. Carbonio, R. E Alonso, J. A. and Martinez, J. L.. Oxygen vacancy control in the defect $Bi_2Ru_2O_{7-y}$ pyrochlore: a way to tune the electronic bandwidth. s.l. : J. Phys.: Condens. Matter, 1999, Vol. 11, pp. 361–369.
204. Kadowaki, H. Ishii, Y. Matsuhira, K. and Hinatsu, Y.. Neutron scattering study of dipolar spin ice $Ho_2Sn_2O_7$: Frustrated pyrochlore magnet. s.l. : Phys. Rev. B, 2002, Vol. 65.
205. Raison, P. E. Pavel, C. C. Jardin, R. Suard, E. Haire, R. G. Popa, K.. Thermal expansion behavior of $Ce_2Zr_2O_7$ up to 898 K in conjunction with structural analyses by neutron diffraction. 8, s.l. : Physics and Chemistry of Minerals, 2010, Vol. 37, pp. 555-559.
206. Zhou, H. D. Wiebe, C. R. Harter, A. Dalal, N. S. Gardner, J. S.. Unconventional spin glass behavior in the cubic pyrochlore $Mn_2Sb_2O_7$. 32, s.l. : Journal of Physics: Condensed Matter, 2008, Vol. 20.
207. Ismunandar. Kennedy, B. J. and Hunter, B. A.. Observations on pyrochlore oxide structures. s.l. : Mater. Res. Bull., 1999, Vol. 34, pp. 1263-1274.
208. <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/web-mirrors/fullprof/php/programs.html>. Acessado dia 17 de abril de 2012.

209. Brand, R. A.. Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package. . Universität Duisburg : Laboratorium für Angewandte Physik, 1994.
210. Chen, G. Takasaka, K. Kamegashira, N.. Phase stability and properties of $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ (Ln = rare earth). 1, s.l. : Journal of Alloys and Compounds, 1996, Vol. 233, pp. 206 - 211.
211. Blanco, M. C. Franco, D. G. Jalit, Y. Pannuzio Miner, E. V. Berndt, G. Paesano, J. A. Nieva, G. Carbonio, R. E.. Displacive Disorder, Anti-site Disorder and Magnetic Properties of Cubic Pyrochlores $\text{Bi}_2\text{MM}'\text{O}_7$ with M = Sc, Cr, Mn and Fe and M' = Nb, Ta and S. Phys. B: Cond. Mat., 2001, pp. 1-3.
212. Korolev, A. V. Bazuev, G. V. Shakhlevich, K.. Paramagnetic and Spin-Glass Properties of Pyrochlore-Like Oxides $\text{Ln}_2\text{Mn}_{2/3}\text{Mo}_{4/3}\text{O}_7$ (Ln = Sm, Gd, Tb or Y). 2, s.l. : Physics of the Solid State, 2004, Vol. 46, pp. 287–295.
213. Ben Amor, N. Bejar, M. Hussein, M. Dhahri, E. Valente, M. A. Hlil, E. K.. Synthesis, Magnetic Properties, Magnetic Entropy and Arrot Plot of Antiferromagnetic Frustrated $\text{Er}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$. 4, s.l. : Compound Journal of Superconductivity and Novel Magnetism May 2012, Volume 25, 2012, Vol. 25, pp. 1035-1042.
214. Raju, N. P. Gmelin, E. and Kremer, R. K.. Magnetic-susceptibility and specific-heat studies of spin-glass-like ordering in the pyrochlore compounds $\text{R}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$ (R=Y, Sm, or Gd). s.l. : Phys. Rev. B, 1992, Vol. 46, pp. 5405–5411.
215. Qi, T.F. Korneta, O.B. Wan, X. DeLong, L. E. Schlottmann, P. Cao, G.. Strong magnetic instability in correlated metallic $\text{Bi}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$. s.l. : J. Phys.: Condens. Matter, 2012, Vol. 24.