

Universidade Estadual de Maringá Centro de Ciências Exatas Departamento de Física Programa de Pós-graduação

Rafael Trautwein Santiago

Caracterização e Análise Estrutural, Magnética e Hiperfina da Mulita $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ 

Maringá, 11 de dezembro de 2017

Rafael Trautwein Santiago

# Caracterização e Análise Estrutural, Magnética e Hiperfina da Mulita $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como os requisitos para a obtenção do título de mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica

Maringá, 11 de dezembro de 2017

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

| Santiago, Rafael Trautwein<br>S235c Caracterização e análise estrutural, magnética e<br>hiperfina da mulita Bi <sub>2</sub> (Fe <sub>x</sub> Ga <sub>1-x</sub> ) <sub>4</sub> O <sub>9</sub> /Rafael Trautwein<br>Santiago Maringá, 2017.<br>81 f. : il. col., figs.                                     |
|--|
| Orientador: Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva.<br>Co-orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.<br>Dissertação (mestrado)- Universidade Estadual de<br>Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de<br>Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2017.                                     |
| 1. Difração de raios X. 2. Espectroscopia<br>Mössbauer. 3. Mulitas. I. Silva, Klebson Lucenildo<br>da, orient. II. Cótica, Luiz Fernando, co-orient.<br>III. Universidade Estadual de Maringá. Centro de<br>Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de<br>Pós-Graduação em Física. IV. Título. |
| CDD 21 ed. 530.41<br>MGC-001875  |

### RAFAEL TRAUTWEIN SANTIAGO

# CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL, MAGNÉTICA E HIPERFINA DA MULLITA $Bl_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Maringá, como requisito parcial para a obtenção do título de mestre.

Aprovado em: Maringá, 10 de agosto 2017.

### **BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Klebson Lucenildo da SIlva Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Nivaldo Eloi de Souza Instituto Federal do Paraná - Paranavaí

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica Universidade Estadual de Maringá

# Sumário

| Agradecimentos |                       |                              |  |              |  |  |  |  |
|----------------|-----------------------|------------------------------|--|--------------|--|--|--|--|
| R              | esum                  | 10                           |  | iv           |  |  |  |  |
| A              | bstra                 | act                          |  | $\mathbf{v}$ |  |  |  |  |
| In             | trod                  | ução                         |  | 1            |  |  |  |  |
| 1              | Fundamentação Teórica |                              |  |              |  |  |  |  |
|                | 1.1                   | Mulit                        | as   | 3            |  |  |  |  |
|                | 1.2                   | Métoo                        | los de Síntese de Mulitas reportadas na literatura                         | 6            |  |  |  |  |
|                | 1.3                   | Magn                         | etismo   | 7            |  |  |  |  |
|                | 1.4                   | Difrat                       | ometria de raios X   | 12           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.4.1                        | Lei de Bragg   | 12           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.4.2                        | Intensidade dos picos da difração de raios X $\ .\ .\ .\ .\ .$             | 14           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.4.3                        | Difração de Raios X em mulitas do tipo ${\rm Bi}_2{\rm M}_4{\rm O}_9$      | 17           |  |  |  |  |
|                | 1.5                   | Espec                        | troscopia Mössbauer  | 22           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.5.1                        | Efeito Mössbauer   | 22           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.5.2                        | Interações Hiperfinas  | 29           |  |  |  |  |
|                |                       | 1.5.3                        | Espectroscopia Mössbauer em mulitas do tipo ${\rm Bi}_2{\rm M}_4{\rm O}_9$ | 35           |  |  |  |  |
| 2              | Des                   | scrição                      | Experimental   | 39           |  |  |  |  |
|                | 2.1                   | Prepa                        | ração das amostras   | 39           |  |  |  |  |
|                | 2.2                   | 2 Técnicas de Caracterização |  |              |  |  |  |  |
|                |                       | 2.2.1                        | Difratometria de raios X   | 40           |  |  |  |  |
|                |                       | 2.2.2                        | Espectroscopia Mössbauer   | 40           |  |  |  |  |
|                |                       | 2.2.3                        | Magnetometria (SQUID)  | 41           |  |  |  |  |
|                |                       | 2.2.4                        | Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDXS)                     | 41           |  |  |  |  |
| 3              | Res                   | ultado                       | os e Discussões  | 42           |  |  |  |  |

| Re  | Resultados e Discussões    |                                 |    |  |  |  |  |  |
|---|----------------------------|---------------------------------|----|--|--|--|--|--|
| 3.1 Difração de Raios X(Refinamento Rietveld) e EDX |                            |                                 |    |  |  |  |  |  |
|   | 3.2                        | Espectroscopia Mössbauer        | 48 |  |  |  |  |  |
|   | 3.3                        | Magnetização e Susceptibilidade | 54 |  |  |  |  |  |
| Co  | Conclusões                 |                                 |    |  |  |  |  |  |
| A Gráficos  |                            |                                 |    |  |  |  |  |  |
| Re  | Referências Bibliográficas |                                 |    |  |  |  |  |  |

# Agradecimentos

A toda minha família que sempre me apoiou em todas as escolhas da minha vida. Aos meus pais Eliana e José Alberto, que sempre estão ao meu lado dando afeto e sabedoria para seguir em frente. A meus avós maternos e paternos, mesmo aos que não estão mais conosco.

A minha esposa Caroline Roncholeta Trautwein, pelo carinho, paciência e por estar sempre disponível para me ajudar com o que fosse preciso.

A meus amigos da pós graduação, principalmente os que frequentam a sala 09, que estão sempre disponíveis para uma boa conversa e uma boa dose de café.

Aos meus amigos de longa data, Jéssica, Fellipe, Marcelo, Gustavo e Daniel por sempre estarem por perto para uma boa conversa ou para um bom churrasco.

Ao Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva, pelo suporte e paciência durante este trabalho, por depositar confiança e acreditar em meu potencial.

A capes pelo suporte financeiro.

# Resumo

As mulitas do tipo  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1-x})_4{\rm O}_9,$  foram sintetizadas por moagem de alta energia, seguido de tratamento térmico. Foram realizadas análises estruturais, magnéticas e hiperfinas, utilizando as técnicas de difração de raios X, espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (SQUID). Os resultados mostraram que o método de síntese mostra-se eficaz, uma vez que tanto os difratogramas quanto o refinamento Rietveld revelaram que as amostras não apresentam fases espúrias. As larguras de linha obtidas nos espectros Mössbauer estão próximos dos valores teóricos da largura de linha natural do  $^{57}\mathrm{Fe},$ ou seja, um indicativo da homogeneidade das amostras. As soluções sólidas  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  possuem estrutura ortorrômbica com grupo espacial Pbam, para todas as concentrações utilizadas  $(0,1 \le x \le 0,9)$ . Os parâmetros de rede aumentam linearmente com a concentração de ferro na amostra o que está de acordo com a lei de Vegard. A distribuição catiônica entre os sítios de coordenação 4 e 6 não é aleatórias, ou seja, os í<br/>ons de  ${\rm Fe}^{3+}$  apresentam preferência pelos sítios octa<br/>édricos, enquanto os íons de  $Ga^{3+}$  preferem os sítios tetraédricos. O desdobramento quadrupolar mostra que com a dopagem de gálio tanto os sítios octaédricos quanto os tetraédrico, sofreram distorções. Os que mais sofreram distorções foram os sítios de coordenação 6 (octaédrico). As medidas magnéticas revelaram que a temperatura de Néel diminui com o aumento da concentração de Ga<sup>3+</sup>. Por fim, as medidas de magnetização mostraram um comportamento atípico que ainda não foi observado na literatura. Nas amostras para as concentrações entre  $0.5 \le x \le 0.9$ , foi observado magnetização remanescente.

Palavras chave: Difração de raios X, Espectroscopia Mössbauer, Mulitas.

# Abstract

The mullites type of  $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  were synthesized by high energy milling, followed by heat treatment. Structural, magnetic and hyperfine analyzes were performed using X-ray diffraction techniques, Mössbauer spectroscopy and Magnetometry (SQUID). The results showed that the synthesis method is effective, since both the diffractograms and the Rietveld refinement revealed that the samples did not present spurious phases. The line widths obtained in the Mossbauer spectra are close to the theoretical values of  ${}^{57}$ Fe natural line width, that is, an indication of the homogeneity of the samples. The solid solution  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  has orthorhombic structure with the space group Pbam, for all the concentrations used  $(0.1 \le x \le 0.9)$ . The lattice parameters increase linearly with the concentration of iron in the sample which is in accordance with Vegard's law. The cationic distribution between the 4- and 6-fold coordination sites are not randomly, i.e., the <sup>57</sup>Fe ions have a preference for the octahedral sites, whereas the Ga<sup>3+</sup> ions prefer the tetrahedral sites. The quadrupole splitting shows that with gallium doping both octahedral and tetrahedral sites were distorted, but the most distorted sites was 6-fold coordination. Magnetic measurements revealed that the Néel temperature decreases with the increase of  $\operatorname{Ga}^{3+}$  amounts. Finally, the magnetization measurements showed an atypical behavior that has not yet been observed in the literature. In samples for concentrations between  $0.5 \leq x \leq 0.9$ , was observed remanent magnetization.

Keywords: X-ray Diffraction, Mössbauer Spectroscopy and Mullites.

# Introdução

É de conhecimento geral a importância que os materiais cerâmicos possuem na história da humanidade, e ainda hoje há uma necessidade contínua de estudos para obtenção de materiais cerâmicos cada vez com propriedades mais específicas, tanto para uso científico como tecnológico. Então se torna indispensável a caracterização física de materiais com grande potencial para aplicações tecnológicas. Por esse motivo nossos estudos estão direcionados para o entendimento e a caracterização de materiais, que até o presente momento se mostram promissores para esses fins. Ao longo dos últimos anos houve um crescente número de artigos, sobre mulitas, publicados nos mais diversos jornais científicos do mundo, e todos relatando que esses materiais possuem características físicas muito interessantes e com um grande potencial de aplicação tecnológica [1].

Neste trabalho estudaremos a mulita  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$  pertencente a família das mulitas do tipo  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$  (M = Fe, Ga, Al). Esses compostos possuem estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. Possuem dois sítios de coordenação, um tetraédrico (T) e outro octaédrico [O], sua estrutura é caracterizada por uma coluna de sítios [O] conectadas na aresta do cristal paralelo ao eixo c, os quais estão interconectados por duplos sítios tetraédricos (T) [1–3]. Alguns desses sistemas possuem boa condutividade iônica de anions, caracteristica que pode ser aproveitada para aplicação em eletrólitos de células de combustíveis de óxido sólido (SOFC) em temperaturas médias. Outra propriedade notável é sua alta emissão na região do infravermelho e, portanto, podem ser utilizados como materiais de cintilação de alta energia [1,4].

Esse trabalho possui o intuito de sintetizar o composto  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ , com alto teor de pureza, utilizando moagem de alta energia seguido de tratamento térmico, essa técnica de preparação nunca havia sido utilizado na literatura para essa mulita. Além disso investigar suas propriedades estruturais e magnéticas utilizando difração de raios X, Refinamento Rietveld, Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (SQUID). Com a finalidade de estabelecer uma comparação com outros trabalhos publicados e ainda apontar possíveis "melhoramentos" com relação a essa técnica de preparo. A moagem de alta energia seguida de tratamento térmico já se mostrou eficaz em outros tipos de mulitas [2,3,5].

No capítulo 1 é feita uma revisão bibliográfica para que o leitor tenha certa familiaridade com os resultados que serão apresentados. Na seção 1.1 uma breve revisão sobre as mulitas, comentando um pouco sobre sua história e alguns aspectos gerais sobre o material. Na seção 1.2 reportaremos alguns métodos de síntese encontrados na literatura para várias mulitas do tipo  $Bi_2M_4O_9$ . Na seção 1.3 faremos um breve resumo de alguns tópicos importantes a respeito de magnetismo em materiais. Na seção 1.4 dissertaremos sobre difração de raios X e apresentaremos alguns resultados obtidos na literatura para as mulitas do tipo  $Bi_2M_4O_9$ . E para finalizar o capitulo 1, comentaremos na seção 1.5 sobre Espectroscopia Mössbauer e apresentaremos alguns resultados encontrados na literatura.

Na capítulo 2 será descrito a forma como as amostras foram preparadas (seção 2.1), bem como, as informações relevantes a respeito dos parâmetros utilizados nas técnicas de preparação.

Na capítulo 3 discutiremos os resultados obtidos pela difração de raios X (Refinamento Rietveld) e EDX (seção 3.1), Espectroscopia Mössbauer (seção 3.2) e Magnetização e Susceptibilidade (seção 3.3).

Por fim, são apresentadas algumas conclusões, e perspectivas futuras.

# Capítulo 1

# Fundamentação Teórica

## 1.1 Mulitas

Em uma viagem feita para ilha de Mull na escócia ocidental, o renomado ceramista Robert B. Sosman (1956), escreveu em seu relatório que quando um bom muçulmano procura uma desculpa para viajar pelo mundo, ele faz suas malas e se dirige a Pedra negra na Caaba em Meca (lugar para onde se voltam os muçulmanos em suas preces diárias), usando a mesma analogia fica a seguinte pergunta: para qual mineral ou rocha deveria se voltar um bom ceramista ? Para a Mulita é claro, responde Sosman. Este relatório de Sosman mostra, de forma "poética", a importância deste material, que tem sido objeto de numerosos estudos devido suas interessantes propriedades elétricas, mecânicas e térmicas, sem mencionar sua ampla utilização em cerâmicas tradicionais e avançadas [1].

#### Mulitas - Aspectos Gerais

A mulita, também conhecida como porcelanita, é um composto formado por alumina  $Al_2O_3$  e sílica  $SiO_2$ , é um mineral muito raro na natureza, pois para que ocorra a formação da sua fase  $3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$  é necessário altas temperaturas e baixas pressões. Pode ser encontrado na natureza em alguns vulções, pois quando as lavas basálticas superaquecidas entram em contato com sedimentos ricos em alumina podem resultar na fase mulita.

O material foi descoberto há mais de cem anos pelos geólogos Anderson, Wilson e Tait, da *Scottish Branch of the British Geological Survey* quando estavam na ilha de Mull, na costa oeste da Escócia, coletando amostras minerais do vulcão *Ben More*, o qual estava ativo há cerca de 65 milhões de anos, os pesquisadores encontraram minerais ricos em  $Al_2O_3$  misturadas com cristais de Feldspato (mineral grupo dos silicatos e que compõe cerca de 60% da crosta terrestre) que inicialmente foram identificados como silimanita, mais tarde seriam classificadas como mulitas. [1,6] Em 1969 Tröger encontrou mulitas em vidros de sílica SiO<sub>2</sub> produzido por impacto de relâmpagos em areia de quartzo, e também em pequenas drusas de rochas vulcânicas, nas montanhas Eifel na Alemanha. [1]

As mulitas tiveram grande influencia no desenvolvimento cultural e das civilizações ao longo da história humana, pois mesmo com sua rara formação na natureza, a mulita é uma das fases mais comuns entre as porcelanas convencionais, pois é comum entre os ceramistas aquecer a mistura de alumina com sílica para obter materiais cristalinos, e em uma grande maioria dos casos ocorre a fase da mulita cristalina. Por esse motivo é muito comum sua ocorrência em porcelanas, sanitários, tijolos, tubos e telhas.

#### Mulita do Tipo $Bi_2M_4O_9$

Se enquadram neste grupo os compostos do tipo  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$  (M = Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>) e seus derivados substituídos  $\text{Bi}_{2\text{-}2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9\text{-}x}$  (A = Sr<sup>2+</sup>, M = Al<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>). Este tipo de cerâmica possui estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. Sua estrutura cristalina é constituída por colunas octaédricas MO<sub>6</sub>, conectadas na aresta do cristal paralelo ao eixo c, e interligados por duplos tetraédricos M<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, como podemos observar a figura 1.1

Segundo Zha e colaboradores as mulitas, do tipo  $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ , apresentam um máximo de condutividade elétrica quando 20% de  $\text{Bi}^{3+}$  for substituído por  $\text{Sr}^{2+}$ , dessa forma esse material se torna um bom candidato para aplicação em eletrólitos em células de combustível de óxido sólido (SOFC) em temperaturas intermediárias [1, 2, 7]. Possuem também alta emissividade na região do infravermelho e, portanto, pode ser utilizados como materiais de cintilação de alta energia [1, 6].

Outro ponto importante nestes tipos de materiais está relacionado com o par de elétrons solitários do íon  $\text{Bi}^{3+}$  em relação a estrutura e outras propriedades físicas.



Figura 1.1: Ilustração da estrutura cristalina do composto  $\rm Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ 

A distribuição dos cátions entre sítios tetraédricos (T) e octaédricos [O], podem ocorrer tanto de forma aleatória como de forma preferencial, ou seja, os íons metálicos podem ter uma preferência maior de ocupação entre um dos dois sítios. Como consequência, podem surgir diferentes propriedades para estes materiais, dependendo da distribuição de diferentes cátions sobre as duas coordenações de sítios não equivalentes [5,6].

# 1.2 Métodos de Síntese de Mulitas reportadas na literatura

Na literatura são listadas várias técnicas de síntese nas mulitas do tipo  $Bi_2M_4O_9$ . Neste tópico iremos listar algumas dessas técnicas.

#### Mistura em acetona

Começaremos pelo trabalho publicado por Giaquinta e colaboradores utilizando o compostos  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{4-x}\text{Ga}_x)_4\text{O}_9$  [8], para preparação da solução cristalina foram utilizadas quantidades estequiométricas dos seguintes precursores em forma de pó:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Os óxidos são misturados em acetona, essa mistura foi prensada e pastilhas e levadas para tratamento térmico a uma temperatura de 850 °C, em ar, por duas semanas. As amostras foram colocadas aquecidas em um cadinho recoberto com folhas de platina para evitar contaminação de alumínio. Os autores repetiram o mesmo processo de síntese, alguns anos depois, em mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$  [9].

#### Método da Glicerina

Muitos autores reportaram o uso do método da glicerina [4,7,10,11]. Tapas Dbnath e Claus H. Rüscher utilizaram o método da glicerina em mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{4-x}\text{Al}_x)_4\text{O}_9$ , usando nitrato de alumínio, nitrato de gálio e nitrato de bismuto, como reagentes. Os reagentes foram dissolvidos a 353 K em glicerina e aquecidos a 393 K para formar um gel amorfo, O gel foi aquecido a 1073 K por cerca de 30 h [4].

Outro artigo que reportou o uso do método do nitrato de glicerina foi o de Shaowu Zha e colaboradores, mas para síntese dos compostos foi utilizado o processo de combustão seguido de sinterização em altas temperaturas (1050°C - 1090°C). [7]

#### Reação de Estado Sólido

K. J. D. MacKenzie empregou o método da reação de estado sólido para preparar suas amostras de  $Bi_2Al_4O_9$ ,  $Bi_2Fe_4O_9$ ,  $Bi_2Ga_4O_9$  e  $Bi_2Mn_4O_{10}$ . Utilizou moagem de alta energia por 12 horas em meio úmido com 2-propanol seguido de tratamento térmico, usando 865 °C para  $Bi_2Al_4O_9$  e  $Bi_2Ga_4O_9$ , 920 °C para  $Bi_2Fe_4O_9$  e 760 °C para as amostras de  $Bi_2Mn_4O_{10}$  [6,12].

A técnica de preparação utilizada neste trabalho foi baseada no método desenvolvido por K.L da Silva em alguns sistemas de mulita  $(Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9, Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9)$ ,  $Bi_2(Cr_xFe_{1-x})_4O_9$ . O método consiste em moagem de altas energias dos precursores na forma de pó, por 3 horas com uma velocidade de 600 rpm, seguido de tratamento térmico em 800 °C por 24 horas [2, 3, 5, 6].

# 1.3 Magnetismo

A origem dos fenômenos magnéticos se deve aos momentos magnéticos associados a cada elétron no átomo. Os momentos magnéticos podem ser originados tanto pelo movimento do elétron em torno no núcleo (Movimento Orbital), quanto pelo movimento de rotação em torno do seu próprio eixo (Spin). Normalmente os momentos magnéticos se cancelam, devido ao movimento aleatório desses átomos, mas quando aplicamos um campo magnético externo (**H**), os spins tendem a se alinharem na direção do campo aplicado gerando momentos de dipolo magnéticos induzidos (**m**), a resposta desse material é chamada de indução magnética (**B**). Os spins podem se alinhar tanto no mesmo sentido do campo (paramagnetismo) quanto contra o campo magnético aplicado (diamagnetismo). A soma dos dipolos magnéticos por unidade de volume é chamado de magnetização que pode ser entendida como um tipo de polarização magnética (**M**) [13–15]. A Magnetização é dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^{n} m_i \tag{1.1}$$

Uma outra propriedade que será fundamental para nosso trabalho é a susceptibilidade magnética. Podemos relacionar essa grandeza com a magnetização e campo magnético aplicado, para meios lineares essa relação é a seguinte:

$$\chi_m = \frac{M}{H} \tag{1.2}$$

A susceptibilidade magnética indica a capacidade de um material em se magnetizar devido a ação de um campo magnético aplicado [13].

#### Tipos de Magnetismo

Nesta seção faremos um breve resumo sobre os tipo de magnetismo que incluem o diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e o antiferromagnetismo.

O diamagnetismo é induzido pela mudança no movimento orbital dos elétrons causada pela aplicação do campo magnético, portanto ele está presente em todos os materiais, pois todo átomo possui movimento orbital, mas por ser uma forma muito fraca de magnetismo esse comportamento só irá prevalecer caso os outros ordenamentos não estejam presentes. O momento magnético induzido ocorre em um sentido oposto ao campo aplicado (ver figura 1.2) [14, 15].



Figura 1.2: Configuração dos dipolos atômicos para uma meterial diamagnético, figura adaptada da referência [14].

Além disso, o diamagnetismo pode ser identificado nos gráficos de Magnetização por campo aplicado, uma vez que sua susceptibilidade magnética é negativa, como mostra a figura 1.4.

O **Paramagnetismo** ocorre em átomos com um número ímpar de elétrons, pois pelo princípio de exclusão de Pauli os elétrons de um átomo se juntam em pares de *Spin* contrários e isso neutraliza o momento magnético. Quando há a sobra de elétrons o momento magnético não se anula e pode interagir com o campo magnético aplicado, dessa forma esse elétron extra sofre um torque no mesmo sentido do campo aplicado. Na ausência do campo magnético aplicado, as orientações dos momentos magnéticos são completamente aleatórias, com isso a magnetização resultante é nula (figura 1.3 ) [14].

Em um material paramagnético os dipolos magnéticos não interagem entre si, ou seja, não há influencia do dipolo magnético vizinho. Além disso a susceptibilidade magnética é positiva e variam entre aproximadamente  $10^{-5}$  e  $10^{-2}$ , a curva característica de **M** por **H** deste comportamento está ilustrado na figura 1.4



Figura 1.3: Configuração dos dipolos atômicos para uma meterial paramagnético, figura adaptada da referência [14].

Até aqui comentamos sobre os materiais chamados de não magnéticos, pois só se magnetizam na presença de uma campo externo **H**, mas existem materiais que possui um certo ordenamento mesmo na ausência de campo externo, que é o caso do **Ferromagnetismo**, **Antiferromagnetismo** e o **Ferrimagnetismo**.

Em materiais **Ferromagnéticos** os dipolos magnéticos interagem entre si, ou seja, os momentos de dipolos devido ao *Spin* se alinham uns com os outros, mesmo na ausência de campo magnético externo. A Magnetização em relação ao campo aplicado desses materiais não é linear e apresenta comportamento histérico. Quando aplicamos um campo em um material, inicialmente desmagnetizado, sua magnetização aumenta até chegar em um valor limite, denominado magnetização de saturação, quando diminuímos a intensidade do campo magnético aplicado, um valor residual de magnetização permanece, conhecido como campo remanescente [13, 14].



Figura 1.4: (a) Curvas de Magnetização para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e antiferromagnéticos. (b) comportamento histérico para ordenamentos ferromagnéticos e ferrimagnéticos. (figura adaptada da tese de doutorado do Dr. Guilherme Maia Santos) [15].

Os materiais **Antiferromagnetismo** possui um comportamento de magnetização muito parecido com os materiais paramagnéticos (ver figura 1.4), com a diferença que no paramagnetismo os momentos de dipolo magnético não interagem entre si e é considerado um estado desordenado, enquanto que o antiferromagnetismo é um estado ordenado de longo alcance, isto é, existe uma interação entre os momentos de *Spin*. A magnetização resultante na ausência de campo externo é nula, uma vez que, apesar dos momentos estarem ordenados, na mesma direção, eles possuem sentidos opostos, como representado no diagrama esquemático da figura 1.5.



Figura 1.5: Diagrama esquemático mostrando a configuração dos momentos magnéticos de spin para um comportamento antiferromagnético. [14].

### 1.4 Difratometria de raios X

A difração de raios-X aplicadas é amplamente utilizada em industrias, laboratórios ou onde se torna necessário o conhecimento de estruturas de sólidos. Com o avanço da eletrônica, informática e de softwares aumentou a facilidade na obtenção e interpretação dos dados obtidos. Uma grande quantidade de informações podem ser extraídas dos difratogramas, mesmo de estruturas muito complexas [16].

### 1.4.1 Lei de Bragg

Os raios-X foram descobertos em 1895, pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen, mas somente em 1912, Max Von Laue desenvolveu a teoria para explicar que os cristais podem atuar como redes de difração para os raios-X. Laue considerou os cristais como matrizes tridimensionais de átomos ou moléculas com posições fixas, essas matrizes são repetidas no espaço por três vetores não coplanares. Como os raios-X possuem curto comprimento de onda, da ordem das ligações entre os átomos (ou moléculas), ao incidir um feixe de raios-X sobre um cristal, esse se comportaria como uma rede de difração. Pelo desenvolvimento dessa teoria, Max Von Laue foi o ganhador do premio Nobel do ano de 1914 [16].

Em 1914, pai e filho, Willian Henry Bragg e Willian Laurence Bragg simplificaram a teoria desenvolvida por Von Laue, eles consideraram que a radiação difratada era resultado da reflexão dos raios-X pelos planos cristalográficos do cristal, os raios refletidos só interferiam construtivamente se a diferença entre os caminhos dos raios refletidos em dois planos diferentes fosse um múltiplo inteiro do comprimento de onda. É fácil verificar na figura 1.6 que a diferença de caminho entre os feixes é 2x, como cada x vale  $d \sin \theta$ , a diferença entre os caminhos é  $2d \sin \theta$  [17].



Figura 1.6: Ilustração das reflexões de Bragg em um conjunto de planos paralelos.

$$2d\sin\theta = n\lambda\tag{1.3}$$

Quando um feixe de raios X penetra em um material cristalino os raios X são espalhados em todas as direções pelos átomos das substância. Em algumas direções as ondas espalhadas sofrem interferência destrutiva, o que leva a mínimos de intensidade, em outras a interferência é construtiva, e produz máximos de intensidade. Embora não se pareça com a difração sofrida pela luz ao passar por uma fenda ao incidir em uma rede de difração esse processo de espalhamento e interferência também pode ser considerado uma forma de difração [18].

A radiação difratada forma um cone, com o eixo deste cone coincidindo com o feixe de raios X incidente como mostra a figura 1.7. Colocando filme fotográfico no caminho desta radiação um conjunto de círculos concêntricos seriam formados, uma vez que muitos conjuntos de planos paralelos com diferentes espaçamentos interplanares estão presentes na amostra. As posições angulares das linhas obtidos no filme servem como uma impressão digital para identificar a fase cristalina do material, já as intensidades dessas linhas estão relacionadas com sua composição química.



Figura 1.7: (A) ilustração da montagem experimental da difração de raios X. (B) O cone de raios X difratados de uma amostra em pó. (C) Imagem do padrão de difração de pó.

Felizmente, hoje exitem difratômetros automatizados que evitam o uso de filmes. Esses instrumentos são capazes de mover o detector ao redor do circulo de focagem, registrando as intensidades de raios X em cada ângulo, com isso temos uma aquisição de dados de intensidade em função do angulo, formando os difratogramas mostrados na figura 1.8.



Figura 1.8: Esquema de um difratômetro de raios X e ao lado um difratograma difratograma.

### 1.4.2 Intensidade dos picos da difração de raios X

Depois de discutirmos a estrutura do cristal através da lei de Bragg, temos que encontrar as posições de cada átomo individual em uma célula unitária. Nada nas equações de Bragg prevê a localização dos átomos individuais, isso só pode ser feito através das considerações das intensidades de reflexão. Podemos então fazer uma relação entre as intensidades dos picos com o espalhamento dos raios X [16,19]. Pois quando trabalhamos com a interação de um tipo de radiação com a matéria não temos apenas a reflexão e a transmissão dessa onda, temos vários tipos de interações como podemos ver na figura 1.9.



Figura 1.9: Efeito produzido pela passagem de raios X pela materia. Figura adaptada da referência [19]

Essas interações de radiação com a matéria são bastante complicadas, mas para nossos propósitos, de átomos no cristal, devemos entender a fórmula da intensidade dos picos, conhecida como intensidades integradas.

$$I_{hkl} = \left(\frac{N^2 e^4 \lambda^3 V}{2m^2 c^4}\right) |F_{hkl}|^2 \left(\frac{TL_p}{A}\right)$$
(1.4)

I = Intensidades integradas para o conjunto de planos hkl

 ${\cal N}=$ Número de células unitárias por volume

V = Volume do cristal

- e =Carga do elétron
- c=Velocidade da luz
- $m={\rm Massa}$ do elétron
- $T={\rm fator}$  de temperatura
- $L_p =$ fator de Lorentz e polarização
- $A={\rm fator}$  de absorção
- $F_{hkl} =$ fator de estrutura

#### Fator de temperatura

Sabemos que o aumento da temperatura implica no aumento da vibração da rede, isso faz com que os átomos "atrapalhem" o espalhamento dos feixes de raios X e consequentemente interfira na condição de uma interferência construtiva. Assim, a intensidade de um feixe difratado diminui a medida que a temperatura aumenta, a vibração térmica causa uma maior diminuição das intensidades refletida para autos ângulos [19].

#### Fator de Estrutura

Este é um dos fatores mais importantes para as intensidades dos picos, pois ela carrega as informações de espalhamento atômico, amplitude de vibração e velocidade de vibração como mostra as equações :

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{i\phi} = \sum_{j=1}^{N} f_j e^{2\pi(hx + ky + lz)}$$
(1.5)

onde  $f_j$  é chamado de fator de espalhamento atômico e possui a seguinte forma:

$$f_j = f_0 e^{-B(\sin^2\theta/\lambda^2)} \tag{1.6}$$

onde  $f_0$  = fator de espalhamento atômico para átomos em repouso

A equação 1.6 pressupões que as vibrações atômicas são isotrópicas, caso contrario, deve ser usada uma expressão mais complicada usando seis termos de B. No entanto a equação 1.6 é uma boa primeira aproximação. Cada átomo terá um fator B que depende da rapidez das vibrações (temperatura). Quanto maior o valor de B, menor será  $f_j$ .

$$B = 8\pi\mu^{-2}$$
(1.7)

onde  $\mu^{-2}$  = amplitude quadrática média de vibração.

### Fator de Absorção

Depende do coeficiente de absorção linear do material, bem como do ângulo de Bragg

### 1.4.3 Difração de Raios X em mulitas do tipo $Bi_2M_4O_9$

Nesta seção do trabalho mostraremos alguns resultados de raios X, para mulitas do tipo  $Bi_2M_4O_9$ , encontrados na literatura.

# $\mathrm{Bi}_2(\mathrm{Ga}_x\mathrm{Al}_{1\text{-}x})_4\mathrm{O}_9$

Começaremos descrevendo as medidas de difração de raios X realizadas por Tapas Debnath e Claus H. Rüscher no composto  $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ . Para as medidas foram utilizadas as amostras preparadas em forma de pó com o tamanho de partícula menor que 63  $\mu m$ , utilizando raios X com comprimento de onda de 1,78896 Å. Para todas as amostras observadas o composto revelou estrutura ortorrômbica com grupo espacial *Pbam*. Os parâmetro de rede, parâmetros de qualidade de ajuste e temperatura que as amostras foram medidas são: [4]

| Fórmula                        | $Bi_2Ga_{1,6}Al_{2,4}O_9$ | $Bi_2Ga_{2,4}Al_{1,6}O_9$ |   | $\operatorname{Bi}_{2}\operatorname{Ga}_{3,2}\operatorname{Al}_{0,8}\operatorname{O}_{9}$ |
|--------------------------------|---------------------------|---------------------------|---|---|
| a (Å)                          | 7,79697(7)                | 7,83752(8)                |   | 7,88345(6)  |
| b (Å)                          | 8,16575(7)                | 8,20096(8)                |   | 8,24579(6)  |
| c (Å)                          | 5,75442(5)                | 5,79475(6)                |   | 5,84335(4)  |
| $\mathbf{V}$ (Å <sup>3</sup> ) | 366,4 Å <sup>3</sup>      | 372,5                     |   | 379,9   |
| $R_w(P)$                       | 0,067                     | 0,081                     | 1 | 0,075   |
| R(P)                           | 0,048                     | 0,057                     |   | 0,054   |
| R(I)                           | 0,022                     | 0,031                     |   | 0,028   |
| T (K)                          | 293 K                     | 293                       |   | 293   |

Tabela 1.1: Parâmetros de rede, parâmetros de qualidade de ajuste e temperatura das amostras de Tapas Debnath e Claus H. Rüscher. [4].

K.L da Silva e colaboradores também trabalharam com este tipo de

material, e através do refinamento Rietveld notaram que a distribuição catiônica não ocorre de forma aleatória, ou seja, existe uma preferência de ocupação dos íons  $Ga^{3+}$  pelo sítio tetraédricos, enquanto que os de  $Al^{3+}$ preferem os sítios octaédricos.

# $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Al}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$

Voll e colaboradores utilizaram difração de raios X para investigar a variação dos parâmetros de rede em função da sua composição química, perceberam que os parâmetros de rede variam linearmente com o aumenta da concentração de alumínio na amostra [20] (ver figura 1.10)



Figura 1.10: Relação entre os parâmetros de rede a,b,c e composição do Bi<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>. Figura adaptada da referência [20].

K.L da Silva e colaboradores, realizaram difração de raios X em várias concentrações da solução sólida  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9~(0,0 \le x \le 0,9)$  mostradas na figura 1.11. Todos os picos observados mostram que o composto é ortorrômbico e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. Assim como Voll [20], observaram que os parâmetros de rede aumentam linearmente com a concentração de ferro "x". Os autores ajustaram os dados da difração através do refinamento Rietveld (figura 1.12) e através dos parâmetros de ocupa-

ção perceberam que a distribuição dos cátions acontece de forma aleatória para  $x \ge 0.5$ , assim como previa Giaquinta, mas para baixas concentrações observou que existe uma leve preferência do ferro pelos sítios octaédricos.



Figura 1.11: Espectrograma da solução  $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$  (0,0  $\leq x \leq 0,9$ ) obtidos a temperatura ambiente. Figura adaptada da referência [2,6].



Figura 1.12: Refinamento Rietveld  $Bi_2Fe_2Al_2O_9$ . Figura adaptada da referência [2,6].

# $\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Ga}_{4}\mathrm{O}_{9}$

Murshed e colaboradores coletaram dados da difração de raios X com temperaturas entre 100 K até 1273 K, com a finalidade de analisar a expansão térmica causada nos parâmetros de rede do sistema, perceberam que a expansão ocorre na ordem a < b < c. Os parâmetros obtidos por Murshed, através do Refinamento Rietveld do composto  $Bi_2Ga_4O_9$  obtidos a 295 K, estão listados na tabela retirada de seu artigo (figura 1.13) [21].

| $Bi_2Ga_4O_9$ Pbam: $a=793.16(1)pm$ , $b=830.02(1)pm$ , $c=589.59(4)pm$ . $R_{obs}=0.0306$ , $R_{all}=0.0328$ |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |  |  |
|---|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|--|--|
| Atom  | Wyckoff         | Site symmetry   | Occu            | pancy           | x               | у               | z               |  |  |
| Bi  | 4g              | m               | 1               |                 | 0.32558(4)      | 0.17130(4)      | 0               |  |  |
| Ga1   | 4e              | 2               | 1               |                 | 0               | 0               | 0.25852(15)     |  |  |
| Ga2   | 4h              | m               | 1               |                 | 0.14871(15)     | 0.33735(11)     | 1/2             |  |  |
| 011   | 4g              | m               | 1               |                 | 0.35339(90)     | 0.42819(81)     | 0               |  |  |
| 012   | 4h              | m               | 1               |                 | 0.36950(84)     | 0.40623(80)     | 1/2             |  |  |
| 02  | 8i              | 1               | 1               |                 | 0.13036(60)     | 0.20623(57)     | 0.24295(83)     |  |  |
| 03  | 2d              | 2/m             | 1               |                 | 0               | 1/2             | 1/2             |  |  |
| Anisotropic displacement parameters x10 <sup>4</sup> /pm <sup>2</sup>   |                 |                 |                 |                 |                 |                 |                 |  |  |
| Atom  | U <sub>11</sub> | U <sub>22</sub> | U <sub>33</sub> | U <sub>12</sub> | U <sub>13</sub> | U <sub>23</sub> | U <sub>eq</sub> |  |  |
| Bi  | 0.0114(3)       | 0.0112(3)       | 0.0135(3)       | -0.0003(1)      | 0               | 0               | 0.0120(2)       |  |  |
| Ga1   | 0.0115(5)       | 0.0114(5)       | 0.0094(5)       | 0.0005(3)       | 0               | 0               | 0.0108(3)       |  |  |
| Ga2   | 0.0107(4)       | 0.0112(5)       | 0.0109(5)       | -0.0007(3)      | 0               | 0               | 0.0109(3)       |  |  |
| 011   | 0.0146(27)      | 0.0106(26)      | 0.0138(32)      | 0.0025(23)      | 0               | 0               | 0.0129(12)      |  |  |
| 012   | 0.0093(27)      | 0.0185(31)      | 0.0077(29)      | -0.0038(22)     | 0               | 0               | 0.0119(12)      |  |  |
| 02  | 0.0128(21)      | 0.0152(19)      | 0.0109(22)      | -0.0037(16)     | 0.0031(19)      | -0.0021(18)     | 0.0129(9)       |  |  |
| 03  | 0.0244(57)      | 0.0169(58)      | 0.082(12)       | 0.0140(44)      | 0               | 0               | 0.0419(38)      |  |  |

Figura 1.13: Parâmetros do  $Bi_2Ga_4O_9$  obtidos da difração de raios X na temperatura de 295 K [21].

# $\mathrm{Bi}_{2}(\mathrm{Fe}_{4\text{-}x}\mathrm{Ga}_{x})\mathrm{O}_{9}$

Por último, mas não menos importante, temos Giaquinta e colaboradores que trabalharam com o mesmo tipo de composto que trabalhamos nesta dissertação, usando a fórmula  $Bi_2Fe_{4-x}Ga_{x4}O_9$ . Através da difração de raios X descobriram que a estrutura é ortorrômbica com grupo espacial *Pbam* e para x = 2 possui os seguintes parâmetros de rede: a = 7.946(1) Å, b = 8.355(1) Å e c = 5.929 Å [8]. Observaram que a estrutura consistia de colunas de octaedros conectadas por tetraedros como mostra a figura 1.14.



Figura 1.14: Uma representação dos sítios octa<br/>édricos interconectados pelos sítios tetraédricos, mostrada por Giaquinta <br/>e seu artigo[8]

# 1.5 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é baseada no "Efeito Mössbauer", o qual fornece uma ligação entre a física nuclear e a física do estado sólido. A espectrometria Mössbauer mede o espectro de energia em que núcleos específicos absorvem raios  $\gamma$ , mas para que um núcleo emita e um segundo núcleo absorva raios  $\gamma$  de forma eficiente é necessário que estes núcleos estejam ligados a um cristal, e/ou a baixas temperaturas, para diminuir o recuo e aumentar a absorção. Quem observou essa emissão e absorção de forma eficiente e elaborou um modelo teórico adequado para o problema foi Rudolf Mössbauer em seu projeto de doutorado, trabalhando com <sup>191</sup>Ir. Por essa descoberta Mössbauer ganhou o premio Nobel em 1961 [22,23].

### 1.5.1 Efeito Mössbauer

Um núcleo em um estado excitado tem um tempo médio de vida  $(\tau)$ limitado e passará por uma transição para seu estado fundamental emitindo um fóton  $\gamma$  que só será absorvido se energia  $h\nu$  desse fóton  $\gamma$  for igual a energia do estado excitado  $(E_e)$  menos a energia do estado fundamental  $(E_f)$  (Ver figura 1.15).





Figura 1.15: emissão e absorção ressonante de raios  $\gamma$  [24].

Devido aos espaçamento entre os níveis de energia nucleares ser muito grande (por exmplor <sup>57</sup>Fe é 14,4 KeV) [22], o núcleo sofre um recuo ao emitir um fóton  $\gamma$ , o que faz com que o fóton seja emitido com uma energia menor do que o espaçamento dos níveis nucleares, diminuindo as chances de ser absorvido por um segundo núcleo idêntico.

$$E_{\gamma} = E_0 - E_{rec} \tag{1.8}$$

 $\operatorname{com} E_0 = E_e - E_f$ 

 $E_e =$  Energia do estado excitado.  $E_f =$  Energia do estado fundamental.  $E_{\gamma} =$  Energia do fóton  $\gamma$  emitido pelo núcleo.  $E_0 =$  Variação da energia do estado excitado para o estado fundamental.  $E_{rec} =$  Energia de recuo do núcleo.

A energia perdida no recuo pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{rec} = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{p^2}{2M}$$
(1.9)

Podemos fazer uma analogia entra o recuo sofrido pelo núcleo com um caso muito revisitado em física básica, o recuo de um canhão ao realizar um disparo. Temos que levar em conta a conservação do momento.

$$p_n = -p_\gamma \tag{1.10}$$

onde  $p_n$  é o momento linear do núcleo  $(p_n = Mv)$ , e  $p_{\gamma}$  é o momento linear do fóton- $\gamma$ . O  $p_{\gamma}$  do fóton é dado pela sua energia quântica:

$$p_{\gamma} = -\frac{E_{\gamma}}{c} \tag{1.11}$$

onde c é a velocidade da luz

Deste modo, podemos expressar a equação para a energia de recuo:

$$E_{rec} = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2} \tag{1.12}$$

como podemos observar (na equação 1.8) a energia do fóton  $\gamma$  é igual a variação da energia do estado excitado para o estado fundamental menos a energia de recuo ( $E_{\gamma} = E_0 - E_{rec}$ ), mas para este caso é razoável supormos que a energia de recuo ( $E_{rec}$ ) é muito pequena quando comparada com a variação de energia do núcleo, portanto ( $E_{rec} \approx E_0$ ) [24]. Com isso podemos reescrever a equação 1.12 da seguinte maneira:

$$E_{rec} = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$
(1.13)

Devemos lembrar que essa energia de recuo ocorre tanto na emissão quanto na absorção do fóton  $\gamma$ .

### Largura de Linha e Forma da Linha Espectral

Agora que conhecemos a energia de recuo, devemos entender melhor a forma das linhas espectrais e largura de linha, uma vez que só ocorrerá absorção se a linha espectral de probabilidade de emissão sobrepor a linha espectral de absorção.

A forma da linha espectral de probabilidade relativa em função da energia I(E) (figura 1.16), após a transição de um núcleo do estado excitado para o estado fundamental, é uma lorentziana, dada pela equação de Breit–Wigner [24]:

$$I(E) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}$$
(1.14)



Figura 1.16: Espectro de emissão de raios  $\gamma$ . Figura adapatada da referência [24].

Em um decaimento radioativo, de um núcleo com tempo de vida média  $\tau$ , sua energia  $E_0$  não pode ser exatamente determinado por causa do intervalo de tempo limitado  $\Delta t$  disponível para a medição. Em vez disso  $E_0$  só pode ser estabelecido com uma certa incerteza ( $\Delta E$ ), que é dado pelo princípio da Incerteza de Heisenberg,

$$\Delta E \Delta t \ge \hbar \tag{1.15}$$

onde  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ , com *h* sendo a constante de Planck

Essa incerteza na energia ( $\Delta E$ ) corresponde a largura do espectro de emissão ( $\Gamma$ ) e a incerteza no tempo é tempo de vida médio do núcleo ( $\tau$ ).

$$\Gamma \tau = \hbar \tag{1.16}$$

Em resumo, se o tempo de decaimento é muito pequeno a incerteza na energia é grande, então o núcleo pode emitir em qualquer intervalo "próximo" de  $E_0$ , se o tempo de decaimento fosse infinitamente grande teríamos uma emissão tendendo ao valor de  $E_0$ , então veríamos uma lorentziana com largura tendendo a zero localizada em  $E_0$ .

Voltando ao problema do recuo, sabemos que existe um recuo na emissão e outro recuo na absorção do fóton  $\gamma$ , essa informação fica evidente no espectro de probabilidade relativa, como podemos observar na figura 1.17



Figura 1.17: Espectro de emissão e absorção ressonante de raios  $\gamma$ . Figura adaptada da referência [24].

Como está evidente na figura 1.17 a separação entre as duas linhas espectrais é de  $2E_{rec}$ . Para que ocorra a emissão e absorção dos fótons  $\gamma$ as linhas espectrais devem se sobrepor (figura 1.18). Muitos pesquisadores trabalharam neste problema, mas nenhum havia encontrado uma solução eficaz, mas por volta de 1957, trabalhando em seu projeto de doutorado, Rudolf Ludwig Mössbauer obteve os primeiros resultados satisfatórios.



Figura 1.18: Sobreposição dos espectro de emissão e absorção ressonante de raios  $\gamma$ . Figura adaptada da referência [24].

Mössbauer apresentou um modelo teórico no qual o átomo seria ligado a um cristal utilizando baixas temperaturas, pois ao emitir raios  $\gamma$  o recuo seria absorvido por todo o cristal, podemos entender melhor esse processo recorrendo a equação 1.13:

$$E_{rec} = \frac{E_0^2}{2Mc^2}$$
(1.17)

mas agora M é a massa de todo o cristal, neste caso a energia de recuo se torna irrelevante, e o fóton pode ser absorvido por um segundo núcleo de mesma natureza.

### Experimento

Nos espectrômetros Mössbauer utilizados nos dias de hoje, além das hipóteses sugeridas por Mössbauer utilizamos o efeito Doppler para que ocorra a sobreposição das linhas espectrais, uma vez que, a energia de transição nuclear pode sofrer mudança e/ou pode se desdobrar, em duble-
tos ou sextetos, devido aos elétrons da vizinhança do núcleo Mössbauer, essa hipótese foi sugerida por Moon em 1950. Para compensar a perda de energia através do recuo o núcleo emissor é colocado em movimento oscilatório relativo ao absorvedor. Devido ao efeito Doppler a energia  $E_{\gamma}$  é "corrigida" como mostra a equação a seguir:

$$E_{\gamma} = E_0 - E_{rec} + E_D \tag{1.18}$$

com

$$E_D = \frac{v_n}{c} E_\gamma \tag{1.19}$$

O experimento mostrado na figura 1.19 utiliza esse conceito de movimentar a fonte para corrigir a energia do fóton  $\gamma$  atravé do efeito Doppler. Podemos ver que existe uma fonte disparando raios  $\gamma$  contra um absorvedor (amostra), na velocidade  $v_1$  a radiação não é absorvida então toda raiação é transmitida pela amostra e chega ao detector, a medida que a fonte avança na direção do detector a energia vai sendo compensada e a amostra passa a absorver essa radiação e podemos notar que há uma diminuição na transmissão dos fótons  $\gamma$ , com isso forma os espectros Mössbauer conhecidos.



Figura 1.19: Esquema mostrando o funcionamento de um espectrômetro Mössbauer. [24].

### 1.5.2 Interações Hiperfinas

Nesta sessão estamos interessados em descrever as interações entre os núcleos e seus vizinhos, sejam eles pertencente a elétrons do próprio átomo ou de átomos vizinhos, e através dessas interações obter informações estruturais e químicas do material.

Até aqui, por simplicidade, lidamos com transições de energia do núcleo sem nenhum tipo de interação adicional, ou seja, apenas com a própria energia de transição nuclear. No entanto, os núcleos Mössbauer são expostos a campos elétricos e magnéticos criados pelos seus próprios elétrons e por elétrons de átomos vizinhos, tal interação gera uma perturbação nos estados de energia nuclear, essa perturbação é conhecida como interações hiperfinas nucleares. Essas perturbações podem gerar uma mudança nos níveis nucleares, como é o caso em interações elétricas monopolares, e/ou induzir desdobramentos dos estados degenerados nucleares causados por interações elétricas quadrupolares e interação dipolar magnética.

#### Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico é causado pela interação monopolar elétrica entre o núcleo e os elétrons <u>s</u> do próprio átomo, que contém o núcleo Mössbauer, e os elétrons de átomos da vizinhança. Experimentalmente é possível verificar esse deslocamento através dos espectros Mössbauer, basta observar o desvio da centroide do espectro em relação a velocidade zero do transdutor. Na figura 1.20 está ilustrado uma representação do deslocamento isomérico, podemos então observar que a centroide da curva contínua está deslocada uma quantidade  $\delta$  da velocidade zero, esse desvio é chamado de deslocamento isomérico.



Figura 1.20: Representação de um espectro Mössbauer onde a fonte e o absorvedor possuem as mesmas vizinhanças eletrônicas (curva pontilhada) e uma outra onde o absorvedor possui uma vizinhança diferente da fonte (curva contínua).

Na verdade esse desvio de velocidade é utilizado para compensar a energia de transição nuclear que é acrescida devido as interações eletrostáticas. A energia total pode ser dividida em energia de transição nuclear pura e outra que depende do tamanho do núcleo e da densidade dos elétrons <u>s</u> no núcleo. Então podemos entender que a as energias de transição do núcleo da fonte e do absorvedor vão sofrer uma pequena variação, mas essa variação não será igual nos dois casos, pois a vizinhança da fonte é diferente da vizinhança da amostra. Portanto, podemos escrever a nova energia de transição da fonte da seguinte forma:

$$E_F = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|_F^2 (R_e^2 - R_f^2)$$
(1.20)

A mesma expressão pode também ser utilizada para o mostrar a mudança na energia para o absorvedor.

$$E_A = E_0 + \frac{2\pi}{5} Z e^2 |\psi(0)|_A^2 (R_e^2 - R_f^2)$$
(1.21)

Uma vez que, as vizinhanças da fonte e da amostra (absorvedor) são diferentes elas terão densidade de carga eletrônica diferentes  $e|\psi(0)|_A^2 \neq e|\psi(0)|_F^2$ , portanto, ambas vão sofrer um acréscimo na energia total, mas esse acréscimo será diferente dependendo de cada composição química, dessa forma, apesar de tanto a fonte como o absorvedor sofrerem mudanças na energia de transição nuclear ainda existirá uma diferença de energia da fonte para o absorvedor e essa diferença se manisfesta nos espectros pelo deslocamento isomérico ( $\delta$ ). Podemos então escrever a equação para o deslocamento isomérico:

$$\delta = E_A - E_F = \frac{2\pi}{5} Z e^2 (|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2) (R_e^2 - R_f^2)$$
(1.22)

É comum escrever a expressão 1.27 utilizando o fator  $\left(\frac{\Delta R}{R}\right)$  que descreve a mudança relativa do raio nuclear durante a transição nuclear, seu valor pode ser determinado experimentalmente.

$$(R_e^2 - R_f^2) = (R_e - R_f)(R_e + R_f)$$
(1.23)

fazendo  $(R_e - R_f) = \Delta R \in (R_e + R_f) \approx 2R$  e multiplicando por  $\frac{R^2}{R^2}$ , temos:

$$(R_e^2 - R_f^2) = \frac{\Delta R}{R} . 2R^2$$
(1.24)

Substituindo a equação 1.24 em 1.27, temos:

$$\delta = \frac{4\pi}{5} Z e^2 (|\psi(0)|_A^2 - |\psi(0)|_F^2) R^2 \frac{\Delta R}{R}$$
(1.25)

O deslocamento isomérico possibilita o estudo de algumas propriedades químicas do material como a valência ou o estado de oxidação do átomo.

#### Desdobramento Quadrupolar

O desdobramento Quadrupolar pode ser observado nos espectros Mössbauer através dos dubletos, como pode ser observado na figura 1.22. Esse efeito ocorre quando um núcleo Mössbauer (por exemplo o <sup>57</sup>Fe), com distribuição de carga nuclear não esférica, é colocado em uma região onde existe um gradiente de campo elétrico não nulo, então haverá uma interação de natureza quadrupolar que irá desdobrar os estados nucleares.



Figura 1.21: Representação de um espectro Mössbauer onde o núcleo Mössbauer está na presença de um gradiente de campo elétrico.

O núcleo possui um momento quadrupolar elétrico  $(\vec{Q})$  que é originada da sua assimetria, essa assimetria depende de seus spins que difere do estado fundamental para o estado excitado. Na presença de campo elétrico uniforme não há interação da vizinhança com o núcleo, mas na presença de um gradiente de campo elétrico  $(\nabla \vec{E})$  haverá diferentes energias de interação para diferentes alinhamentos do momento quadrupolar elétrio do núcleo.

A interação entre o momento quadrupolar do núcleo e o gradiente do campo elétrico gerado pela vizinhança pode ser representado pela Hamiltoniana:

$$H_Q = \vec{Q}.\nabla\vec{E} \tag{1.26}$$

O gradiente de campo elétrico na verdade é um tensor que pode ser representado da seguinte maneira:

$$\nabla \vec{E} = \nabla \nabla V = V_{ij} = \begin{pmatrix} V_{xx} & V_{xy} & V_{xz} \\ V_{yx} & V_{yy} & V_{yz} \\ V_{zx} & V_{zy} & V_{zz} \end{pmatrix}$$
(1.27)

Após a diagonalização, o tensor  $V_{ij}$  apresentam três componentes principais as quais devem obedecer a equação de Laplace  $(V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0)$ . Portanto, para especificar o tensor  $V_{ij}$  precisamos apenas do  $V_{zz}$  e do parâmetro de assimetria  $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ .

Sabendo que o momento de quadrupolo elétrico depende do spin núclear e que o gradiente de campo elétrico depende de  $\eta$  e de  $V_{zz}$ , o Hamiltoniano pode ser reescrito da seguinte maneira:

$$H_Q = \frac{eQ}{4I(2I-1)} \left[\frac{3}{2}(I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2}(I_+^2 + I_-^2)\right]$$
(1.28)

Onde:

I =Spin Nuclear.  $I_{\pm} = I_x \pm iI_y$ Q = Momento de quadrupolo nuclear.

No caso mais simples quando o gradiente de campo elétrico é axial  $(V_{xx} = V_{yy} logo\eta = 0)$  a equação de Schrödinger pode ser resolvida com base nas funções de spin  $|I, m_l\rangle$ , com números quânticos magnéticos  $m_l = I, I - 1, ..., -1$ . Os resultados das energias para  $\eta = 0$  são:

$$E_Q(m_l) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)]$$
(1.29)

O isótopo ${}^{57}\!\mathrm{Fe}$ possui spinI=1/2no estado fundamental e spinI=

3/2 no primeiro estado excitado. Na presença de um gradiente de campo elétrico a energia do estado excitado se divide em dois subníveis ( $m_l = \pm 1/2$  e  $m_l = \pm 3/2$ ), no entanto a energia do estado fundamental não é dividia. Com isso existem agora duas transições permitidas, a divisão dos níveis é chamado de desdobramento quadrupolar e para o <sup>57</sup>Fe vale:

$$E_Q(I=3/2,m_l) = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} [3m_l^2 - I(I+1)](1+\frac{\eta^2}{3})^1/2 \qquad (1.30)$$



Figura 1.22: Desdobramento Quadrupolar do estado excitado do <sup>57</sup>Fe. A interação quadrupolar divide a energia do estado excitado em dois subníveis com energia de separação  $\Delta E_Q = 2E_Q$ 

## 1.5.3 Espectroscopia Mössbauer em mulitas do tipo ${\rm Bi}_2{\rm M}_4{\rm O}_9$

Neste tópico descreveremos alguns resultados reportados na literatura, utilizando espectroscopia Mössbauer.

 $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Al}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$ 

Giaquinta e colaboradores utilizaram espectroscopia Mössbauer para caracterizar mulitas do tipo  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$  de  $0 \le x \le 2$ , com temperaturas

variando de 20K até 300K. Giaquinta observou, através dos espectros Mössbauer, que a distribuição dos cátions entre os sítios de coordenação ocorre de forma aleatória, constatado também pela difração de raios X. Investigaram também, utilizando os espectros Mössbauer, o comportamento magnético com as mudanças na temperatura. Descobriram que a temperatura de Néel diminui com o aumento da concentração de de alumínio na amostra. A figura 1.23 mostra um espectro, na temperatura de 200K, apresentando comportamento paramagnético, representada pelos dubletos, e outro com uma temperatura de 50 K com comportamento antiferromagnético, representada nos espectros pelos sextetos [9].



Figura 1.23: Espectro Mössbauer para o composto cristalino  $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$  a uma temperatura de 200K [9].

Outro autor que utilizou espectrometria Mössbauer neste tipo de material foi K. L da Silva, mas ele obteve um resultado mais completo, pois Giaquinta só realizou medidas para altas concentrações de ferro. K. L da Silva e colaboradores observaram que para baixas concentrações existe uma preferência de ocupação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  pelos sítios octaédricos, mas para altas concentrações continua a distribuição aleatória [2,6].

## $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Ga}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$

Giaquinta e colaboradores também realizaram espectroscopia Mössbauer, em mulitas do tipo  $Bi_2Fe_{4-x}Ga_xO_9$ , variando a temperatura de 4,2 K até 300 K. Através das áreas dos espectros Mössbauer eles mostraram que a distribuição de cátions entre os sítios foi de 60% dos íons de ferro no sítio octaédricos enquanto 40% do ferro nos sítios tetraédricos. Além disso, mostraram que os parâmetros hiperfinos estão consistentes para o íon Fe<sup>3+</sup> tanto para o sítios de coordenação 4 (tetraédrico) como para o de coordenação 6 (octaédrico)(vide figura 1.24 ).

|       | <i>T</i> (K) | $\delta^a$ (mm/sec) | $\Delta E_{\rm Q}$ or $\epsilon \ (\rm mm/sec)$ | H <sub>hf</sub> (kOe) | Γ/2<br>(mm/sec) | % Area | <i>T</i> <sub>N</sub> (K) |
|-------|--------------|---------------------|---|-----------------------|-----------------|--------|---------------------------|
| x = 0 | 250          | $0.48^{b}$          | 0.54  |                       | 0.15            | 48     | 245                       |
|       |              | 0.19 <sup>c</sup>   | 0.78  |                       | 0.15            | 52     |                           |
|       | 230          | $0.34^{d}$          | 0.225   | 277                   | 0.27            | 100    |                           |
|       | 200          | $0.38^{d}$          | 0.18  | 358                   | 0.95            | 100    |                           |
|       | 150          | 0.45                | 0.15  | 432                   | 0.14            | 42     |                           |
|       |              | 0.34                | 0.16  | 412                   | 0.18            | 58     |                           |
|       | 4.2          | 0.48                | 0.15  | 505                   | 0.16            | 50     |                           |
|       |              | 0.34                | 0.16  | 467                   | 0.17            | 50     |                           |
| x = 1 | 80           | 0.50                | 0.54  |                       | 0.17            | 55     | 40                        |
|       |              | 0.26                | 0.79  | _                     | 0.16            | 45     |                           |
|       | 4.2          | 0.48                | -0.01   | 484                   | 0.27            | 42     |                           |
|       |              | 0.37                | 0.07  | 442                   | 0.40            | 58     |                           |
| x = 2 | 80           | 0.53                | -0.56   |                       | 0.15            | 62     | 8                         |
|       |              | 0.24                | 0.80  |                       | 0.14            | 38     |                           |
|       | 4.2          | $0.49^{d}$          | _   | 437                   | 0.59            | 100    |                           |
| x = 3 | 80           | 0.50                | 0.57  | _                     | 0.16            | 69     | <4.2                      |
|       |              | 0.24                | 0.80  |                       | 0.12            | 31     |                           |
|       | 4.2          | 0.50                | 0.60  |                       | 0.25            | 62     |                           |
|       |              | 0.24                | 0.86  |                       | 0.22            | 38     |                           |

Figura 1.24: Tabela de parâmetros hiperfinos obtidos dos espectros Mössbauer, da solução sólida  $\rm Bi_2Fe_{4-x}Ga_xO_9~[8]$ 

Os autores analisaram também os espectrogramas Mössbauer em varias temperaturas, para o sistema  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ , como podemos ver na figura 1.25.

O espetrograma mostra, para a temperatura de 250 K, dois dubletos sobrepostos que é uma característica de material paramagnético. Conforme a temperatura diminui podemos notar que o espectro se transforma em um sexteto, característica de comportamento magnético, e em 4,2 K o espectro Mössbauer mostra que na verdade há dois sextetos sobrepostos, o que era esperado, uma vez que há dois sítios com geometrias diferentes [8].



Figura 1.25: Espectros Mössbauer da solução sólida  ${\rm Bi}_2{\rm Fe}_4{\rm O}_9$ nas temperaturas de 250K, 230K, 200K, 180K, 150K e 4,2K [8].

# Capítulo 2

## Descrição Experimental

## 2.1 Preparação das amostras

As amostras de Mulita do tipo  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  foram preparadas utilizando o método de mecanossíntese seguindo de tratamento térmico. Este método de preparação consiste em misturar os precursores em forma de pó, e em seguida mistura-los em um moinho de bolas de alta energia.

As amostras foram preparadas a partir da mistura dos seguintes precursores em forma de pó:  $Bi_2O_3$  (Alfa Aesar 99,999%),  $Ga_2O_3$ (Alfa Aesar 99,99%),  $\alpha$  -  $Fe_2O_3$  (Alfa Aesar 99,998%). Os óxidos foram, inicialmente, pesados em quantidades estequiométricas e submetidos a moagem de alta energia, utilizando um moinho de bolas do tipo planetário (Pulverisette 6, Fritsch). Neste moinho os precursores foram colocados em um vaso (com volume de 250 cm<sup>3</sup>) com 22 esferas (com 10 mm de diâmetro), foi utilizado a proporção de 22:1 (massas das esferas para massas de pó) para determinar a quantidade de bolas em função da massa de amostras contida no moinho. Essa mistura permaneceu no moinho por 6h a 300 rpm, com intervalos de 30 minutos a cada 30 minutos de moagem, para resfriamento. Depois desse procedimento a amostra foi levada ao forno por mais 24 h em uma temperatura de 800 °C em atmosfera livre, para finalmente, ser naturalmente resfriada até temperatura ambiente.

## 2.2 Técnicas de Caracterização

### 2.2.1 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados, para todas as amostras deste trabalho, com um difratrômetro PW 1820 (Philips, Netherlands), operando configuração Bragg (método do pó) e usando radiação  $Cu - K\alpha$  ( com comprimento de onda  $\lambda = 1,54056$  Å). Com varreduras angulares começando com 10° e com passo de 0,02° indo até 80° com um tempo de 5 segundos por passo.

Para a obtenção das informações quantitativas da difração de raios X, foi utilizado como técnica de ajuste o refinamento Rietveld, utilizando o softwares Fullprof usando a função Pseudo-Voigt. Na tabela 2.2.1 está descrito a estratégia (ordem dos parâmetros) adotada. [25].

| Ordem | Parâmero                       | Passos |
|-------|--------------------------------|--------|
| 1     | Fator de Escala (Scale)        | 1      |
| 2     | Parâmetros de rede (a,b,c)     | 2      |
| 3     | Zero - Shift (zero)            | 2      |
| 4     | Background $Y_0$               | 3      |
| 5     | Background $Y_1 \sim Y_5$      | 4      |
| 6     | Largura de Linha (W)           | 5      |
| 7     | Shape                          | 6      |
| 8     | Х                              | 7      |
| 9     | U (Largura de Linha )          | 8      |
| 10    | V (Largura de Linha )          | 9      |
| 11    | Fatores Térmicos (BOV)         | 10     |
| 12    | Pref                           | 11     |
| 13    | Parâmetro de assimetria (Asy1) | 12     |
| 14    | Parâmetro de assimetria (Asy2) | 13     |
| 15    | Posições Atômicas              | 14     |
| 16    | Fatores térmicos               | 15     |
| 17    | Fator de ocupação (OCC)        | 16     |

Tabela 2.1: Ordem dos parâmetros de refinamento.

### 2.2.2 Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer teve como sonda nuclear o  ${}^{57}$ Fe, com medidas feitas em temperatura ambiente. Foi utilizada uma fonte de raios do  ${}^{57}$ Co. As análises quantitativas dos espectros Mössbauer foram feitas usando o programa de análise espectral Recoil, cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados. O deslocamento isomérico (IS) é dado relativo ao  $\alpha$ -Fe, em temperatura ambiente. As medidas de espectroscopia Mössbauer foram cedidas pelo Prof. Dr. Klebson Lucenildo da Silva realizadas durante seu doutoramento no Laboratório de Mössbauer do Grupo de Química do Estado Sólido da *Technische Universität, Braunschweig*.

### 2.2.3 Magnetometria (SQUID)

As medidas de magnetização foram feitas utilizando um dispositivo de interferência quântica supercondutora, também conhecido como Magnetômetro SQUID (modelo Quantum Design MPMS-5S), que permite realizar leituras de momentos magnéticos extremamente pequenos. As amostras foram colocadas em um recipiente feito de cloreto de polivilina, cujo momento magnético foi subtraído dos valores medidos da magnetização. Os ciclos de histerese magnética foram tomados em 5 K, em um campo magnético externo variando de 0 até 5 T.

As susceptibilidades magnéticas em função da temperatura foram obtidas até a faixa de temperatura do hélio líquido.

### 2.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDXS)

Com a finalidade de detectar alguma impureza no material e ainda para estimar as quantidades estequiométricas foram realizadas medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X utilizando espectrômetro modelo INCA TEM 200. As medidas foram realizadas no instituto de Física e Química Teórica da Technische UniversitätBraunschweig.

# Capítulo 3

# Resultados e Discussões

## 3.1 Difração de Raios X(Refinamento Rietveld) e EDX

Na figura 3.1 está representado o difratograma de raios X da solução sólida  $Bi_2Fe_2Ga_2O_9$  com um anexo entre os ângulos 27° a 35° com a fase  $BiFeO_3$  sobreposta (em vermelho). O difratograma mostra que todos os picos correspondem a estrutura ortorrômbica, com grupo espacial *Pbam*, característica da fase Mullita  $Bi_2M_4O_9$  (vide índices de Miller). A figura indexada no canto superior direito apresenta uma ampliação, entre os ângulos de 27° a 35°, o qual demonstra que fases intermediárias como  $BiFeO_3$  (em vermelho) não foram identificadas, provando assim a pureza e eficiência do método de preparação.



Figura 3.1: Difratograma da solução sólida  $\rm Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ 

É possível observar no padrões de raios X mostrados na figura 3.1 e figura 3.2 que as soluções não apresentam nenhum tipo de contaminações, ou seja, fases espúrias. Logo, isso demonstra que a técnica utilizada na síntese é muito eficaz para este tipo de material. É válido ressaltar que existem muitos métodos de sínteses reportados na literatura como o caso de *Debnath e Rüscher* [4] ou mais recentemente Voll e colaboradores [20] que utilizaram um método usando nitrato de glicerina para sintetizar mulitas ou ainda Giaquinta e colaboradores [8] que seguiram uma rota convencional para síntese das cerâmicas, suas amostras foram tratadas termicamente a uma temperatura de 850 °C por duas semanas.



Figura 3.2: Difratogramas das solução sólida  $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  com x = 0,1, x = 0,3, x = 0,5 e x = 0,7.

A técnica de preparação utilizada aqui, para as amostras de mulitas do tipo  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ , foi baseado nos trabalhos obtidos por Da Silva e colaboradores [2,3,6], para sistemas mullitas com  $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$ ,  $Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9$ e  $Bi_2(Fe_xCr_{1-x})_4O_9$ , o qual se mostrou bastante eficaz no que se diz respeito a tempo e temperatura de tratamento térmico, além da simplicidade de preparação.

A redução da temperatura para a formação do composto pode ser entendido da seguinte maneira: com a transferência de energia através dos choques mecânicos acontece um aumento da difusividade iônica nas zonas de contatos dos precursores, então como resultado dessa pré-ativação mecânica os caminhos de difusão são reduzidos, permitindo a formação da mulita com menor tempo e temperatura de tratamento térmico [3].

A figura 3.3 mostra um espectro de energia dispersiva de raios X (EDXS) da mulita do tipo  $Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ . O espectro mostrou apenas os elementos contidos na amostra, ou seja, Bi, Fe, Ga e O, mostrando que não houve contaminação proveniente do vaso e/ou das esferas utilizadas nas moagens. Além da informação dos elementos contidos na amostra o espectro trás informações das concentrações atômicas médias contidas na amostra. Para a amostra x = 0,5 as concentrações atômica encontradas foram: bismuto (16,33 % at.), gálio (16,66 % at.), ferrro (15,74 % at.) e oxigênio (51,27 % at.). Comparando esses valores com a concentraçõe nominal da amostra, isto é,  $Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ , observamos uma consistência estequiométrica bastante razoável, onde Bi, Ga e Fe apresentam concentrações muito próximas, o que era esperado, no entanto a mesma relação não é observada para o oxigênio, isso se deve ao fato dos átomos de oxigênio serem átomos leves e portanto isso reduz a precisão das medidas.



Figura 3.3: Espectro de EDXS para a solução sólida  $Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ 

Depois das análises qualitativas dos difratogramas, vem as análises quantitativas através do refinamento Rietveld dos difratogramas. Os dados obtidos pelo ajuste mostraram que esse composto apresenta dois tipo de sítios cristalográficos, um de coordenação 6 (sítio Octaédrico) e outro de coordenação 4 (sítio Tetraédrico), esses sítios podem ser visualizados na figura 3.4.

A figura 3.4 mostra o refinamento Rietveld, das amostras  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ para x = 0.5, as curvas em vermelho (círculos vazios) são os dados observados, ou melhor, os dado obtidos do difratômetro. As curvas na cor preta são as intensidades calculadas, ou seja, representa o ajuste do refinamento. Na parte inferior do gráfico, representados em forma de barras vermelhas, temos as posições de Bragg. Finalmente as curvas azuis, também na parte inferior, indica a diferença entre as intensidades observadas e as intensidades calculadas, o qual serve como um indicativo prévio da qualidade. As informações quantitativas, do refinamento e da cristalinidade do sistema, relativas aos dados cristalográficos e os parâmetros de concordância  $(R_p)$  $R_{wp}, R_{exp} \in \chi^2$ ) estão listados na tabela 3.1. Ainda a respeito da tabela 3.1, podemos observar, através das posições atômicas, que o  $\mathrm{Ga}^{3+}$  substituirá os íons de  $\mathrm{Fe}^{3+}$  na mesma posição atômica tanto nos sítios de coordenação 6 (octaédricos), quanto nos sítios de coordenação 4 (tetraédricos). Além disso para x = 0.5 é observado através da análise Rietveld que os íons de  $\mathrm{Ga}^{3+}$  se situam entre os dois sítios cristalográficos, no entanto, demonstra uma preferência cristalográfica nos de coordenação 4 (tetraédrico). A tabela 3.1 mostra uma preferência de aproximadamente 56% e 44% para os íons de gálio nos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. A mesma preferência também observada nos trabalhos de Giaquinta [8] para as mulitas do tipo  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ e nos trabalhos de K.L da Silva, para mulitas do tipo  $Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9$ , os íons de  $Ga^{3+}$  também apresentaram preferência pelos sítios tetraédricos [2, 6]. Os parâmetros de concordância de ajuste do refinamento, estão todos com valores entre razoáveis e bons [6], o que é um indicativo de que a dopagem realizada não só para x = 0.5 e sim para todas as concentrações (vide apêndice A) foram bem sucedidas.



Figura 3.4: Refinamento Rietveld da solução sólida  $Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ , na canto superior esquerdo está uma ilustração da estrutura cristalina.

| Fórmula Empírica   |              | $\mathrm{Bi}_{2}\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{Ga}_{2}\mathrm{O}_{9}$ |              |             |  |
|--------------------|--------------|---|--------------|-------------|--|
| Sistema Cristalino | Ortorrômbico |   |              |             |  |
| Grupo Espacial     |              | Pbam (N°55)   |              |             |  |
| a                  |              | 7,9552(3)   |              |             |  |
| b                  |              | 8,3746(3)   |              |             |  |
| С                  |              | 5,9503(2)   |              |             |  |
| V                  |              | 396,42(2)   |              |             |  |
| Átomos             | x            | У   | $\mathbf{Z}$ | OCC         |  |
| Bi (4g)            | 0,17602      | $0,\!17209$   | 0,00000      | 0,50000     |  |
| Fe01 (4h)          | 0,35466      | 0,34113   | 0,50000      | 0,22142     |  |
| Fe02 (4f)          | 0,50000      | 0,00000   | 0,26095      | $0,\!27858$ |  |
| Ga01 (4h)          | 0,35466      | 0,34113   | 0,50000      | 0,27858     |  |
| Ga02 (4f)          | 0,50000      | 0,00000   | 0,26095      | 0,22142     |  |
| O1 (2b)            | 0,00000      | 0,00000   | 0,50000      | $0,\!25000$ |  |
| O2 (8i)            | 0,37945      | 0,21470   | $0,\!24743$  | $1,\!00000$ |  |
| O3 (4h)            | 0,13650      | $0,\!37970$   | 0,50000      | 0,50000     |  |
| O4 (4g)            | $0,\!17080$  | $0,\!43028$   | 0,00000      | 0,50000     |  |
| $R_p$              | 11,4~%       |   |              |             |  |
| $R_{wp}$           | 14,3~%       |   |              |             |  |
| Rexp               | 7,88%        |   |              |             |  |
| $\chi^2$           | 3,31         |   |              |             |  |

Tabela 3.1: Dados cristalográficos obtidos a partir do Refinamento Rietveld da solução sólida  $\rm Bi_2Fe_2Ga_2O_9$ 

As análises Rietveld revelaram que a distribuição de cátions nos sítios

tetraédricos e octaédricos não ocorre de forma aleatória, diferentemente do que é observado nas mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  [2], ou seja, há uma preferencia de aproximadamente 60 % dos íons de ferro e gálio pelos sítios octaédricos e tetraédrico, respectivamente, (tabela 3.4). Esse comportamento já havia sido registrado por Giaquinta e colaboradores no mesmo tipo material desta dissertação [8]. Outros tipos de mulitas apresentam esse tipo de preferência, como é o exemplo do  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  que para baixas concentrações de ferro, mostra uma leve preferencia dos íons  $\text{Fe}^{3+}$ pelos sítios octaédricos. Ainda temos o exemplo do  $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ , onde os cátions de  $\text{Ga}^{3+}$  preferem os sítios tetraédricos enquanto que os de  $\text{Al}^{3+}$ preferem os sítios octaédricos [6].

Na tabela 3.2 podemos perceber que com o aumento da concentração de ferro da amostra há um aumento dos parâmetros de rede, isso já era esperado, uma vez que, o raio iônico do  $Fe^{3+}$  é maior que o raio iônico do  $Ga^{3+}$ , para as duas coordenações 4 e 6 um gráfico de parâmetros de rede em função da concentração nominal de íons de  $Fe^{3+}$  (figura 3.5) foi esboçado. O aumento acontece de forma linear, o que está de acordo com a Lei de Vegard [3,6,8]. Partindo do fato que todos os difratogramas não apresentam fases espúrias, que a análise Rietveld demonstrou um aumento dos parâmetros de rede de forma linear, é possível aferir com base apenas na técnica de longo alcance, que não apenas foi possível fazer a substituição dos íons de  $Fe^{3+}$  por  $Ga^{3+}$ , mas também que a concentração nominal está próxima da real (vide figura 3.5)



Figura 3.5: Parâmetro de Rede em função da concentração de ferro.

| Х       | $a(\text{\AA})$ | $b(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ | V(Å)      | $R_p(\%)$ | $R_{wp}$ | $R_{exp}(\%)$ | $\chi^2$ | S    |
|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------|-----------|----------|---------------|----------|------|
| 0,1     | 7,9304(3)       | 8,3239(3)       | 5,9075(2)       | 389,96(2) | 9,57      | 12,4     | 6,69          | 3,42     | 1,85 |
| 0,2     | 7,9396(3)       | 8,3353(3)       | 5,9187(2)       | 391,69(2) | 10,1      | 12,9     | 6,99          | 3,41     | 1,84 |
| 0,3     | 7,9487(3)       | 8,3483(3)       | 5,9302(2)       | 393,52(2) | 10,5      | 13,3     | 7,32          | 3,31     | 1,77 |
| $0,\!5$ | 7,9552(3)       | 8,3746(3)       | 5,9504(2)       | 396,42(2) | 11,4      | 14,3     | 7,88          | 3,31     | 1,81 |
| 0,7     | 7,9665(3)       | 8,4056(3)       | 5,9748(2)       | 400,09(2) | 10,9      | 13,8     | 8,07          | 2,94     | 1,71 |
| 0,8     | 7,9639(3)       | 8,4159(4)       | 5,9834(2)       | 401,03(3) | 12,1      | 15,0     | 8,48          | 3,12     | 1,76 |
| 0,9     | 7,9694(4)       | 8,4323(4)       | 5,9949(3)       | 402,86(3) | 12,6      | 17,3     | 8,61          | 4,06     | 2,00 |

Tabela 3.2: Parâmetros de Rede e parâmetros de qualidade de ajuste.

## 3.2 Espectroscopia Mössbauer

A figura 3.6 mostra um espectro Mössbauer da mulita  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ , para x = 0,5. Assim como o espectro para a amostra x = 0,5 todos os espectros Mössbauer para a solução  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  foram obtidos em temperatura ambiente, utilizando a sonda nuclear do <sup>57</sup>Fe. Os sinais ressonantes obtidos foram ajustados utilizando dois dubletos, um interno e outro externo, usando o método dos mínimos quadrados e a estratégia de ajuste já estabelecida [6,26]. Os parâmetros hiperfinos das mulitas  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$  estão listados na tabela 3.3. Os deslocamentos isoméricos (dados com referência ao  $\alpha$ -Fe em 290 K), referente aos dubletos, de aproximadamente, 0,2  $mm.s^{-1}$  e 0,3  $mm.s^{-1}$ , foram atribuídos aos íons de Fe<sup>3+</sup> em coordenação tetraédrica (verde) e octaédrica (azul), respectivamente [3,27].

A figura 3.6 mostra o espectro da amostra  $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$ . A análise mostrou que 60,5 % da área é relativo ao sítio octaédrico, enquanto que para o sítio tetraédrico a área é de 39,5 %, como pode ser observado nos poliedros anexados na figura. Esse resultado vai de encontro com o refinamento Rietveld o qual mostrou uma concentração de 55,7% de íons de  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos. A área dos espectros representa a ocupação de  $\text{Fe}^{3+}$ situada em cada sítios. A tabela 3.4 mostra um comparativo entre as duas técnicas de análise (Difração de raios X e Espectroscopia Mössbauer). Podemos notar que mesmo a difração de raios X sendo uma técnica de longo alcance, os resultados obtidos de ocupação concordam com os resultados encontrados para na espectroscopia Mössbauer (técnica de curto alcance).



Figura 3.6: Especto Mössbauer da solução sólida Bi<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>Ga<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

| Concentração (x) | Sítio | $\delta \ (mm.s^{-1})$ | $\Delta (mm.s^{-1})$ | $\Gamma (mm.s^{-1})$ |
|------------------|-------|------------------------|----------------------|----------------------|
| 0,1              | Tetra | 0,221                  | 0,977                | 0,139                |
|                  | Octa  | $0,\!310$              | 0,466                | 0,169                |
| 02               | Tetra | $0,\!220$              | $0,\!951$            | $0,\!136$            |
|                  | Octa  | 0,323                  | $0,\!451$            | $0,\!139$            |
| 0,3              | Tetra | $0,\!221$              | 0,949                | $0,\!126$            |
|                  | Octa  | $0,\!325$              | $0,\!441$            | $0,\!126$            |
| $0,\!5$          | Tetra | $0,\!226$              | $0,\!938$            | $0,\!121$            |
|                  | Octa  | 0,328                  | $0,\!422$            | $0,\!135$            |
| 0,7              | Tetra | $0,\!226$              | $0,\!934$            | $0,\!126$            |
|                  | Octa  | 0,333                  | $0,\!403$            | $0,\!134$            |
| 0,8              | Tetra | $0,\!227$              | 0,929                | $0,\!126$            |
|                  | Octa  | $0,\!337$              | $0,\!390$            | $0,\!128$            |
| 0,9              | Tetra | 0,231                  | $0,\!940$            | $0,\!137$            |
|                  | Octa  | $0,\!340$              | $0,\!382$            | $0,\!135$            |

Tabela 3.3: Parâmetros hiperfinos para o sistem<br/>a ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{\rm x}{\rm Ga}_{\rm 1-x})_4{\rm O}_9$ 

A figura 3.7 apresenta a variação do deslocamento isomérico em função da concentração nominal de ferro na amostra. Como podemos observar há um aumento aproximadamente linear em ambos os sítios de acordo com essa concentração.

Esse aumento é um indicativo da densidade de elétrons <u>s</u> no núcleo do  ${}^{57}$ Fe, perceba que a densidade de elétrons <u>s</u> é inversamente proporcional ao deslocamento isomérico. Nesse caso há um aumento na densidade de elétrons <u>s</u> no núcleo do  ${}^{57}$ Fe com o aumento da concentração gálio na amostra. Isso ocorre devido a rede sofrer uma contração, também observada pela difração de raios X (figura 3.5). Portanto, os núcleos de ferro sofrem uma pressão crescente da rede, a medida que íons de Ga<sup>3+</sup> se faz mais presente.

| Citio       |     | Concentração de Ferro       | Área Subspectral |  |
|-------------|-----|-----------------------------|------------------|--|
| 51010       | х   | (Refinamento Rietveld) $\%$ | (Mössbauer) $\%$ |  |
|             | 0,1 | 20,4(15)                    | 26,5(5)          |  |
|             | 0,2 | 33,3(10)                    | 35,7(3)          |  |
|             | 0,3 | 37,7(3)                     | 38,2(2)          |  |
| Tetraédrico | 0,5 | 44,3(5)                     | $39,\!5(2)$      |  |
|             | 0,7 | 43,8(5)                     | 44,1(3)          |  |
|             | 0,8 | 45,4(2)                     | 46,7(4)          |  |
|             | 0,9 | 47,4(2)                     | 48,5(1)          |  |
|             | 0,1 | 79,6(15)                    | 73,5(5)          |  |
|             | 0,2 | 66,7(10)                    | $64,\!3(3)$      |  |
|             | 0,3 | $62,\!3(3)$                 | 61,8(2)          |  |
| Octaédrico  | 0,5 | 55,7(5)                     | 60,5(2)          |  |
|             | 0,7 | 56,2(5)                     | 55,9(3)          |  |
|             | 0,8 | 54,6(2)                     | 53,3(4)          |  |
|             | 0,9 | 52,6(2)                     | 51,5(1)          |  |

Tabela 3.4: Distribuição de cátions nas soluções sólidas  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1-x})_4{\rm O}_9.$ 



Figura 3.7: Deslocamento Isoméricos do composto  $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~(0,1\le x\le 0,9)$ 

Na figura 3.8, temos um resultado interessante, pois através do deslo-

camento isomérico poderíamos imaginar que as ligações FeGa[O] - O(3) -FeGa (T) diminuiriam ao aumentar a concentração de gálio, no entanto, observamos que ligação Fe(T) - O(3) diminui de 1,833 Å para 1,775 Å com a dopagem de gálio, enquanto, a ligação Fe[O] - O(3) quase não se altera passando de 1,998 Å para 2,009 Å. Isso acontece pois ocorre uma competição na ligação  $M^{3+}$  - O, devido a maior ocupação dos íons Ga<sup>3+</sup> nos sítios tetraédricos, como ele possui uma raio iônico menor que os íons Fe<sup>3+</sup>, a ligação O(3) - FeGa(T) diminui e começa a competir pelo oxigênio O(3) fazendo com que a ligação FeGa[O] - O(3) quase não se altere, enquanto a ligação com os íons presentes nos sítios tetraédricos aumente, como observado na figura.



Figura 3.8: Comparação entre as geometrias dos sítios tetraédricos e octaédricos para o material dopado (figura da esquerda) e para o material não dopado (figura da direita).

Na figura 3.9 mostra um aumento quase que linear dos desdobramentos quadrupolares com o aumento da concentração de gálio para ambos os sítios . Assim, podemos concluir que o gradiente de campo elétrico também está aumentando.Uma vez que os desdobramentos quadrupolares e o gradiente de campo elétrico são proporcionais. Isso significa que a distribuição eletrônica que envolve o núcleo de <sup>57</sup>Fe que já não possui uma simetria cúbica fica cada vez menos simétrica, o que resulta em um gradiente de campo elétrico cada vez mais elevado, o qual por sua vez desdobra o estado nuclear em 2 subníveis. Esses desdobramentos dos subníveis são observados nos es-

pectros Mössbauer através dos desdobramentos quadrupolares. Portanto, existe um distorção em ambos os sítios, evidenciados pelos desdobramentos quadrupolares, mas nos sítios tetraédricos notamos uma variação menor de desdobramento quadrupolar, cerca de 4 %, enquanto que nos sítios octaédricos essa variação foi de aproximadamente 18%. Isso demonstra que os dois sítios sofreram distorções em sua geometria, com a dopagem de gálio, mas o sítio mais afetado por essa distorção foi o sítio de coordenação 6 (octaédrico), uma vez que o sítio tetraédrico já é bastante distorcido.



Figura 3.9: Desdobramento Quadrupolar do composto  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$   $(0,1 \le x \le 0,9)$ 

As análises da ocupação dos íons nos sítios através do refinamento Rietveld e espectroscopia Mössbauer tiveram uma boa concordância, ou seja, mesmo utilizando duas técnicas totalmente diferentes, uma de longo alcance e outra de curto alcance, foi possível observar a preferência do gálio pelo sítio tetraédrico, como já haviam observado alguns autores como o caso de Giaquinta [8]. Como podemos observar na figura 3.10 os resultados do Refinamento Rietveld se mostraram condizentes com os da espectroscopia Mössbauer, isso mostra que além de aumentar a confiabilidade dos resultados obtidos por esta dissertação, mostra a qualidade do nosso refinamento, uma vez que é muito pouco utilizado em artigos para extrair este tipo de resultado.



Figura 3.10: Concentrações de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos, obtidos pelo refinamento Rietveld e espectroscopia Mössbauer.

## 3.3 Magnetização e Susceptibilidade

Estão representadas na figura 3.11 as curvas de magnetização em função do campo aplicado  $(H_{ext})$  obtidas para a temperatura de 5K, em mulitas

do tipo  $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Ga}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$   $(0, 1 \leq x \leq 0, 9)$ . Podemos observar que as curvas de magnetização estão de acordo com comportamento paramagnético e/ou antiferromagnético. Para as concentrações  $x \leq 0,5$  as curvas de magnetização começam a saturar, comportamento típico de sistemas paramagnetismo, enquanto que para x > 0,5 as curvas de magnetização mostra um comportamento característicos de sistemas antiferromagnético. Mesmo para campos  $H_{ext} = 5 T$  não foi possível observar a magnetização de saturação.



Figura 3.11: Magnetização versus campo aplicado, para a solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ para  $0,1\leq x\leq 0,9$ 

A magnetização resultante, para um campo externo de 5 T, cresce de x = 0.1 para x = 0.2, mas decresce para x = 0.3, podemos explicar este resultado com base nas sub-redes magnéticas, pois em um material antiferromagnético as sub-redes estão alinhados (mesma direção), mas em sentidos opostos, de tal maneira que uma sub-rede acaba cancelando a outra. Quando incorporamos um elemento não magnético ele vai ocupar o lugar de uma dessas sub-redes causando um desequilíbrio na magnetização, dessa forma podemos explicar porque a magnetização aumenta ao colocarmos um átomo não magnético, muito parecido com o que K.L da Silva observou para as mulitas do tipo  $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$  [2].

A figura 3.12 e a figura 3.13, mostram que para as concentrações x = 0.7 e x = 0.8 aparece campo magnético remanescente na amostra, característica de materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos.



Figura 3.12: Magnetização versus campo aplicado, para a solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,7}{\rm Ga}_{0,3})_4{\rm O}_9$ 



Figura 3.13: Magnetização versus campo aplicado, para a solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,8}{\rm Ga}_{0,2})_4{\rm O}_9$ 

O fato deste material apresentar campo magnético remanescente, se deve ao fato da distribuição catiônica no material não ocorrer de forma aleatória, como já mostramos utilizando difração de raios X e espectroscopia Mössbauer. A preferência de ocupação dos íons de gálio pelos sítios tetraédricos podem estar anulando alguns momentos de dipolo magnético de forma não uniforme, diferente do que ocorreria se a distribuição fosse aleatória. A figura 3.14 mostra o campo remanescente em função da concentração de ferro e uma ilustração de como o comportamento magnético está se configurando com a variação da concentração de ferro. Vale salientar aqui que o campo magnético remanescente já começa a ser observado a partir da concentração com x = 0,5 até x = 0,9. No entanto apenas para x = 0,7 e x = 0,8 as medidas são mais evidentes.



Figura 3.14: Campo remanescente em função de concentração de ferro para a solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ 

Os presentes resultados não foram previstos por Giaquinta em seu artigo [8], apesar de encontrar a dependência da temperatura de Néel com a concentração de gálio, ele não faz uma discussão a respeito das curvas de magnetização em função do campo aplicado.

Da Silva e colaboradores mostraram que as magnetizações da mulita do tipo  $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$  para todas as concentrações testadas  $(0,0 \le x \le 1,0)$  não apresentaram campo remanescente, pois a distribuição de cátions neste composto acontece de forma aleatória [2,6].

As medidas de susceptibilidade magnética (figuras 3.15, 3.16, 3.17 e 3.18), do composto  $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Ga}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$  para  $0,1 \leq x \leq 0,9$ , foram obtidas utilizando o protocolo "*Field Cooling*"(FC) e o "*Zero Field Cooling*"(ZFC). A figura 3.12 e 3.13 mostra que as amostras, x = 0,1 e x = 0,2, apresentam comportamento independente da temperatura. A partir de x = 0,5, observa-se um aumento da temperatura de Néel como pode ser visto na figura 3.17, ou seja, a adição de íons de gálio diminui o grau de ordenamento magnético (antiferromagnético) da solução sólida  $\operatorname{Bi}_2(\operatorname{Fe}_x\operatorname{Ga}_{1-x})_4\operatorname{O}_9$ .



Figura 3.15: Suesceptibilidade magnética em função da temperatura, para o ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,1}{\rm Ga}_{0,9})_4{\rm O}_9$ 



Figura 3.16: Suesceptibilidade magnética em função da temperatura, para o ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,2}{\rm Ga}_{0,8})_4{\rm O}_9$ 

 $Bi_2(Fe_{0.5}Ga_{0.5})_4O_9$ 



Figura 3.17: Suesceptibilidade magnética em função da temperatura, para o ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,5}{\rm Ga}_{0,5})_4{\rm O}_9$ 

As figuras 3.18, 3.19 e 3.19 mostram os gráficos de susceptibilidade em função da temperatura para as concentrações x = 0,5, x = 0,7 e x = 0,9, onde as temperaturas de Néel foram determinadas como sendo a temperatura do ponto de inflexão abaixo do máximo [ [6,9]. As temperaturas de Néel encontradas para a mulita do tipo Bi<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> estão de acordo com o que Giaquinta e colaboradores obtiveram [8]. Por fim, podemos concluir que a solução sólida Bi<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Ga<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, apresenta comportamento paramagnético para x < 0,5 e comportamento basicamente antiferromagnético para  $0,5 \le x \le 0,9$  com uma grau menor de comportamento típico de materiais ferromagnéticos.





Figura 3.18: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.5$ 



Figura 3.19: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.7$ 



Figura 3.20: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.9$ 

# Conclusões

1 - As Mulitas do tipo  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ , foram sintetizadas por moagem de alta energia e tratamento térmico a 800 °C. Todas as concentrações analisadas por difração de raios X e spectro de energia dispersiva de raios X (EDXS) se mostraram puras, sem qualquer evidência de fases secundárias. Esse resultado mostra a eficácia do método utilizado, ainda é válido ressaltar que nenhum dos métodos encontrados na literatura combina baixo tempo de preparo das amostras e baixa temperatura de síntese como o que foi utilizado neste trabalho.

2 - As soluções sólidas  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  apresentaram estrutura ortorrômbica com o grupo espacial *Pbam*. Ainda através do Refinamento Rietvel, mostramos que a estrutura possui uma coluna de sítios octaédricos (coordenação 6), conectados na aresta do cristal e interligados por dois sítios tetraédricos (coordenação 4), estrutura típica das mulitas do tipo  $Bi_2M_4O_9$ .

**3** - O Refinamento Rietveld revelou que os parâmetros de rede variam linearmente com concentração de ferro na amostra, resultado este que está de cordo com a lei de Vegard.

4 - As análises também mostraram que existe uma preferência de distribuição de cátions entre os sítios cristalográficos, onde 60 % dos íons de  $\mathrm{Fe}^{3+}$  preferem os sítios octaédricos, enquanto que 60% dos íons de  $\mathrm{Ga}^{3+}$ preferem os sítios tetraédricos. Esse resultado foi constatado através tanto da espectroscopia Mössbauer quanto do Refinamento Rietveld.

5 - Todas as amostras da série  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  apresentam comportamento paramagnético em temperatura ambiente, revelado pelos dubletos dos espectros Mössbauer.
6 - Os deslocamentos isoméricos diminuem com a concentração de gálio na amostra, esse resultado vai de encontro com a lei de Vegard, exposto no ítem 3, pois essa diminuição no deslocamento isomérico representa um aumento na densidade de elétrons <u>s</u> no núcleo de ferro causado pela contração da rede cristalina.

7 - Os desdobramentos quadrupolares possuem um aumentam aproximadamente linear com a concentração de gálio, tanto para os sítios tetraédricos como para os octaédricos, mas observamos uma variação muito maior nos sítios octaédricos. Isso significa que há uma distorção dos sítios de coordenação e essa distorção gera um gradiente de campo elétrico no núcleo do  $^{57}{\rm Fe}$ .

8 - Os gráficos de magnetização mostraram que para as concentrações entre  $0.5 \le x \le 0.9$  o composto apresentou campo magnético remanescente, isso se deve a distribuição de cátions que acontece de forma não aleatória, anulando alguns momentos de dipolo magnético o que faz aparecer um comportamento típico ferromagnético.

**9** - As temperaturas de Néel da solução sólida diminui a medida que a concentração de  $Ga^{3+}$  aumenta, diminuindo assim o grau de ordenamento magnético. Comportamento já registrado por Giaquinta e colaboradores [8].

10 - Foi possível não apenas sintetizar a solução sólida  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$  de maneira mais eficiente, mas também modificar características físicas e em especial magnéticas até então nunca obtidas na literatura.

11 - Por fim, apesar de extrair resultados satisfatórios e alcançar os objetivos propostos, ainda há muito a ser investigado para esta família de materiais. Neste trabalho foi possível investigar como as propriedades estruturais e magnéticas, da mulita  $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$ , mudam com a dopagem do íon de gálio. Para trabalhos futuros seria interessante induzir uma redistribuição catiônica e analisar como essa redistribuição afetaria as propriedades estruturais, elétricas, magnéticas e vibracionais destes compostos, com o objetivo de aumentar o potencial de aplicações tanto científicas

quanto tecnológica para esse tipo de material.

## Apêndice A

# Gráficos



Espectros de Energia dispersiva de raios X (EDX)

Figura A.1: Espectros de EDX para a solução sólida  $\rm Bi_2Fe_{0,4}Ga_{3,6}O_9$ 



Figura A.2: Espectros de EDX para a solução sólida  $\rm Bi_2Fe_{0,8}Ga_{3,2}O_9$ 



Figura A.3: Espectros de EDX para a solução sólida  $\rm Bi_2Fe_{1,2}Ga_{2,8}O_9$ 



Figura A.4: Espectros de EDX para a solução sólida  $\rm Bi_2Fe_{2,8}Ga_{1,2}O_9$ 



Figura A.5: Espectros de EDX para a solução sólida ${\rm Bi}_2{\rm Fe}_{3,6}{\rm Ga}_{0,4}{\rm O}_9$ 

#### Espectros Mössbauer



Figura A.6: Espectros Mössbauer da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.1$ 



Figura A.7: Espectros Mössbauer da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1\text{-}x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~x=0.2$ 



Figura A.8: Espectros Mössbauer da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1\text{-}x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~x=0.3$ 



Figura A.9: Espectros Mössbauer da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{\rm x}{\rm Ga}_{\rm 1-x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~{\rm x}=0.5$ 



Figura A.10: Espectros Mössbauer da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1\text{-}x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~x=0.7$ 



Figura A.11: Espectros Mössbauer da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{\rm x}{\rm Ga}_{\rm 1-x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~{\rm x}=0.9$ 

### Suceptibilidade Magnética



Figura A.12: Suceptibilidade Magnética da solução sólida ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_x{\rm Ga}_{1\text{-}x})_4{\rm O}_9~{\rm com}~{\rm x}=0.1$ 



Figura A.13: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.2$ 





Figura A.14: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.5$ 



Figura A.15: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.7$ 



Figura A.16: Suceptibilidade Magnética da solução sólida $\rm Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9~com~x=0.9$ 

### Magnetização



Figura A.17: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,1}{\rm Ga}_{0,9})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.18: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,2}{\rm Ga}_{0,8})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.19: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,3}{\rm Ga}_{0,8})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.20: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,5}{\rm Ga}_{0,5})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.21: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,3}{\rm Ga}_{0,7})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.22: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,8}{\rm Ga}_{0,2})_4{\rm O}_9$ 



Figura A.23: Magnetização versus campo aplicado  ${\rm Bi}_2({\rm Fe}_{0,9}{\rm Ga}_{0,1})_4{\rm O}_9$ 

### **Referências Bibliográficas**

- [1] S. K. H. Schneider, *Mullite*. Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.
- [2] K. L. D. Silva, V. Šepelák, A. P. Jr, F. J. Litterst, and K.-D. Becker, "Structural studies of Bi<sub>2</sub>(Fe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> solid solutions (0.1 ≤ x ≤ 1.0) prepared by a combined mechanochemical/thermal synthesis," Journal of Inorganic and General Chemistry, vol. 636, p. 1018–1025, 2010.
- K. L. D. Silva, V. Šepelák, A. Düvel, A. P. Jr., H. Hahn, F. J. Litterst,
  P. Heitjans, and K. D. B. J Solid State Chem., vol. 184, no. 1346, 2011.
- [4] T. Debnath and C. H. Rüscher, "Crystal structure of bismuth gallium aluminium oxide,  $Bi_2(Ga_xAl1 x)_4O_9$ , x = 0.4, 0.6, 0.8," Oldenbourg Wissenschaftsverlag, München, nov 2009.
- [5] K. da Silva, C. Machado, M. Fabián, M. Harnicarova, J. Valicek, H. Hahn, and V. Šepelák, "A local distortion of polyhedra in the novel chromium doped mullite-type bismuth ferrite Bi<sub>2</sub>Cr<sub>x</sub>Fe<sub>1-x</sub>O<sub>9</sub>," *Materials Letters*, vol. 161, pp. 488 – 490, 2015.
- [6] K. L. da Silva, Propriedades Estruturais e Magnéticas de Soluções Sólidas do Tipo Bi<sub>2</sub>(M<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>)<sub>4</sub>O<sub>9</sub> (M = Fe, Ga). Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil, 2011.
- S. Zha, J. Cheng, Y. Liu, X. Liu, and G. Meng, "Electrical properties of pure and sr - doped Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>O<sub>9</sub> ceramics," *Solid State Ionics*, vol. 156, p. 197 – 200, 2003.

- [8] D. M. GIAQUINTA, G. C. PAPAEFTHYMIOU, W. M. DAVIS, and H.-C. Z. LOYE, "Synthesis, structure, and magnetic properties of the layered bismuth transition metal oxide solid solution Bi<sub>2</sub>Fe<sub>4-x</sub>Ga<sub>x</sub>O<sub>9</sub>," *JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY*, vol. 99, pp. 120–133, 1992.
- [9] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, and H.-C. zur Loye J. Solid State Chem, vol. 114, no. 199, 1995.
- [10] P. F. S. Ohmann, L. Dörrer, G. Borchardt, T. Gesing, R. Fischer, C. Rüscher, J.-C. Buhl, K.-D. Becker, and H. Schneider, "Electrical conductivity of mullite-type Bi<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>)<sub>9</sub> ceramics in air," *Solid State Ionics*, vol. 211, pp. 46 – 50, 2012.
- [11] T. M. Gesing, R. X. Fischer, M. Burianek, M. Mühlberg, T. Debnath, C. H. Rüscher, J. Ottinger, J.-C. Buhl, and H. Schneider, "Synthesis and properties of mullite-type (Bi<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)<sub>2</sub>(M<sub>1-y</sub><sup>-1</sup>M<sub>y</sub><sup>2</sup>)<sub>4</sub>O<sub>9-x</sub> (m = Al, Ga, Fe)," *Solid State Ionics*, vol. 211, pp. 46 – 50, 2012.
- [12] K. J. D. MacKenzie, T. Dougherty, and J. Barrel Journal of the European Ceramic Society, vol. 28, no. 499, 2008.
- [13] D. Griffiths, *Eletrodinâmica*. Pearson Addison Wesley, 2011.
- [14] W. Callister, Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. Livros Técnicos e Científicos, 2002.
- [15] G. M. Santos, Estudo das Propriedades Estruturais, Ferroicas e Multiferroicas de Compostos Baseados no AlFeO<sub>3</sub>. PhD thesis, Universidade Estadual de Maringá, 2015.
- [16] A. Clearfield, J. H. Reibenspies, and N. Bhuvanesh, Principles and Applications of Powder Diffraction. Wiley-Blackwell, 2008.
- [17] W. I. L. A. B. RAGG, "The diffraction of x-rays by crystals," Nobel Lecture, sep 1922.

- [18] D. Halliday, R. Resnick, and J. Walker, *Fundamentos de Física Volume*4, vol. 4. LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A, 2009.
- [19] B. D. CULLITY, ELEMENTS OF X-RAY DIFFRACTION. ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, READING, MAS-SACHUSETTS INC, 1956.
- [20] D. Voll, A. Beran, and H. Schneider Phys. Chem. Minerals, vol. 33, pp. 623 – 628, 2006.
- [21] M. M. Murshed and T. M. Gesing, "Anisotropic thermal expansion and anharmonic phonon behavior of mullite-type Bi<sub>2</sub>Ga<sub>4</sub>O<sub>9</sub>," *Materi*als Research Bulletin, vol. 48, p. 3284–3291, 2013.
- [22] B. Fultz and E. Kaufmann, "Mössbauer Spectrometry", in Characterization of Materials. Editor (John Wiley, New York, 2011).
- [23] R. Mössbauer, "Recoilless nuclear resonance absorption of gamma radiation," Nobel Lecture, dec 1961.
- [24] P. Gütlich, E. Bill, and A. X. Trautwein, Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications. Springer Heidelberg Dordrecht London New York, 2011.
- [25] J. Rodriguez-Carvajal, "Fullprof, version 2.4.6, ill grenoble, grenoble, france," 1993.
- [26] V. Bokov, G. Novikov, V. Trukhtanov, and S. Yushchuk Soviet Physics-Solid State, vol. 11, no. 2324, 1970.
- [27] R. Arpe and H. Müller-Buschbaum J. Inorg. Nucl. Chem, vol. 39, no. 233, 1977.