



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Carla Fabiana Cerqueira Machado

Estudos Difratométricos do Polimorfismo
do Bi_2O_3 Dopado com Terras Raras

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá-PR

Julho/2013



***UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA***

Carla Fabiana Cerqueira Machado

*Tese apresentada à Universidade
Estadual de Maringá como
requisito para obtenção do título de
Doutora em Física.*

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá-PR

Julho/2013

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP)

(Biblioteca Central – UEM, Maringá – PR., Brasil)

Machado, Carla Fabiana Cerqueira

M149e Estudos difratométricos do polimorfismo do Bi_2O_3
dopado com terras raras / Carla Fabiana Cerqueira
Machado. -- Maringá, 2013.

177 f. : il. color.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá,
Programa de Pós-Graduação em Física, 2013.

1. Sillenita. 2. Refinamento Rietveld. 3.
Polimorfismo. 4. Terras raras I. Paesano Jr., Andrea,
orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa
de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22.ed.530.413

Agradecimentos

- ✓ Ao meu orientador professor Andrea Paesano Jr. pela valiosa orientação, pelo apoio, amizade e principalmente pela confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado;
- ✓ A minha família: meus pais (José e Diva) e minha irmã Kelly;
- ✓ A Klebson pelo amor, incentivo e companheirismo;
- ✓ A todos os companheiros do Grupo de Materiais Especiais, pela valiosa troca de experiências no laboratório;
- ✓ A amiga Rosi, pela valiosa amizade;
- ✓ Aos professores e funcionários do DFI, em especial à Akiko, que sempre foi muito prestativa em todas as situações;
- ✓ A todos que contribuíram de certa forma para a realização desse trabalho;
- ✓ E por fim, à Capes, pelo suporte financeiro.

Sumário

1.0	Introdução	1
2.0	Revisão Bibliográfica/Motivação	4
2.1	Óxido de Bismuto.....	4
2.1.1	As Fases “Estáveis” (α - Bi_2O_3 e δ - Bi_2O_3).....	5
2.1.2	As Fases Metaestáveis.....	9
(i)	β - Bi_2O_3 e γ - Bi_2O_3	9
(ii)	ε - Bi_2O_3 e ω - Bi_2O_3	12
2.2	Sillenitas.....	16
2.2.1	Estrutura Cristalina detalhada da sillenita.....	18
2.2.2	Modelos para a incorporação de cátions.....	30
(i)	Modelos para a incorporação de cátions no sítio B (tetraédrico).....	30
(ii)	Modelos para a incorporação de cátions no sítio A (octaédrico).....	36
2.3	Compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$	42
3.0	Descrição Experimental.....	55
3.1	Preparação das Amostras.....	55
3.2	Técnicas de caracterização.....	60
3.2.1	Difração de raios X.....	60
3.2.2	Microscopia eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS).....	62
3.2.3	Espectroscopia Mössbauer (EM).....	62
3.2.4	Análise Térmica Diferencial (DTA) /Termogravimetria (TG).....	64
4.0	Resultados e Discussões.....	65
4.1	O Bi_2O_3 Precursor.....	65
4.2	Sistema polimorfo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ (Bi-TR).....	76
4.2.1	Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$	76
4.2.2	Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$	85
4.2.3	Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$	95
4.2.4	Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$	104
4.2.5	Estruturas Cristalinas do sistema polimorfo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ (β , δ e Rh)– representação gráfica.....	113
4.2.6	Análise Difratométrica.....	117
4.3	Sillenitas.....	120
4.3.1	Sistema $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\delta}$	120
4.3.2	Sistema $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$	124
4.3.3	Sistema $(\text{Bi}_{11,4}\text{Yb}_{0,6})\text{MO}_{20\pm\delta}$	127
4.3.4	Sistema $(\text{Bi}_{11,4}\text{TR}_{0,6})\text{TiO}_{20}$	129
5.0	Conclusões	139
6.0	Perspectivas de continuidade do trabalho.....	141

APÊNDICE A	Difratogramas Refinados.....	142
APÊNDICE B	Medidas de Espectroscopia por Dispersão em Energia (EDS) para as sillenitas.....	147
APÊNDICE C	Coordenação e raios iônicos dos elementos usados nesse trabalho.....	149
APÊNDICE D	Espectros Mössbauer.....	150
APÊNDICE E	Medidas de Microscopia eletrônica de Varredura (MEV).....	162
7.0	Referências.....	172

ABSTRACT

In the present investigation compounds based on Bi_2O_3 , those of nominal composition $\text{Bi}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{1.5}$ (with TR = Yb, Gd, Eu and Nd) and, also, the $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ cubic sillenites (with M= Al, Si, Ti, Ga and Fe), were synthesized by high-energy milling, followed by thermal annealing and quenching to room temperature. The compounds prepared were structurally characterized by X-ray diffractometry, refining the diffractograms by the Rietveld method. The aim was to investigate the structural behavior of these systems, varying the doping rare earth and its concentration in the $0.05 \leq x \leq 0.75$ range, besides the nature of M in the case of sillenites. It was verified for the $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1.5}$ system that a single tetragonal phase was stabilized for the $x = 0.5$ concentration, but others, cubic and rhombohedral phases, are formed when the concentration increases until reach a solubility limit, beyond which the precursor oxide RE_2O_3 remains un-reacted. Regarding the sillenites, in general this system also presented the formation of secondary phases as the rare earth doping level increased. For M = Ti, a higher tendency to maintain the cubic sillenite as a single phase was verified, which was attributed to the substitution of bismuth by the rare earth, in the crystal lattice. For both systems studied, the results obtained are discussed in terms of the ionic radii of the rare earth cations and of the types of lattice sites occupied by the bismuth cation.

Keywords: Sillenite, Rietveld Refinement, Bismuth Oxide, polymorphism, Mössbauer.

RESUMO

Na presente investigação foram sintetizadas, por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico e resfriamento à temperatura ambiente, compostos à base de Bi_2O_3 , com composição nominal do tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ onde $\text{TR} = \text{Yb, Gd, Eu e Nd}$ e, também, as sillenitas cúbicas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$, sendo $\text{M} = \text{Al, Si, Ti, Ga e Fe}$. Os compostos preparados foram caracterizados estruturalmente por difratometria de raios X, refinando os difratogramas pelo método de Rietveld. O objetivo foi o de investigar o comportamento estrutural desses sistemas, tendo como variáveis o terra rara incorporado e a concentração do mesmo, no intervalo $0,05 \leq x \leq 0,75$, além da natureza de M, para o caso das sillenitas. Verificou-se que para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ uma fase tetragonal única é estabilizada para concentrações de $x=0,05$, mas outras fases, cúbica e romboédrica, formam-se quando a concentração x aumenta, até que um limite de solubilidade seja atingido, quando parte do óxido precursor TR_2O_3 resta não-reagido. O sistema sillenita, em geral, também apresentou a formação de fases secundárias à medida que o nível de dopagem com terra rara foi aumentando. Para $\text{M} = \text{Ti}$, verificou-se uma tendência maior de manter a sillenita cúbica como fase única, o que foi atribuído à substituição na rede cristalina, do bismuto pelo terra rara. Para ambos os sistemas estudados, os resultados obtidos são discutidos com base nos raios iônicos dos terras raras e nos tipos de sítios da rede ocupados pelo cátion de bismuto.

Palavras-chaves: Sillenita, Refinamento Rietveld, Óxido de Bismuto, Polimorfismo, Mössbauer.

1.0 Introdução

O sesquióxido de bismuto, seja ele puro (Bi_2O_3) ou dopado ($\text{Bi}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_3$), é um sistema de grande diversidade estrutural, que está no foco de interesse de pesquisadores da área de materiais por apresentar modificações polimórficas e, principalmente, pelas propriedades físicas (elétricas, óticas, etc.) daí derivadas [1,2]. Esses óxidos à base de bismuto – que apresentam até seis estruturas cristalográficas relacionadas – têm relevância significativa para a tecnologia moderna do estado sólido, devido às suas propriedades de aplicação: eles são amplamente usados em dispositivos optoeletrônicos, revestimentos ópticos e fabricação de cerâmicas de vidro transparente, entre outros. Esse interesse, isto é, no uso em tecnologia de vidros e na indústria eletrônica [3,4], explica o grande empenho na investigação do polimorfismo do Bi_2O_3 nos últimos anos [5]. Mais recentemente, um crescente número de investigações sobre sistemas ferroelétricos, como o BiFeO_3 e suas variantes, têm posto naturalmente este óxido precursor em evidência [6-8]. É relevante citar, ainda, que na área de células combustíveis e sensores de gás, os sistemas óxidos de bismuto-terras raras são de enorme potencial para aplicação industrial, por causa da elevada condutividade iônica.

Por todos estes motivos, é de extrema importância estudar-se o Bi_2O_3 para se compreender o comportamento do mesmo, quando átomos dopantes são incorporados na sua rede, descrevendo o efeito, seja da natureza ou da concentração dos dopantes, especialmente na estabilização das diferentes fases ou das estruturas cristalinas. Em particular, objetiva-se aqui determinar a ocorrência de modificações cristalográficas (i.e., transições estruturais), de acordo com a concentração de cátions terras raras (TR), apresentando tendências gerais de comportamento, baseados em uma sistematização de resultados.

Para consecução parcial destes objetivos, optou-se por estudar dois sistemas principais: (i) $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ e (ii) $\text{Bi}_{12-x}\text{TR}_x\text{MO}_{20\pm\Delta}$. O primeiro constitui o sistema pseudobinário fundamental e o segundo – pseudoternário – representa a subfamília das sillenitas, compostos que existem na forma mineral. Como veremos adiante, apesar do grande número de trabalhos reportados na literatura sobre o tema, não há ainda, o estabelecimento de modelos simples que descrevam a formação das fases, quando se varia o TR ou sua concentração relativa (x) e, mesmo, quando simultaneamente se muda o cátion M na fórmula das sillenitas.

Neste sentido, amostras do tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ e $\text{Bi}_{12-x}\text{TR}_x\text{MO}_{20\pm\Delta}$ foram preparadas para um conjunto de quatro TR's e cinco M's, extensivamente caracterizadas por difração de raios X e, mais restritamente, por análise térmica diferencial (ATD), temogravimetria (TG), por espectroscopia Mössbauer e pela microscopia eletrônica de varredura (MEV), aí incluindo a espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Alguns testes preliminares e exploratórios foram igualmente conduzidos com o $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CR}$, objetivando aferir propriedades, em princípio já conhecidas, quanto ao comportamento estrutural do óxido de bismuto, submetido a processamentos mecânicos (moagem) e térmicos.

Pelo foco deste trabalho estar direcionado para uma análise estrutural, os difratogramas de raios X foram examinados empregando-se o método de refinamento Rietveld, que consiste em ajustar uma curva teórica ao difratograma experimental, buscando dados numéricos refinados da estrutura cristalina como parâmetros de rede, frações de fase e posições atômicas.

Além dos atuais aspectos introdutórios (Capítulo 1- Introdução), o presente trabalho foi estruturado em mais cinco capítulos:

- Capítulo 2- Revisão Bibliográfica, onde é apresentada uma ampla análise de publicações sobre os compostos Bi_2O_3 e suas derivações, com o intuito de compreender e discutir os resultados aqui obtidos;

- Capítulo 3- Descrição Experimental, onde foram listadas as amostras preparadas e os métodos de síntese das mesmas, incluindo as técnicas de caracterização, bem como equipamentos utilizados;

- Capítulo 4- Resultados e Discussão, no qual são apresentados os principais resultados do trabalho e as respectivas discussões;

- Capítulo 5- Conclusões, onde as conclusões do presente trabalho são destacadas, em dois grupos, seguindo a linha de apresentação de resultados do capítulo 4;

- Capítulo 6- Perspectivas, onde são levantadas algumas idéias para a continuidade no estudo desses sistemas e no prosseguimento dessa pesquisa.

Ainda foram apostos no fim do documento cinco apêndices (A, B, C, D e E), onde podem ser encontradas informações de interesse para o presente trabalho, mas cujo conteúdo não é indispensável para a compreensão do texto principal desta tese. Medidas de espectroscopia Mössbauer feitas em diferentes compostos contendo Gd, Eu e Fe, foram incluídas no apêndice D. As medidas de Mössbauer em Fe representaram um importante papel para a compreensão dos sistemas envolvidos nessa tese.

2.0. Revisão Bibliográfica

2.1. Óxido de Bismuto

Os primeiros estudos relacionados ao polimorfismo do Bi_2O_3 foram realizados entre 1838 a 1902 [9-12]. Isso se deu pela observação visual, durante o aquecimento de uma amostra, em que foi possível constatar a existência de uma transição entre duas fases (entre 684°C e 704°C), a partir da evolução morfológica e da cor dessa amostra [13]. Em 1937, o químico sueco L. G. Sillén, que teve importante contribuição nesse estudo, identificou quatro polimorfos do Bi_2O_3 [1,14]. Mais recentemente foram identificados, especificamente, seis polimorfos designados como α , β , γ , δ , ϵ e ω , todos apresentando diferentes estruturas cristalinas e propriedades físicas, sendo que a existência desse último ainda é discutida [13].

O Bi_2O_3 puro, encontrado em temperatura e pressão ambientes, estabiliza-se na chamada fase α , enquanto que a fase designada por δ aparece apenas em alta temperatura (em torno de 750°C). Ambas as fases são termodinamicamente estáveis em suas respectivas faixas de temperatura, enquanto que as outras estruturas são metaestáveis. Na síntese das fases metaestáveis do Bi_2O_3 , parâmetros como razões estequiométricas, tempo e temperatura de tratamento térmico, taxa de resfriamento e condições de moagem (quando utilizada), entre outros, são determinantes. Estes fatores afetam diretamente as características da célula unitária e determinam a capacidade de “capturar” as fases metaestáveis. Aliás, isso configura a maioria dos trabalhos encontrados na literatura, reportados mais recentemente sobre o tema [15,16,3,5,17].

Das seis estruturas cristalinas do Bi_2O_3 citadas acima, as fases monoclinica ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$), tetragonal ($\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), cúbicas, ccc ($\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$) e cfc ($\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$), são as mais estudadas [18].

2.1.1 As Fases Estáveis ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$)

Todas as pesquisas realizadas até então sobre o sistema Bi_2O_3 , concordam que a fase α , com estrutura monoclinica em temperatura ambiente, é a mais estável. Ela ocorre na natureza como o mineral denominado bismita [19,20]. A estrutura α pode ser descrita como uma sucessão de camadas alternadas de átomos de bismuto, paralelamente ao plano (100) da célula (Figura 2.1a) [17,21]. Os parâmetros de rede para essa estrutura são apresentados na Tabela 2.1, onde os dados são provenientes das análises de difração de nêutrons e de raios X [17,21].

Tabela 2.1. Parâmetros de rede da estrutura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Composto /Ficha	$\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ / ICSD - 2374		
Estrutura	Monoclinica		
Parâmetros de Rede	$a = 5.84605(4) \text{ \AA}$	$b = 8.16339(6) \text{ \AA}$	$c = 7.50788(6) \text{ \AA}$
	$\beta = 112.9883(8)^\circ$		
Grupo Espacial	P21/c (14)		
Fórmulas Unitárias por Células	Z = 4		

Um arranjo especial, que compõe a estrutura monoclinica e todas as outras do Bi_2O_3 , está ligado à densidade eletrônica em torno do bismuto. Trata-se de um par de elétrons, os $6s^2$ do Bi^{3+} , isolado e estereoquimicamente ativo (designado neste trabalho por E), mostrado na Figura 2.1b [21].

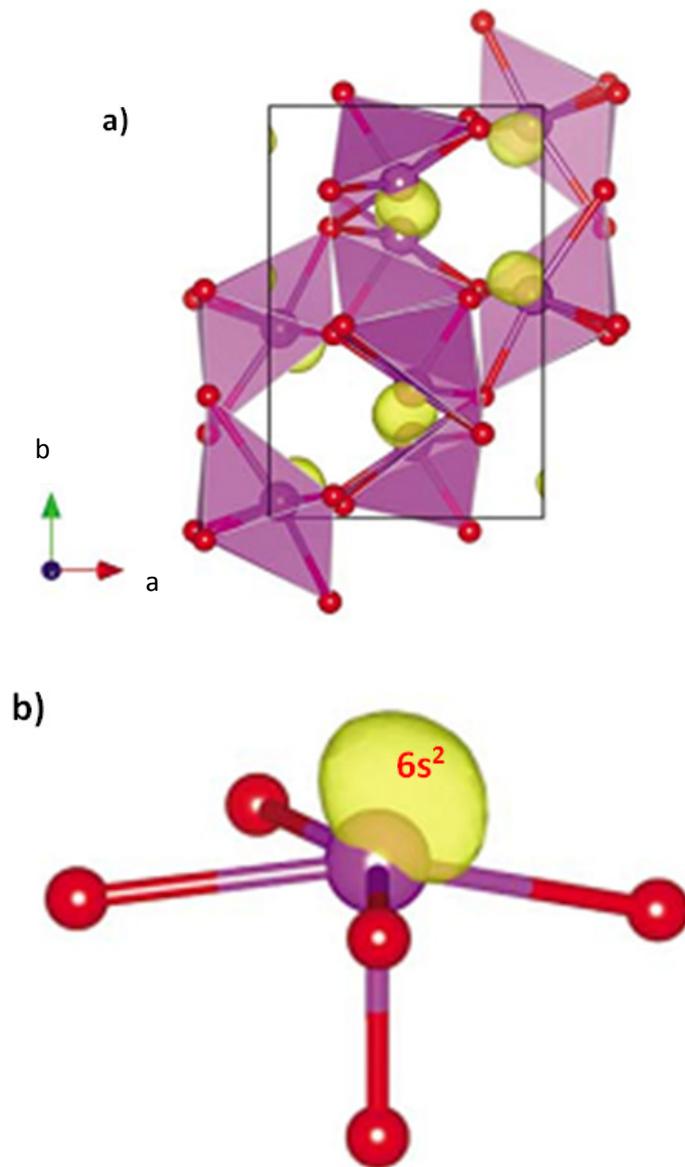


Figura 2.1. (a) Estrutura cristalina do α - Bi_2O_3 , onde os cátions (esferas amarelas) ocupam as posições gerais $4e$, de acordo com a notação de Wyckoff. (b) par de elétrons, $6s^2$ do Bi^{3+} , (E) [22].

Quando a estrutura do tipo α é aquecida até a temperatura de $730\text{ }^\circ\text{C}$ ocorre uma transformação estrutural para a fase cúbica δ - Bi_2O_3 , que permanece estável até 824°C , temperatura de fusão do óxido de bismuto [15]. Dados de difração de raios X mostraram que essa fase cristaliza em uma estrutura cúbica de face centrada (do tipo CaF_2 -fluorita) [24,17,25,26], com parâmetro de rede [27]:

Tabela 2.2. Parâmetros de rede da estrutura δ -Bi₂O₃.

Composto /Ficha	δ -Bi ₂ O ₃ / ICSD - 98144
Estrutura	Cúbica (fcc)
Parâmetros de rede	$a = 5,6549(9) \text{ \AA}$
Grupo Espacial	F m -3 m (225)
Fórmulas Unitárias por Células	$Z = 2$

Na estrutura δ , o átomo de bismuto ocupa o sítio $4a$, enquanto que todos os íons de oxigênio ocupam, apenas parcialmente, os sítios $8c$ e $32f$ (Figura 2.2). Conseqüentemente, os oxigênios podem se mover de sítio para sítio, o que explica o caráter altamente condutivo do δ -Bi₂O₃.

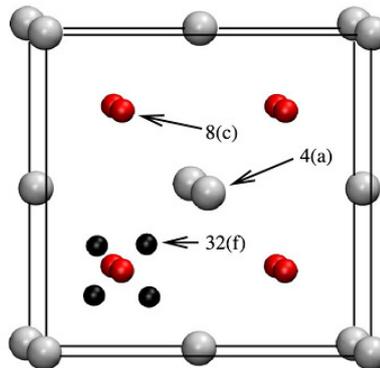


Figura 2.2. Posições dos bismutos e oxigênios na estrutura δ -Bi₂O₃. Os átomos de bismutos são representados pelas esferas cinzas. As pequenas esferas vermelhas e pretas representam os oxigênios nos dois tipos de sítios [22].

Yashima e Ishimura [27] estudaram extensivamente a fase δ , por refinamento Rietveld de dados de difração de nêutrons (obtidos a 778°C), usando três modelos estruturais (Figura 2.3a - c): Os modelos de Gattow [28], Harwig [29] e Battle [30]. O modelo de Gattow considera as distribuições médias dos átomos de oxigênio apenas no sítio $8c$ da estrutura $Fm-3m$ (Fig. 2.3a). O modelo de Harwig considera as distribuições médias dos

átomos de oxigênio no sítio $32f$ da estrutura $Fm-3m$ (Fig. 2.3b). E, finalmente, o modelo de Battle, que supõe os átomos de oxigênios distribuídos nos sítios $8c$ e $32f$ (Fig. 2.3c).

Dos três modelos citados, o modelo de Battle destacou-se por apresentar o melhor ajuste dos dados de difração de nêutrons, em um parâmetro designado de erro esperado ($R_{wp} = 3,77\%$), enquanto os outros dois modelos propostos obtiveram-se: por Gattow ($R_{wp} = 4,75\%$ - ICSD-27458) e Harwig ($R_{wp} = 3,81\%$ - ICSD-2375) [30]. Por isso, o modelo escolhido pelos autores como o mais consistente para refinar a estrutura δ foi o de Battle (ICSD-38436). Como tal, foram refinadas as posições dos átomos de Bi ($4a$) e dos átomos de oxigênio ($8c$), considerando os parâmetros térmicos de deslocamentos atômicos como isotrópicos [30]. Por outro lado, as posições dos átomos de oxigênio ($32f$) foram refinadas considerando os parâmetros térmicos de deslocamentos como anisotrópicos.

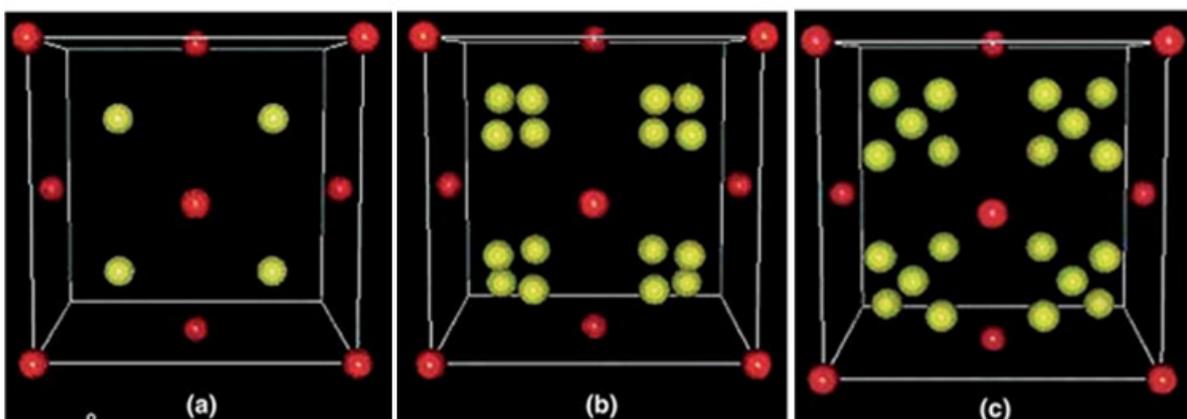


Figura 2.3. Modelos estruturais para $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$. (a) Modelo de Gattow; (b) Modelo de Harwig e (c) Modelo de Battle. Esferas vermelhas correspondem aos átomos de Bi e as amarelas aos átomos de O [27].

O caráter altamente condutivo da fase δ levou Hu Han-Xiang *et al.* [25] a reportarem que a sua magnitude é duas vezes maior que a do sistema de eletrólitos de zircônia, amplamente utilizados até 2006. Da mesma forma, S. Boyapati *et al.* [26] concluíram que, de todas as fases do Bi_2O_3 , essa é a que apresenta maior condutividade iônica, devido aos defeitos intrínsecos da estrutura fluorita [26]. Isso é de grande interesse, por encontrar

ampla aplicação industrial na área de células combustíveis e sensores de gás. Porém, há ainda a se considerar a limitação da temperatura de estabilidade da fase [22].

Saliente-se também que a fase pura $\delta - Bi_2O_3$ não pode ser estabilizada a temperatura ambiente por mero resfriamento. Entretanto, se dopada com alguns elementos terras raras, a estrutura do tipo fluorita pode ser metaestabilizada [26].

2.1.2 As Fases Metaestáveis

(i) $\beta - Bi_2O_3$ e $\gamma - Bi_2O_3$

Independentemente do tratamento térmico (aí incluindo, ou não, a possibilidade de fusão do material), o resfriamento da fase $\delta - Bi_2O_3$ não permite obter diretamente a fase α , pois ela (isto é, a fase δ) persiste até cerca de 80-90 graus abaixo de 730°C (sua temperatura de formação). Em medidas de ATD feitas por Harwig e Gerards [24] ficou constatada a ocorrência de duas transições, com uma pequena diferença de temperatura (cerca de 10°C). Observou-se uma fase próxima a 650°C ($\beta - Bi_2O_3$) e outra fase em torno de 640°C ($\gamma - Bi_2O_3$), dependendo do tratamento térmico (isto é, da taxa de resfriamento) [5,31,24,17]. O subsequente resfriamento de β (próximo de 300°C) pode levar a uma transformação para α (Figura 2.5), enquanto que γ se transforma em α (próximo de 500°C) ou pode persistir até a temperatura ambiente, quando o resfriamento é muito lento [17].

Sillén e Kemi [1] foram os primeiros a demonstrar a existência da variedade polimórfica β , obtida a partir do super resfriamento [32] da fase δ . Os parâmetros de rede obtidos a partir da difração de raios X em alta temperatura são:

Tabela 2.3. Parâmetros de rede da estrutura β - Bi_2O_3 .

Composto /Ficha	β - Bi_2O_3 / ICSD - 41764		
Estrutura	Tetragonal		
Parâmetros de rede	a = 7,738(3) Å	b= 7,738(3) Å	c = 5,731(8) Å
Grupo Espacial	P421c (114)		
Fórmulas Unitárias por Células	Z = 4		

Para esta fase, estudos feitos por Drache *et al.* [17] mostraram que os átomos de bismuto estão situados na posição $8e$ e os de oxigênio nas posições $8e$ e $4d$.

A Figura 2.4 mostra os arranjos atômicos das principais fases polimórficas do Bi_2O_3 .

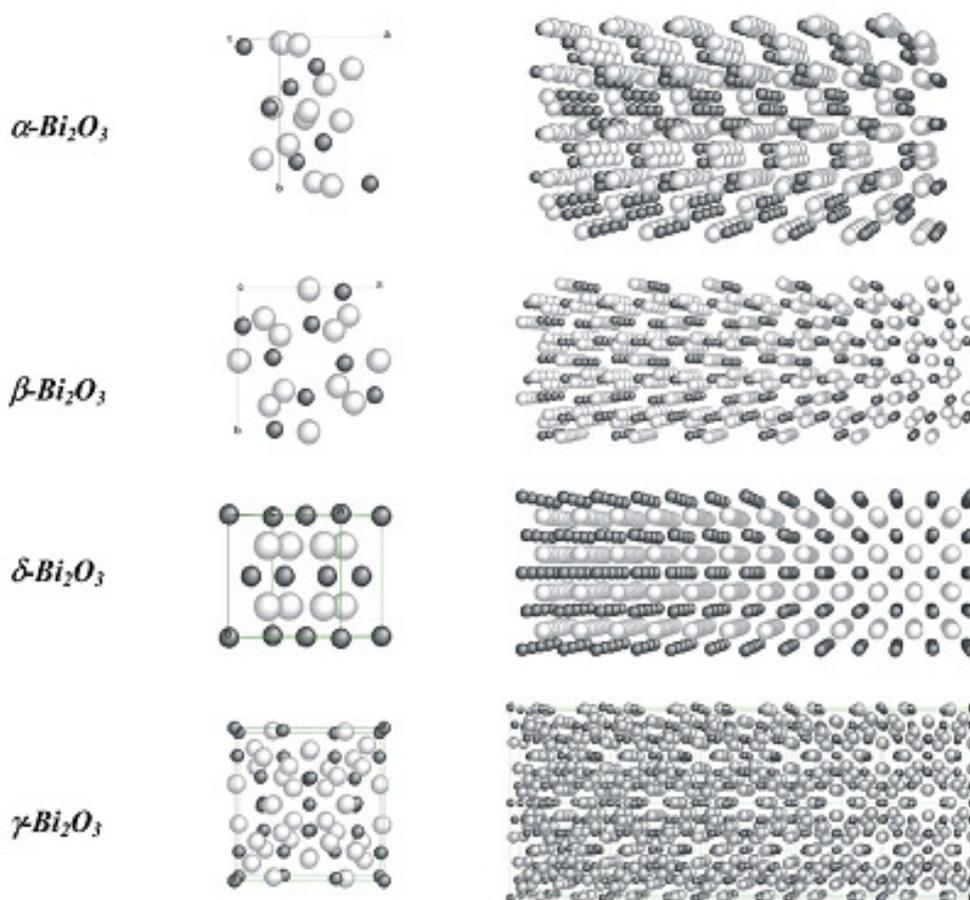


Figura 2.4. Células unitárias e estruturas cristalinas dos diferentes sesquióxidos de bismuto [15].

A fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, por outro lado, tem estrutura cúbica de corpo centrado (Fig. 2.4) e, segundo Radaev e Simonov [33], o parâmetro de rede (obtido por difração de nêutrons) é:

Tabela 2.4. Parâmetros de rede da estrutura $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

Composto /Ficha	$\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ / ICSD - 71917
Estrutura	Cúbica (ccc)
Parâmetros de rede	$a = 10.268(1) \text{ \AA}$
Grupo Espacial	I 2 3 (197)
Fórmulas Unitárias por Células	$Z = 2$

Mesmo aparecendo como uma fase metaestável, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ é tratada, em alguns estudos, como estável em temperatura ambiente. Essa ainda é uma questão muito discutida e de grande controvérsia. A maioria dos trabalhos defende a idéia de que, apenas, quando existem substitucionais a estrutura γ pode ocorrer em temperatura ambiente [29]. Para Chehab *et al.* [16], por exemplo, a fase γ pura é sempre metaestável e pode ser estabilizada à temperatura ambiente pela presença de aditivos, tais como Si, Ge, Ti, Ga, etc. Já Simon e Udvar [34], afirmaram que essa fase nunca é encontrada na forma pura.

De forma geral, Levin e Roth [32], que estudaram o polimorfismo do sesquióxido de bismuto, detectaram a presença das fases metaestáveis (γ e β) à temperatura ambiente, após um super resfriamento. Em contrapartida, Cabot *et al.* [15] afirmaram que nenhuma fase conhecida de Bi_2O_3 puro (isto é, γ , β e δ) foi detectada depois de resfriar-se o óxido até a temperatura ambiente. Além disto, a maioria das tentativas de determinar as relações de estabilidade para as diferentes estruturas (i.e, as estruturas metaestáveis do óxido de bismuto) foi dominada pelo preferencial aparecimento da fase cúbica de corpo centrado, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$. A fase é estabilizada na temperatura ambiente mais facilmente do que outras, pela presença ou adição de pequenas quantidades (< 4%) de outros cátions, formando um

composto com fórmula geralmente designado por $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$, onde M é um metal [15]. As células unitárias desses compostos sintéticos (i.e., os $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$, conhecidos como “sillenitas”) e os respectivos padrões de difração de raios X são muito similares ao da fase pura metaestável $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [35]. Esse nome foi dado em homenagem a Sillén que, como foi citado, é um dos pioneiros no estudo dos polimorfos do Bi_2O_3 [1]. Também é denominado sillenita o mineral cristalizado com a estrutura $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, o qual sempre apresenta outras espécies elementares (i.e. cátions metálicos) na composição química [35].

(ii) $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\omega\text{-Bi}_2\text{O}_3$

Mais recentemente, duas novas formas estruturais de Bi_2O_3 , obtidas a partir de condições muito específicas de síntese, foram reportadas como fases metaestáveis. Monocristais de $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foram preparados pelo tratamento hidrotérmico a 240°C de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, MnO_2 , $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, com diferentes proporções, em solução altamente concentrada de KOH [36]. A fase $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foi obtida com sucesso quando a proporção de $\text{Bi}/\text{Mn}/\text{P}$ varia entre 1:3 - 6:1 [36]. Sob aquecimento progressivo, $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ transforma-se na variedade monoclinica α , em aproximadamente 400°C que, posteriormente, segue o seu comportamento normal de transformação, como indicado na Figura 2.5 [17,36].

A estrutura cristalina do $\varepsilon\text{-Bi}_2\text{O}_3$ foi caracterizada como ortorrômbica e os parâmetros de rede são apresentados abaixo:

Tabela 2.5. Parâmetros de rede da estrutura ϵ -Bi₂O₃.

Composto /Ficha	ϵ -Bi ₂ O ₃ / ICSD - 172529		
Estrutura	Ortorrômbica		
Parâmetros de rede	a = 4,9555(1) Å	b = 5,5854(2) Å	c = 12,7299 (3) Å
Grupo Espacial	P b n b (56)		
Fórmulas Unitárias por Células	Z = 4		

Três sítios compõem a célula unitária: Bi no sítio $8e$, O₍₁₎ e O₍₂₎ nos sítios $8e$ e $4c$, respectivamente [36].

Por outro lado, a fase ω -Bi₂O₃ foi encontrada sob a forma de filmes finos, preparados em 800 °C em substrato de BeO [10,11,17,]. Por ser recente, apenas a difração de raios X foi utilizada para identificar a estrutura triclinica desse composto, revelando como parâmetros cristalográficos.

Tabela 2.6. Parâmetros de rede da estrutura ω -Bi₂O₃.

Composto /Ficha	ω -Bi ₂ O ₃ / ICSD - 2374		
Estrutura	Triclinica		
Parâmetros de rede	a = 7,2688(14) Å	b = 8,6390 (6) Å	c = 11, 9698(8) Å
	α = 87,713 (6) Å	β = 92,227 (6) Å	γ = 86,653 (4) Å
Grupo Espacial	P1		
Fórmulas Unitárias por Célula	Z = 9		

Essa fase resulta da transformação da fase α , também sob condições específicas de síntese (ver a Figura 2.5, adiante). A transição de ω para δ foi indicada acontecer em 900°C, porém nenhuma informação sobre o ponto de fusão foi reportada [17,36,11].

O esquema da Figura 2.5 resume as temperaturas de formação das diversas fases polimórficas do óxido de bismuto. A fase monoclínica α - Bi_2O_3 representa a configuração mais estável, termodinamicamente falando, do óxido de bismuto em temperatura ambiente. Sob aquecimento, α é transformada em δ , a 730°C . Continuando o aquecimento, o ponto de fusão é alcançado em 824°C . Resfriando Bi_2O_3 fundido, δ se forma novamente, mas a volta à fase α é, via de regra, precedida por duas fases (intermediárias) cuja ocorrência excludente depende das condições de resfriamento. Ou surge a fase β , formada a 650°C , ou a fase γ , formada a 640°C . As fases intermediárias β e γ transitam para a fase α em torno de 330°C e 639°C , respectivamente [29,11]. Mas a temperatura depende fortemente das impurezas metálicas catiônicas, como já foi citado anteriormente [37]. No caso da fase γ - Bi_2O_3 , o tamanho de partícula ou tensão na rede, também pode favorecer a preservação da fase até a temperatura ambiente [15].

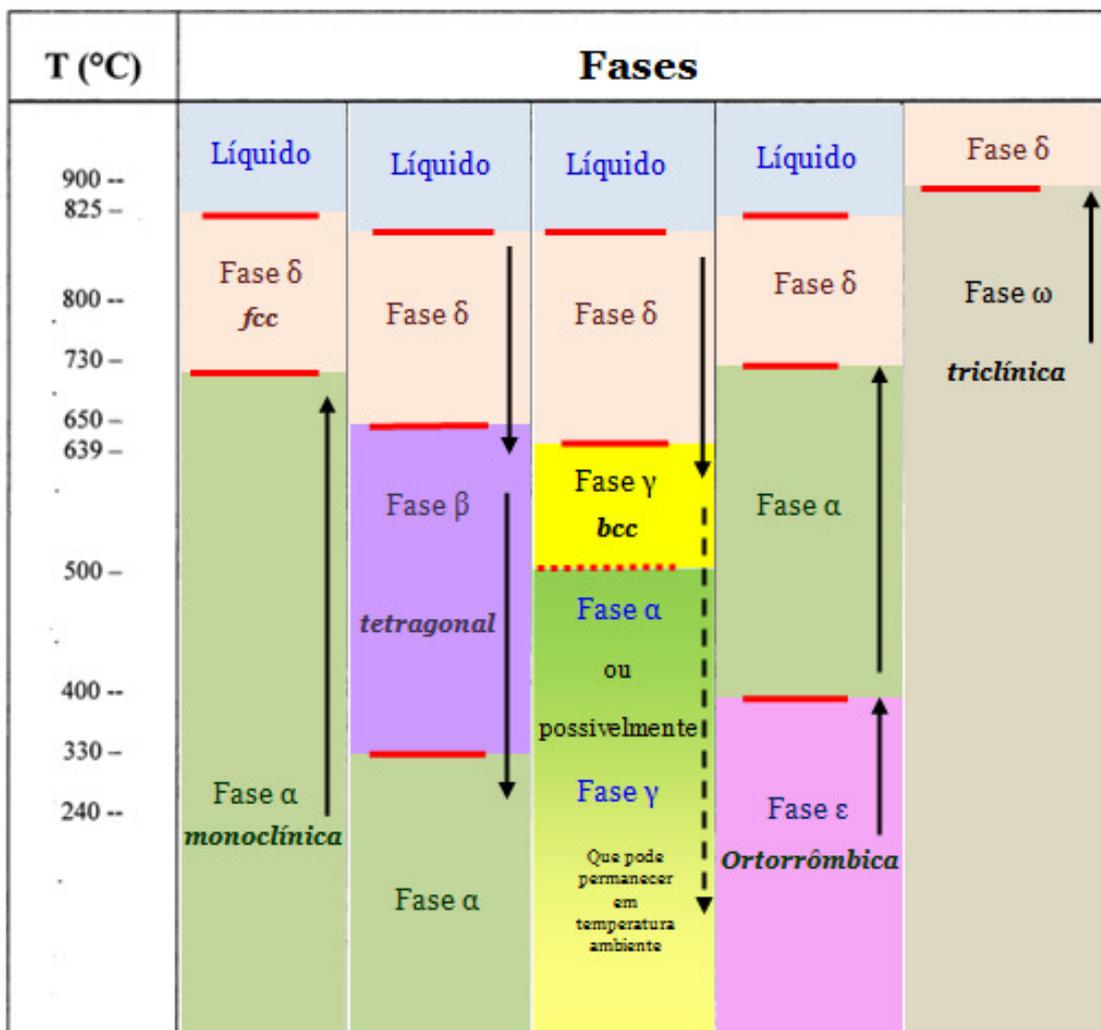


Figura 2.5. Mapa das regiões de temperatura de estabilização e formação para o polimorfo Bi_2O_3 [17].

Uma visão geral das possíveis fases do Bi_2O_3 , que podem ser estabilizadas quando adicionadas de “impurezas”, indicando as estruturas dos polimorfos do óxido de bismuto é apresentada na Figura 2.6. Observa-se que as soluções sólidas com estrutura $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$ não são mostradas para nenhum sistema, pois a incorporação de dopante nessa fase desestabiliza a estrutura cristalina. Íons terras raras tendem a estabilizar o óxido de bismuto nas estruturas romboédricas (aqui designada por R) e cúbica (δ), sendo o sistema $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ um exemplo. Esta forma de referir-se ao composto remete aos precursores que foram utilizados na preparação da sillenita. A fase β , que não é mostrada na Figura 2.6 para os lantanídeos, no entanto, ela aparece para uma pequena concentração [38]. Mais uma vez

fica evidente que o tipo de estrutura formada depende do dopante, principalmente do raio iônico e da concentração.

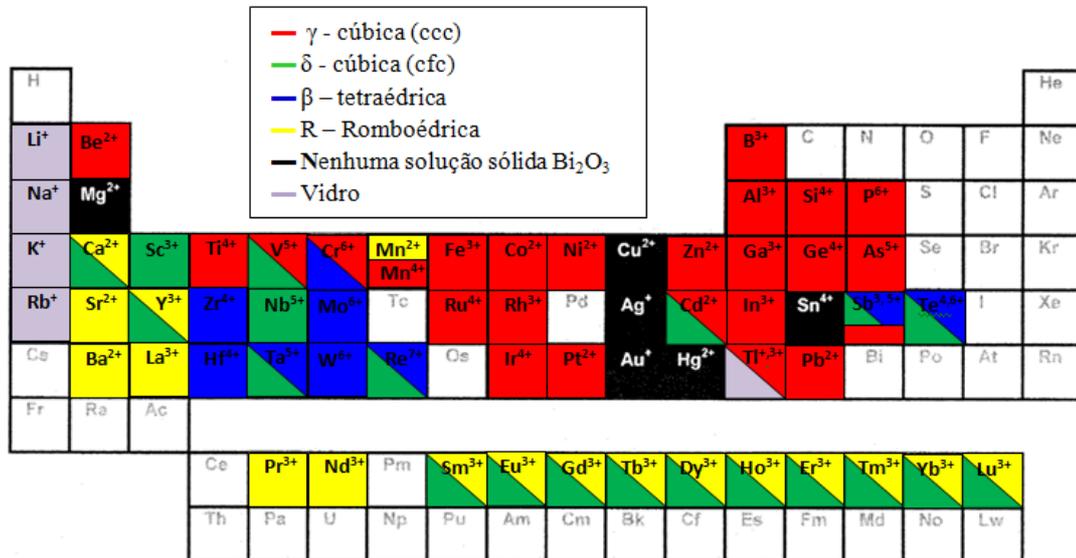


Figura 2.6. Fases ricas em Bi_2O_3 para sistemas binários, com as estruturas cristalinas dos polimorfos do óxido de bismuto [38].

A fase R (grupo espacial $R-3m$) não é uma estrutura pertencente aos polimorfos do Bi_2O_3 . Ela é formada quando Bi_2O_3 é dopado por cátions di- ou trivalentes, de grande raio iônico (isto é, Ca, Sr, Ba, La, Nd, etc) [39,40]. Isso se deve à presença de vacâncias de oxigênio [39]. A estrutura R aparece no sistema do tipo Bi_2O_3 -BaO (com 10-20 at.% Ba por Aurivillius [41], e com 20-25 mol% BaO, por Takahashi *et al.* [42]), bem como nos sistemas $\text{CaO-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{SrO-Bi}_2\text{O}_3$, $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

2.2. Sillenitas

As primeiras sillenitas minerais foram encontradas em 1943, no estado de Durango (no México), por um cientista chamado Frondel, que reconheceu esse material, apesar de

conter traços de Si, Al, Cu, Fe, Ca e de outros elementos, como análogo ao encontrado por Sillén (1938) na forma pura $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [43].

Como apontado anteriormente, as sillenitas são compostos com fórmula geral $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\Delta}$ [44, 45, 12], derivados da estabilização da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, quando cátions M são incorporados na estrutura [46]. Por outro lado, não existe fase com estrutura da sillenita para sistemas que não contenham bismuto [47]. A maioria dos estudos sobre estes compostos demonstra que é possível encontrar sillenitas contendo cátions divalentes, trivalentes e pentavalentes, isto é, com $\text{M} = \text{Rb}, \text{Mg}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{B}, \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}, \text{Tl}, \text{Si}, \text{Ge}, \text{Ti}, \text{Pb}, \text{P}, \text{V}, \text{As}, \text{Nb}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Ru}, \text{ou Ir}$. Nos seus trabalhos de síntese, Sillén já indicava que o teor e o grau de impureza atuam como um estabilizador da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ [43].

Somente em 1960 que surgiram os primeiros trabalhos sistemáticos realizados em compostos sintéticos. Técnicas como epitaxia, pulverização catódica (*sputtering*), síntese hidrotérmica, entre outras, foram usadas na preparação das sillenitas policristalinas [47]. A primeira sillenita $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ foi obtida em 1967, usando a técnica Czochralski [48]. No mesmo período, monocristais de $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ também foram produzidos. Até 2005, havia cerca de 60 sillenitas sintetizadas, com diferentes cátions M^{n+} ou diferentes combinações catiônicas $[\text{M}^{3+}\text{M}^{5+}]$, $[\text{M}^{2+}\text{M}^{5+}]$ e $[\text{M}^{2+}\text{M}^{6+}]$ [49, 50, 47]. Entre eles, destacam-se os monocristais $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO), $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ (BSO), $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (BTO), $\text{Bi}_{12}\text{MnO}_{20}$ (BMnO), $\text{Bi}_{24}\text{MPO}_{20}$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe}$), $\text{Bi}_{12}\text{VO}_{20\pm\delta}$ (BVO), $\text{Bi}_{12}\text{PO}_{20\pm\delta}$ (BPO), $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ (BFeO), $\text{Bi}_{25}\text{GaO}_{39}$ (BGaO), $\text{Bi}_{25}\text{TlO}_{39}$ (BTlO), $\text{Bi}_{24}\text{B}_2\text{O}_{39}$ (BBO), $\text{Bi}_{25}\text{AlO}_{39}$ (BAIO), $\text{Bi}_{38}\text{ZnO}_{58}$ (BZnO), $\text{Bi}_{38}\text{CoO}_{58}$ (BCoO), $\text{Bi}_{12}\text{CrO}_{20\pm\delta}$ (BCrO) [47].

É importante notar que as sillenitas exibem uma notável variedade de propriedades físicas e comportamentos, tais como, fotorrefratividade, piezoelectricidade, atividade ótica,

fotocondutividade, piezomodulus, etc. Por isso, elas são amplamente usadas nas áreas de holografia, piezotecnologia e eletrônica óptica-acústica [52]. As propriedades espectroscópicas e ópticas dos cristais de sillenitas são bem investigadas e resultados experimentais sobre essas aplicações foram resumidos em muitos trabalhos [52, 53, 54, 55]. Para a maioria das aplicações, as propriedades precípuas das sillenitas devem ser otimizadas ou ajustadas para um determinado valor. Esse ajuste, visando atender exigências específicas para cada uso, demanda uma compreensão detalhada da física e da química, do processamento (crescimento de cristal, deposição de filmes, sinterização, etc) desses materiais [51].

2.2.1. Estrutura Cristalina detalhada da sillenita

Pelos motivos acima apontados, a estrutura cristalina do $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ tem sido amplamente estudada, resultando em uma grande variedade de modelos cristalográficos, todos propostos com similar descrição no que toca as ligações da coordenação poliedral do Bi-O. Quando a fórmula estrutural da sillenita está completa, todas as subredes do oxigênio estão totalmente ocupadas, seja por íons de oxigênio ou pares de elétrons isolados dos íons Bi^{3+} , (i.e. os elétrons $6s^2$). Quando não há excesso ou falta de oxigênio, ela é dita estequiométrica, do contrário, são denominadas não-estequiométricas. E, ainda, quando a rede é deficiente de oxigênio é chamada de subestequiométrica e quando há excesso de oxigênio é chamada de superestequiométrica [51, 56].

A estrutura cristalina da sillenita foi discutida por muito tempo, e só recentemente um determinado modelo foi “mais consensualmente” aceito. Em princípio, a maioria dos modelos existentes está de acordo com a célula elementar constituída por duas unidades estruturais: (i) os tetraedros, em cujos centros (sítio de M ou sítio B ou, ainda, pela notação de Wyckoff, sítio $2a$) estão os bismutos, ou outros cátions rodeados por três (caso do Bi^{3+})

ou por quatro átomos de oxigênio equidistantes, os O(3), e (ii) os octaedros, nos quais os átomos de bismuto ocupam os centros (sítio A, ou de acordo a notação de Wyckoff, sítio 24f), ligados a cinco (caso do Bi^{3+}) ou a seis átomos de oxigênio localizados no sítio 8c [57, 58]. Essa descrição contempla duas fórmulas por célula unitária ($Z=2$) [41]. Alguns artigos sugerem, ainda, a possibilidade de os átomos de Bi^{5+} ocuparem o sítio B, além de considerar que o sítio A é coordenado por sete átomos de oxigênio [59, 45].

V. M. Shorikov *et al.* [50] destacaram que os principais substitucionais (M) da fase de equilíbrio $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ são aqueles com valências 4+. Dessa forma, os trabalhos pioneiros que datam da década de 60 foram nos sistemas $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{GeO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ [47].

Em 1967, Abrahams *et al.* [48] prepararam um monocristal $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (BGO) pela técnica Czochralski e analisaram a estrutura cristalina através da difração de raios X. A afirmação anterior de Sillén [1], de que esse composto pertence ao grupo espacial $I23$, foi confirmada.

A sillenita BGO é tida como a rede ideal [60] por apresentar razão atômica de 12(Bi): 1(M), isto é, não existem vacâncias catiônicas [58, 44, 16, 61]. O cátion Ge^{4+} é ideal para ocupar o sítio B do tetraedro MO_4 , devido ao raio iônico ($r_{\text{Ge}}=0,53\text{Å}$) e também à valência [62]. Se um átomo de germânio for substituído por um de titânio ($r_{\text{Ti}}=0,68\text{Å}$), por exemplo, originam-se tensões na estrutura, que são compensadas por defeitos no sítio B, gerando 10% de vacâncias [58, 63]. Por esse motivo, $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (Figura 2.7) é sempre usada como padrão de comparação na literatura [57].

A estrutura sillenita de germânio pode ser também visualizada na Figura 2.8, em que detalhes das ligações entre tetraedros e octaedros são apresentadas.

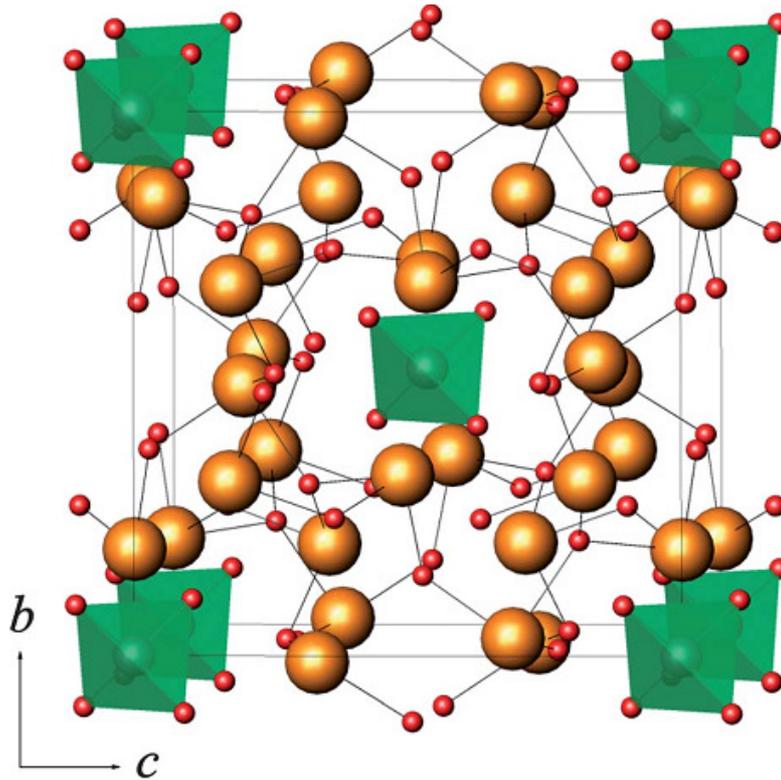


Figura 2.7. Representação esquemática da estrutura cristalina da sillenita $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ [57]. Esferas vermelhas são os átomos de oxigênio, as laranjas são os de Bi e o tetraedro em verde, envolve os átomos de Ge.

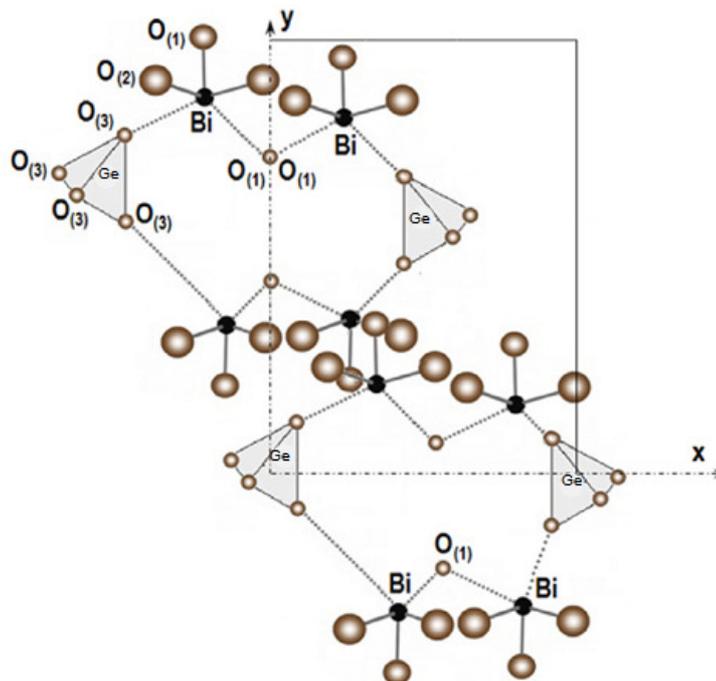


Figura 2.8. Estrutura poliédrica da sillenita de Ge [57].

As características específicas da fase $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, quando comparadas com as da estrutura sillenita ideal (BGO), estão relacionadas com as deficiências dos átomos de Bi no sítio B e aos átomos de oxigênio O(3) que formam o respectivo tetraedro, o que influencia diretamente a forma de todos os poliedros da estrutura.

A coordenação do átomo de bismuto ocupando o sítio A em uma estrutura sillenita ideal corresponde a uma pirâmide trigonal distorcida [33, 59, 48], na qual a base é formada pelos átomos O(1ⁱⁱ), O(1ⁱⁱⁱ), O(2) e O(3), enquanto que o átomo O(1ⁱ) ocupa um vértice axial. O par de elétrons $6s^2$ (E) forma um octaedro distorcido (Figura 2.9) [33].

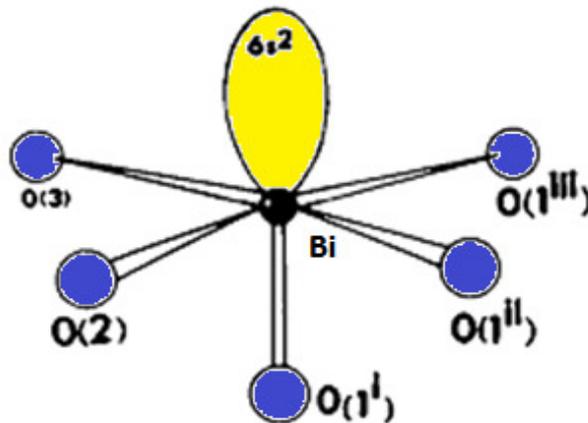


Figura 2.9. Coordenação dos átomos de Bi no sítio A da sillenita ideal [64].

O arranjo da Figura 2.9 é, de fato, um octaedro, no qual a sexta posição é ocupada por E, orientado na direção oposta à ligação Bi-O(1ⁱ), mais curta. Dois octaedros compartilhando uma borda O(1ⁱⁱ)-O(1ⁱⁱⁱ) formam dímeros (duas subunidades estruturalmente semelhantes, conectados por ligações que, por sua vez, geram a inteira estrutura da sillenita (Figura 2.10) [64].

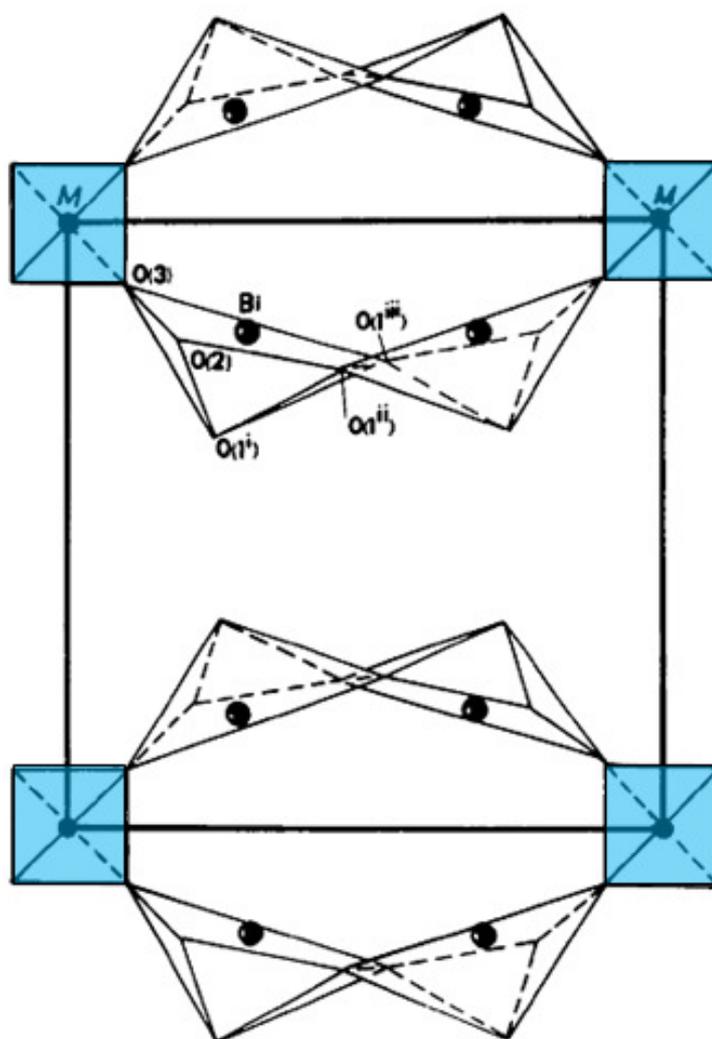


Figura 2.10. Um fragmento da estrutura sillenita. Duas unidades do dímero translacionalmente idênticas se conectam entre si e, também, com os tetraedros $[MO_4]$ [64].

As deficiências catiônicas ou aniônicas na estrutura $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ resultam na redistribuição das forças de valência, que ocorre devido aos deslocamentos conjuntos dos átomos de bismuto e oxigênio, particularmente no octaedro [33]. As principais mudanças no plano equatorial dos octaedros são acompanhadas por uma alteração na orientação do par de elétrons $6s^2$. A orientação de um E muda de modo a tornar o poliedro estável. As redistribuições mais notáveis dos comprimentos de ligação ocorrem nos octaedros da estrutura com uma vacância de oxigênio. Nesse caso, a geometria passa a ser mais a de uma bipirâmide trigonal distorcida, com um par de elétrons $6s^2$ no plano equatorial E-

O(1ⁱ)- O(1ⁱⁱ) e dos vértices axiais O(1ⁱⁱⁱ) e O(2) (Figura 2.11). Nesses octaedros, pode haver uma substancial redução dos comprimentos de ligação Bi-O(1ⁱⁱⁱ), tornando-se similar a outro ligação axial Bi-O(2), que é alongada, devido aos deslocamentos dos átomos de bismuto [33].

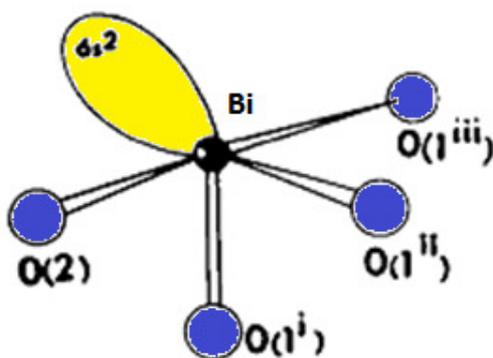


Figura 2.11. Coordenação dos átomos de (Bi, Fe) e (Bi, Zn) no poliedro da sillenita [64].

Radaev e Simonov (1992) [33] sugeriram um modelo atômico para a fase γ -Bi₂O₃. De acordo com esse modelo, as posições tetraédricas são 80% ocupadas por íons Bi³⁺ e 20% de vacâncias, sendo a estrutura definida como Bi₁₂Bi_{0,8}O₃. Os íons de Bi³⁺ estão coordenados com três íons de oxigênio e um *E* se estende na direção do quarto oxigênio vacante (grupo [Bi₂O₃]). As posições das vacâncias tetraédricas estão regularmente coordenadas com quatro íons de oxigênio (grupos [□O₄], onde □ representa a vacância) e estatisticamente distribuídas por toda a rede. O modelo assume que as vacâncias de oxigênio são devidas apenas à presença dos grupos [BiO₃], o que se reflete na fórmula “estrutural” Bi₁₂(Bi_{0,8}³⁺□_{0,2})O_{19,2}, que também pode ser escrita como Bi₁₂[BiO₃]_{0,8}[□O₄]_{0,2}O₁₆. Dessa forma, existem grupos [BiO₃] (*umbrella-like*) e vazios tetraédricos na estrutura ao invés de, apenas, tetraedros do tipo [BiO₄] [33].

A distância das ligações entre os oxigênios localizados nos sítios tetraédricos em função da composição M foi discutida por Valant e Suvorov [65]. Foi verificado que o

coeficiente de temperatura de frequência ressonante (τ_f) é fortemente depende dos cátions que constituem o sítio B da sillenita (Figura 2.12). Dois tipos diferentes de dependência podem ser distinguidos: para grandes íons no sítio B, τ_f aumenta com a diminuição do tamanho do raio iônico (Figura 2.12, linha a), enquanto que para pequenos íons no sítio B, τ_f é insensível ao tamanho do raio iônico (Figura 2.12, linha b). A sillenita do tipo $\text{Bi}_{12}\text{PbO}_{20}$ é a que apresenta a maior dependência [65].

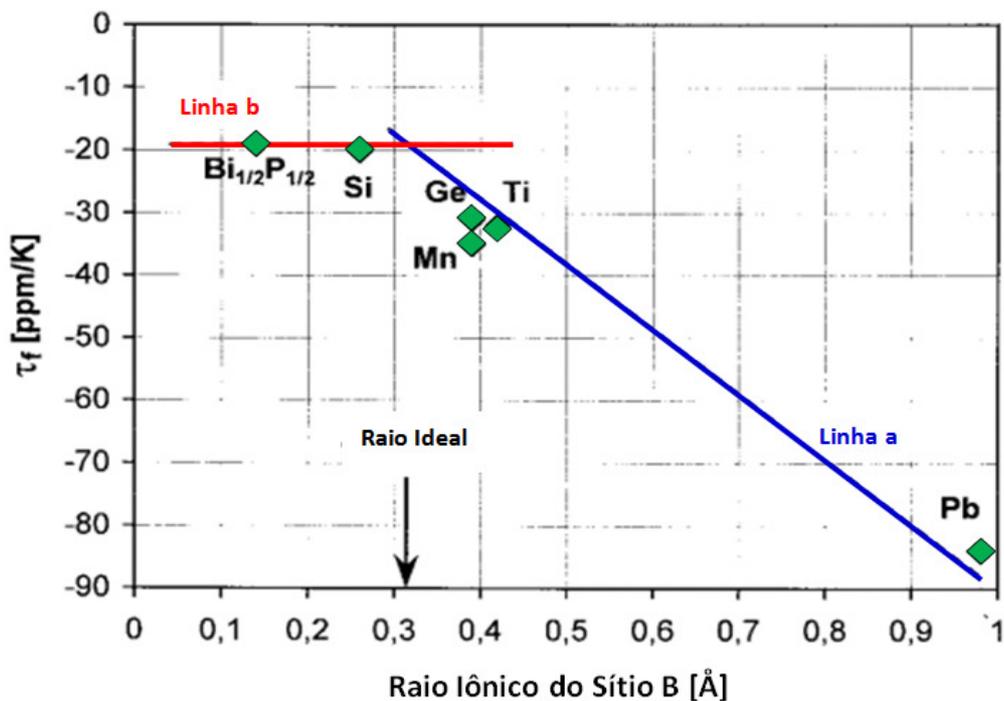


Figura 2.12. Coeficiente de temperatura de frequência ressonante como função do raio iônico dos compostos sillenitas estequiométricas [65].

O coeficiente de temperatura de frequência ressonante também influencia a subrede do oxigênio na estrutura, causando mudanças. O cátion M deve ter um tamanho ideal que favoreça a acomodação nos interstícios, permitindo a disposição de todos os átomos que formam o tetraedro (Fig. 2.13b). Quando o íon intersticial é maior do que a ideal, os íons de oxigênio movem-se para melhor acomodar o íon intersticial no sítio tetraédrico (Fig. 2.13c). Íons menores do que o ideal podem ocupar o interstício tetraédrico sem qualquer alteração dos comprimentos de ligação O-O (Fig. 2.13a).

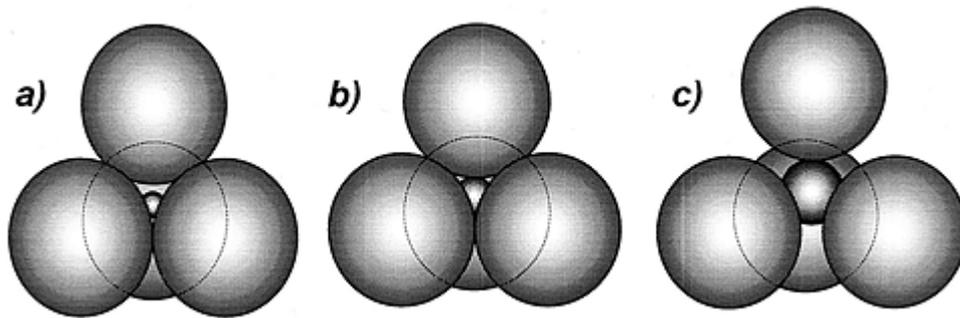


Figura 2.13. Representação esquemática dos átomos que formam o tetraedro MO_4 para diferentes tamanhos de íons M: (a) íon M menor que o tamanho ideal, (b) íon M de tamanho ideal e (c) íons M maiores do que o ideal [65].

Quando se trata de átomos que apresentam E (Bi^{3+} , Pb^{2+}) ocupando os sítios intersticiais, um átomo de oxigênio do tetraedro é removido e o E é acomodado. Tal arranjo representa uma importante perturbação da subrede oxigênio e tem grande influência no coeficiente de temperatura de frequência ressonante [65].

O tamanho ideal para os íons tetraédricos de um interstício é $0,31 \text{ \AA}$. A Figura 2.14 mostra diferentes tamanhos de íons no sítio M e os comprimentos das ligações O-O no tetraedro. O comprimento das ligações O-O para a sillenita de Pb (que tem o maior raio iônico dos cátions estudados) é maior e diminui com o decréscimo do tamanho do raio iônico do cátion dopante. Quando se atinge um comprimento de $2,68 \text{ \AA}$, qualquer redução adicional do tamanho iônico, do cátion dopante, não tem mais efeito sobre o comprimento da ligação O-O [65].

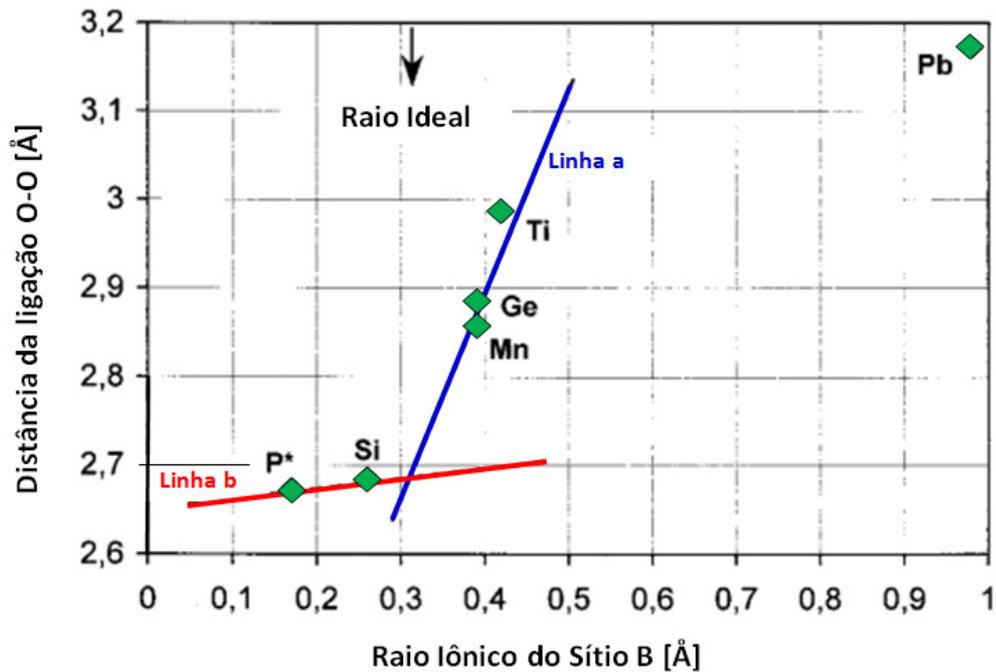


Figura 2.14. Comprimentos da ligação O-O no tetraedro MO_4 da estrutura sillenita como função do raio iônico dos cátions localizados no sítio B (*: para o tetraedro PO_4 na sillenita de P) [65].

Considerando os diferentes cátions incorporados na estrutura sillenita, Craig e Stephenson (1975) [59] estudaram a estrutura das sillenitas $Bi_{25}FeO_{40}$ e $Bi_{38}ZnO_{58}$ e propuseram um modelo estrutural, em que a valência efetiva da mistura catiônica no sítio B, com $M = (Bi,Fe)$ e $M = (Bi,Zn)$, é sempre igual a 4. Por essa condição, parte dos átomos de bismuto que ocupam os sítios B seriam pentavalentes (Bi^{5+}). Entretanto, não foi verificado experimentalmente que íons Bi^{5+} estejam presentes nas sillenitas. Os átomos de oxigênio estão a uma distância média de 2,34 Å do Bi^{3+} e um forte argumento para a existência do Bi^{5+} vem do fato de que o Bi^{3+} é muito grande e assimétrico para ocupar os sítios B, que estariam a uma distância de 1,89 Å dos átomos de oxigênio. Por isto, as fórmulas químicas $Bi_{24}^{3+}(Bi^{5+}Fe^{3+})O_{40}$ e $Bi_{36}^{3+}(Bi_2^{5+}Zn^{2+})O_{60}$ foram sugeridas, assumindo-se que este modelo estrutural descreveria todos os tipos de estruturas de sillenitas, com diferentes misturas catiônicas no sítio B. Em particular, a fórmula $Bi_{25}^{3+}Bi^{5+}O_{40}$ foi

sugerida para a fase γ -Bi₂O₃, levando em consideração que 50% dos sítios B estão ocupados por íons de Bi³⁺ e o restante por íons de Bi⁵⁺.

Ainda segundo Craig e Stephenson [59], a estrutura γ -Bi₂O₃ tem composição Bi₂₆O₄₀. A célula unitária contém 40 átomos de oxigênio, 24 íons Bi³⁺ no sítio A com um íon Bi³⁺ e um Bi⁵⁺ em cada um de dois sítios B. Se γ -Bi₂O₃ for dopada, a concentração dos óxidos componentes é variada e a célula cúbica de corpo centrado M₂₆O₄₀ pode ser mantida pela alteração da composição Bi₂O₅ [59].

Em 1990, A. Watanabe *et al.* [66] também admitiram a existência do Bi⁵⁺ ao proporem um modelo estrutural para a fase não-estequiométrica do sistema Bi₂O₃-P₂O₅, preparada por reação de estado sólido. O modelo proposto assume que os sítios A são parcialmente ocupados por íons de Bi³⁺ (fator de ocupação 97,22%) e os sítios B são estatisticamente preenchidos por íons Bi⁵⁺ e P⁵⁺. Dessa forma, a composição não-estequiométrica dentro da célula unitária é expressa por Bi_{23,33}³⁺ [Bi_{0,295}⁵⁺P_{1,705}⁵⁺]O₄₀. Posteriormente (1993), Watanabe *et al.* [67] publicaram um trabalho com uma descrição similar no sistema Bi₂O₃-As₂O₅.

Radaev *et al.* [64] (1990) investigaram o mesmo sistema que Craig e Stephenson [59], considerando, também, M = (Bi, Zn) e (Bi, Fe) [64]. Foi seguido um modelo definido em um de seus trabalhos anteriores [68], no qual o estudo foi realizado a partir da difração de nêutrons e da análise de mapas de densidade nuclear para a sillenitas com M=(Bi, Ga). Aquele estudo permitiu identificar átomos de Bi³⁺ nos sítios B e constatar que a valência efetiva dos cátions em B é menor que 4+, com as sillenitas representadas por Bi₁₂ [Bi_{0,5}³⁺Ga_{0,5}³⁺]. Dessa forma, para M = (Bi, Fe), a fórmula química é Bi₁₂ MO_{19,5}, consistentemente com o balanço de carga para M trivalente, ou seja, Bi₁₂ [Bi_{0,5}³⁺Fe_{0,5}³⁺]O_{19,5}. Nesse caso, os cátions de Fe³⁺ estão localizados no tetraedro regular e posicionados rigorosamente na origem (0,0,0), enquanto que os cátions Bi³⁺ estão localizados no

tetraedro com um vértice vacante e deslocados de (0,0,0) em direção a vacância de oxigênio, isto é, ao longo da direção $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, aumentando as distâncias entre o átomo de Bi (no sítio B) e os oxigênios até valores aceitáveis para manter a simetria. Uma probabilidade estatisticamente igual de perda de oxigênio de qualquer um dos vértices dos tetraedros retém a simetria cúbica do cristal [64]. Para $M = (\text{Bi}, \text{Zn})$, 67% das posições B perdem um vértice, o que corresponde à mesma quantidade de átomos de Bi que ocupam essas posições. Assim, seguindo o modelo estrutural de Radaev [64], 33% dos sítios são ocupados pelos átomos de Zn. O restante (i.e.) 67% apresentam vacância de um oxigênio num arranjo tipo guarda-chuva. A fórmula química é, então, representada por $\text{Bi}_{12} [\text{Bi}_{0,67}^{3+}, \text{Zn}_{0,33}^{2+}] \text{O}_{19,33}$.

No caso das sillenitas com o sítio B sendo ocupado por (Bi,Fe) ou (Bi,Zn), mudanças específicas ocorrem comparadas a sillenita ideal. Suas estruturas contêm no mínimo três tipos de poliedros de Bi. A mudança mais importante ocorre no poliedro que perde um oxigênio O(3) situado no vértice (Fig. 2.15). Tais poliedros constituem 1/8 de todos os Bi coordenados no sítio A da sillenita (Bi, Fe) e 1/6 da sillenita (Bi, Zn).

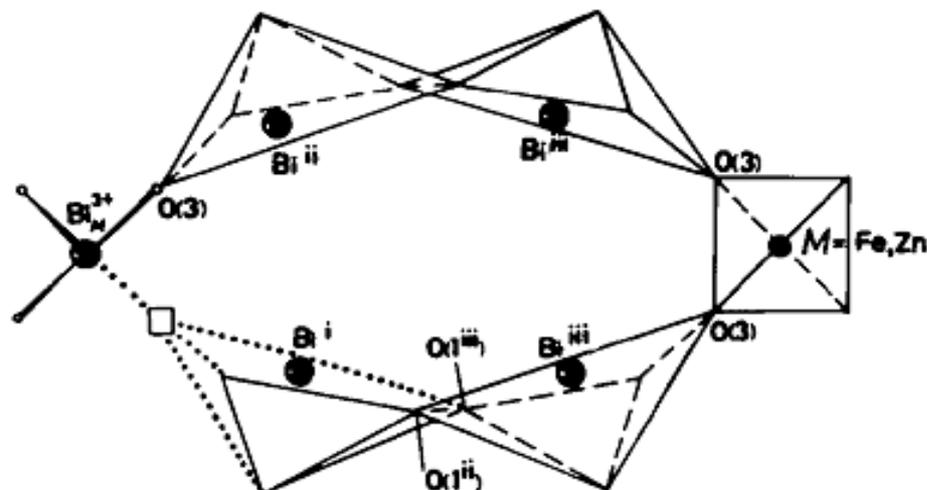


Figura 2.15. Três tipos de Bi poliedral na estrutura das sillenitas de (Bi,Fe) e (Bi,Zn) [64].

O segundo tipo de poliedro constitui metade de todos os poliedros na estrutura sillenita (Bi, Zn) e 3/8 destes na estrutura (Bi, Fe), formando um contato com átomos O(3) pertencentes ao sítio B [BiO(3)₃] (Fig. 2.15). A configuração e as forças de valência do Bⁱⁱ são bem próximas a da sillenita ideal.

O terceiro tipo de poliedro (Fig.2.15) constitui metade de todos os poliedros na sillenita (Bi, Fe) e 1/3 na (Bi, Zn), formando contatos com os tetraedros [Fe³⁺O(3)₄] e [Zn²⁺O(3)₄], respectivamente. Esse poliedro Biⁱⁱⁱ difere do poliedro da sillenita ideal, pois esse forma um contato com um cátion quadrivalente tetraédrico [Ge⁴⁺O(3)₄]. O balanço da valência local é regulada principalmente pelo encurtamento do comprimento da ligação Bi-O(3). Tais mudanças estruturais manifestam-se na alteração da geometria de um Bi poliedro “médio” em comparação com um Bi poliedro ideal no Bi₁₂GeO₂₀. A ligação Bi-O(3) nas sillenitas (Bi, Fe) e (Bi, Zn) é 0,05-0,06 Å, menor do que na sillenita ideal, enquanto que a ligação Bi-O(1ⁱⁱ) é 0,02-0,03 Å, maior do que em Bi₁₂GeO₂₀. A estabilidade das estruturas sillenita é assegurada, não apenas por alterações na subrede aniônica, mas também pelos deslocamentos do átomo Bi. O desordenamento do átomo de Bi em relação a uma posição média é compensada por um parâmetro térmico do átomo Bi, cujo movimento térmico elipsóide é estendido ao longo da direção O(3)-O(1ⁱⁱ). As distorções na estrutura aumentam quanto maior for o número de vacâncias, em comparação com a sillenita ideal. Dessa forma, a fórmula química da sillenita pura γ -Bi₂O₃ é Bi₁₂ Bi³⁺O_{19,5}= Bi₂₄ Bi₂³⁺O₃₉ = 13 Bi₂O₃. Este modelo explica um aumento no valor do parâmetro de rede para γ -Bi₂O₃ [64].

2.2.2. Modelos para a incorporação de cátions

(i) Modelos para a incorporação de cátions no sítio B (tetraédrico)

Para mostrar como se comporta a rede com diferentes M em sítios tetraédricos, dois modelos foram propostos, levando em consideração os raios iônicos dos cátions e também a formação de vacâncias. É interessante notar que, embora o modelo de Craig e Stephenson [59] tenha sido aceito por alguns autores, mesmo sem provar a existência do Bi^{5+} , essa teoria não se encaixa nos novos modelos para incorporação de cátions com diferentes graus de valência. O primeiro modelo que aqui é apresentado foi proposto por Burkov *et al.* em 2001 [47].

a) **Sillenitas com íons de M^{4+} :** Para compostos do tipo $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ (M= Ge, Ti e Si), os cátions M^{4+} na célula unitária dos compostos ideais com estrutura sillenita estão localizados em dois vazios tetraédricos, com poliedros $[\text{BiO}_5\text{E}]$ compartilhando bordas, formando dímeros. Quando um átomo de raio iônico maior é introduzido na rede, por exemplo, o Ti substituindo o Ge, as tensões são relaxadas através da formação de vacâncias de Ti^{4+} (cerca de 10% do número total de posições M). A formação de cada vacância de Ti é acompanhada pela formação de vacâncias de oxigênio na posição O(3). Portanto, o poliedro $[\text{BiO}_5\text{E}]$ perde um vértice comum O(3) e são rearranjados na coordenação bipiramidal trigonal $[\text{BiO}_4\text{E}]$ com um par de elétrons isolado de um átomo de bismuto no plano equatorial. Assim, a fórmula da sillenita de Ti é $\text{Bi}_{12}\text{Ti}_{0,9}\text{O}_{19,8}$ [47].

b) **Sillenitas com íons de M^{3+} e M^{5+} :** Quando cátions com valência 3+ e 5+ são introduzidos nas posições M tetraédricas, com estrutura atômica $\text{Bi}_{12}(\text{A}_{1/5}^{3+}\text{B}_{1/5}^{5+})\text{O}_{20}$ ($\text{A}^{3+} = \text{B, Al, Ga, In, Tl, Fe, Co, Mn}$ e $\text{B}^{5+} = \text{P, V, As}$), as células unitárias são caracterizadas pelas mudanças das distâncias Bi-O(3) no poliedro $[\text{BiO}_5]$, correspondendo a variação das distâncias M-O(3) no tetraedro $[\text{MO}_4]$. Por exemplo, no composto $\text{Bi}_{24}\text{FePO}_{40}$, os raios dos

cátions A^{3+} e B^{5+} não correspondem ao equiprovável preenchimento das posições tetraédricas, e a compensação da tensão local (causado pela considerável diferença de tamanhos entre o Fe^{3+} e o P^{5+}) prossegue gerando vacâncias nas posições M. Assim, uma nova fórmula pode ser escrita como $Bi_{24}(Fe_{0,35}^{3+}P_{0,59}^{5+}\square_{0,06})O_{40}$ (onde \square corresponde a uma vacância).

c) **Sillenitas com íons M^{3+} e M^{2+} :** Nas células unitárias que contêm cátions com número de oxidação 3+ ou 2+ nas posições M, com fórmula $Bi_{38}(M^{2+})O_{58}$ e $Bi_{25}(M^{3+})O_{39}$, 1/2 ou 2/3 do tetraedro regular $[MO_4]$ são substituídos pelos grupos do tipo guarda-chuva $[BiO_3E]$ com a formação simultânea de vacâncias O(3) (Fig. 2.16). As fórmulas estequiométricas destes compostos são $Bi_{12}(Bi_{0,5}^{3+}M_{0,5}^{3+})O_{19,5}$ e $Bi_{12}(Bi_{0,67}^{3+}M_{0,33}^{2+})O_{20}$, respectivamente.

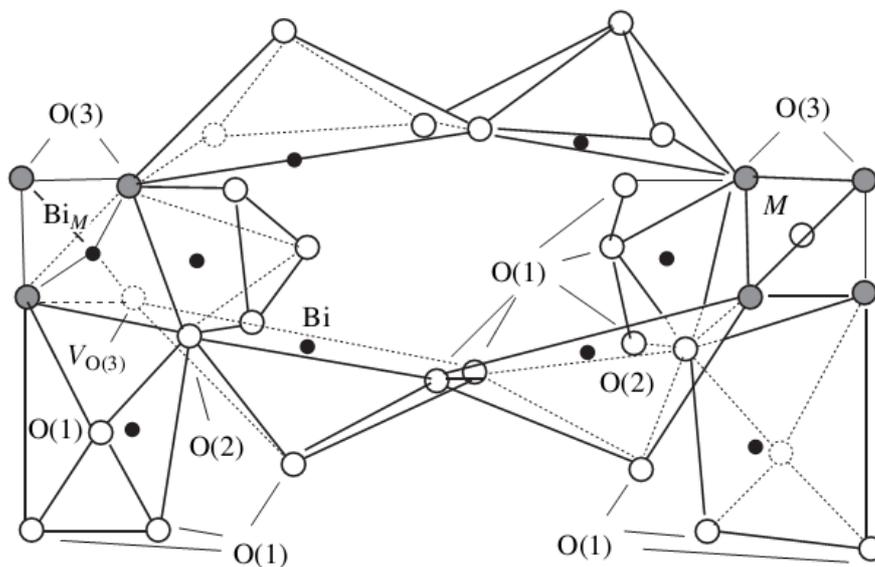


Figura 2.16. Fragmento comum das estruturas $Bi_{38}(M^{2+})O_{58}$ e $Bi_{25}(M^{3+})O_{39}$ com uma vacância de oxigênio $V_{O(3)}$ [47].

d) **Sillenitas com íons M^{5+} :** O excesso de carga na posição tetraédrica na célula unitária do $Bi_{12}M_xO_{20\pm\delta}$, com cátions com número de oxidação 5+ (por exemplo, P e V) é compensada com um íon O(4) adicional localizado em vazios da ligação na posição 6b

(Fig. 2.17). A distância média Bi-O(3) no poliedro excede consideravelmente a distância Bi-O(4), que resulta na redistribuição das forças de valências dos quatro átomos de Bi ligados ao O(4). Uma vez que a distância Bi - O (3) excede o valor médio, considera-se que os átomos Bi não estão ligados ao O(3) e que o oxigênio O(4) proporciona a formação de faces triangular O(1b)-O(1c)-O(4) compartilhado por pares de 9% do poliedro [BiO₅E].

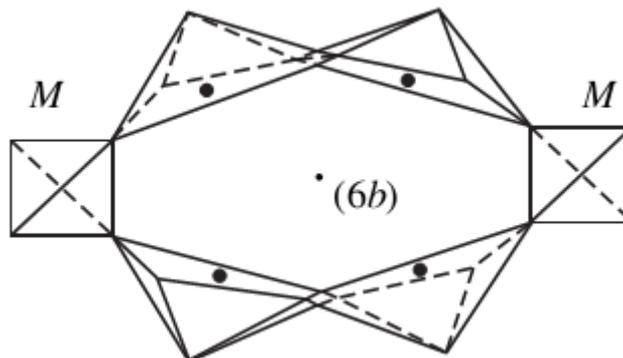
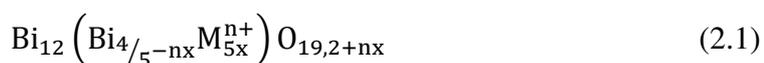


Figura 2.17. Íon O(4) adicional localizado no grande vazio da ligação na posição 6b [15].

Assim sendo, Burkov *et al.* [47] concluíram que a existência de uma ampla variedade de compostos isomorfos com estrutura sillenita é devida à possibilidade de variação na subrede do bismuto-oxigênio. As mudanças dos tamanhos e dos graus de oxidação (M^{n+} com $+2 \leq n \leq +5$, sendo que $n = +1$ ou $n \leq +6$ não podem existir) nas posições tetraédricas resultam na formação de vacâncias O(3) na posição 8c ou a localização de um oxigênio adicional O(4) na posição 6b, que dá origem ao deslocamento mútuo dos átomos de Bi e O e a mudança na localização do E do bismuto com a formação da nova coordenação poliedral [BiO_x] na subrede aniônica distorcida. Os dímeros [Bi₂O₈] são destruídos com a mudança do oxigênio não-estequiométrico no Bi₁₂M_xⁿ⁺O_{20±δ} devido à mudança de n.

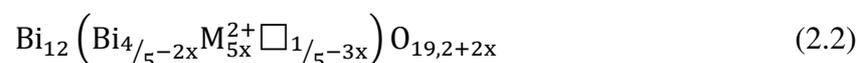
O segundo modelo estequiométrico das sillenitas foi proposto por Valant e Suvorov [50] em 2002, através de uma fórmula estrutural geral para sillenitas estequiométricas:



Embora $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$, com fórmula estrutural $\text{Bi}_{12}\text{Bi}_{4/5}\square_{1/5}\text{O}_{19,2}$, seja deficiente de cátions, os substituintes não podem ser simplesmente incorporados pelo preenchimento dos sítios que contêm os cátions vacantes. Tal introdução direta de cátions, por causa de compensação eletrônica, deve estar associada com a incorporação de mais íons de oxigênio, exigindo a formação de grupos $[\text{BiO}_4]$. Esses grupos, no entanto, não existem. Por conseguinte, embora a subrede do oxigênio seja deficiente de oxigênio, pode ser tratada como virtualmente ocupada [51]. A razão para isso é que os sítios não ocupados por íons de oxigênio são preenchidos pelos E. Tais sillenitas podem ser consideradas como estequiométricas. A incorporação de oxigênios adicionais na rede é possível apenas quando a concentração de $6s^2$ é correspondentemente reduzida. O mecanismo pode ser traduzido em uma condição fundamental para a substituição isomórfica das sillenitas: a incorporação do cátion deve ser associada com a diminuição correspondente na concentração de Bi no sítio M da estrutura cristalina da sillenita. A redução da concentração requerida de Bi depende da carga dos substituintes. Um desvio dessa regra exige uma mudança estrutural na ligação Bi-O e tais sillenitas podem ser consideradas como não-estequiométrica.

Usando a Fórmula (2.1) para as sillenitas estequiométricas, a incorporação de íons foi prevista da seguinte forma [51]:

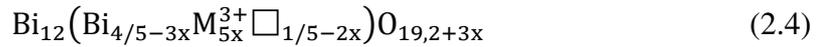
a) **Sillenitas com íons de M^{2+}** : Os íons M^{2+} ocupam os sítios tetraédricos de maneira que três dos íons entram nas vacâncias, enquanto dois dos íons substituem os íons Bi^{3+} . A remoção dos íons de Bi^{3+} , junto com seus E (par de elétrons isolados do bismuto - $6s^2$), dos sítios tetraédricos abre o espaço na subrede do oxigênio para a incorporação de dois íons de oxigênio necessários para a compensação de carga. A substituição pode ser descrita pela fórmula estrutural:



A substituição tem um limite para a incorporação dos íons M^{2+} . Quando todas as vacâncias dos sítios tetragonais são ocupadas ($1/5 - 3x = 0$), nenhum íon adicional M^{2+} pode ser incorporado. Levando em consideração as sillenitas saturadas com íons M^{2+} , a fórmula estrutural toma a seguinte forma:



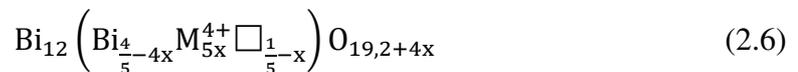
b) **Sillenitas com íons de M^{3+}** : Os íons M^{3+} incorporados na estrutura γ - Bi_2O_3 seguem o mesmo mecanismo dos íons M^{2+} . A diferença está apenas na concentração dos íons substituintes Bi^{3+} . Para dois íons M^{3+} ocupando as vacâncias dos sítios tetraédricos, três íons M^{3+} substituem os Bi^{3+} nos grupos $[BiO_3]$, permitindo a incorporação de três íons de oxigênio para compensar a carga. Isto pode ser descrito usando a fórmula estrutural:



Um limite máximo para a incorporação de íons M^{3+} ocorre quando todas as vacâncias dos sítios tetraédricos estão ocupadas $(1/5) - 2x = 0$. A fórmula estrutural para as sillenitas saturadas com íons M^{3+} pode ser escrita como:



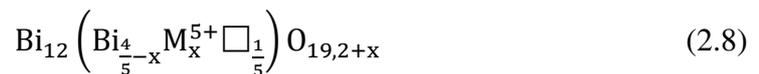
c) **Sillenitas com íons de M^{4+}** : Cinco íons de M^{4+} incorporados à estrutura γ - Bi_2O_3 de tal forma que preencha a vacância de um sítio tetraédrico enquanto que quatro substituem o Bi^{3+} na coordenação tetraédrica. Isso abre espaço para incorporação de quatro íons de oxigênio para compensar a carga. A fórmula pode ser escrita como:



O limite máximo de incorporação ocorre quando $1/5 - 2x = 0$ resultando em sillenitas sem íons Bi^{3+} no sítio tetraédrico. A fórmula pode ser escrita como:



d) Sillenitas com íons de M^{5+} : A diferença na mudança entre um íon substituinte M^{5+} e um íon Bi^{3+} pode ser compensada pela incorporação de um oxigênio adicional. Entretanto, cada íon Bi^{3+} é substituído diretamente por um íon M^{5+} e um oxigênio que completa o espaço previamente ocupado pelo E. A fórmula estrutural pode ser escrita como:

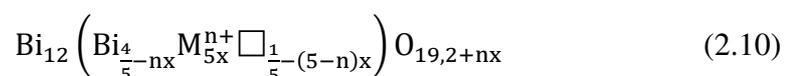


Tal mecanismo exige uma concentração constante de vacâncias tetraédricas, o que indica que o limite máximo dessa homogeneidade não será limitado pela concentração de vacância, como acontece em outros tipos de sillenitas, mas pela concentração dos íons Bi^{3+} tetraédricos. O limite máximo ocorre quando todos os íons Bi^{3+} são removidos dos sítios tetraédricos, ou seja, $(4/5 - x = 0)$, e a fórmula estrutural será:



Há somente três representantes das sillenitas M^{5+} na literatura: V^{5+} , As^{5+} e P^{5+} .

e) Concentrações Gerais: As fórmulas estruturais para todos os tipos de sillenitas estequiométricas podem ser generalizadas em uma única:



ou simplesmente

$$\text{Bi}_{12} \left(\text{Bi}_{\frac{4}{5}-nx} \text{M}_{5x}^{n+} \right) \text{O}_{19,2+nx} \quad (2.11)$$

onde n é a carga do íon M . Dessa forma, pode-se aplicar (2.11) supondo a existência hipotética das sillenitas M^+ e M^{6+} .

(ii) Modelos para a incorporação de cátions no sítio A (octaédrico)

A maioria dos trabalhos encontrados na literatura sobre substituições do bismuto nas sillenitas se refere a substituições nos sítios tetraédricos, também designados como sítios B [69-75]. Até 2004, nenhum estudo havia relatado o comportamento dos íons substituindo o sítio A, ainda que a alteração das ligações Bi-O representem um importante mecanismo para variar a química cristalográfica das sillenitas e, conseqüentemente, suas propriedades.

Entre os anos de 1997 e 2004, alguns trabalhos sobre sillenitas dopadas com terras raras foram publicados [76-79], porém nenhuma análise estrutural mais fundamentada foi apresentada. Apenas no final de 2004, Valant *et al.* [56] fizeram um estudo sistemático da substituição do sítio A nos compostos sillenitas, com um íon M^{4+} no sítio tetraédrico. Os autores afirmaram que apenas um íon substituinte com E pode ser incorporado com sucesso no sítio A, no lugar do Bi^{3+} . Para substituições aliovalentes no sítio A, toda a sillenita estequiométrica pode ser usada como um composto original apropriado, porque não é necessária a compensação de carga.

No caso de substituintes no sítio A com uma carga menor do que Bi^{3+} , a eletroneutralidade seria assegurada por um aumento na carga média no sítio M. Isto pode ser feito por sillenitas com íons com valência 5+, para o qual o sítio M é parcialmente vazio. Ao aumentar a concentração do substituinte no sítio A, as vacâncias no sítio M tornam-se preenchidas por íons M^{5+} , garantindo assim a eletroneutralidade. Outro

mecanismo para a compensação de carga - proposto pelos autores - seria a formação de vacâncias de oxigênio. No entanto, nesse caso, a incorporação do substituinte seria muito limitada, porque as vacâncias de oxigênio desestabilizam a estrutura sillenita [56].

Para a formação da sillenita estequiométrica dopada com substituintes no sítio A, que possui uma carga maior do que Bi^{3+} , a compensação de carga só pode ser garantida pelas sillenitas em que os sítios M são compartilhados entre Bi^{3+} e íons M com uma carga menor do que 4+. O mecanismo de compensação envolve uma redução na concentração de Bi^{3+} no sítio M em favor dos íons M. Esse processo está associado com o preenchimento dos oxigênios nos sítios tetraédricos previamente ocupados por pares de elétrons isolados do Bi^{3+} [56].

Em princípio, os íons terras raras seriam os mais apropriados para substituir o Bi^{3+} , devido à semelhança na carga (trivalente) e no tamanho do raio iônico de ($\sim 1,03 \text{ \AA}$). Os elementos Nd e La foram usados por Valant *et al.* na substituição dos compostos BTO e BGO, devido aos raios iônicos de 0,983 e 1,032 \AA , respectivamente, com fórmula geral $(\text{Bi}_{12-x}\text{R}_x)\text{MO}_{20}$. Essa substituição é considerada como isovalente .

Com esta perspectiva, misturas de pós, com composição nominal $\text{Bi}_{11}\text{LaGeO}_{20}$, $\text{Bi}_{11}\text{NdGeO}_{20}$ e $\text{Bi}_{11}\text{NdTiO}_{20}$, foram homogeneizados e pré-aquecidos entre $650^\circ\text{--}800^\circ\text{C}$ por 20–50 h, com estágios intermediários de moagem para melhorar a reação e formar um sistema em equilíbrio. Em todos os casos, a difração de raios X mostrou que a principal fase formada é do tipo sillenita, com parâmetros de rede de 10,142(2), 10,143(2), e 10,176(3) \AA , para $\text{Bi}_{11}\text{LaGeO}_{20}$, $\text{Bi}_{11}\text{NdGeO}_{20}$ e $\text{Bi}_{11}\text{NdTiO}_{20}$, respectivamente, se mostrando bem próximos das sillenitas não dopadas, BGO (10,1455(8) \AA) e BTO (10,176 \AA) [48, 80, 81]. No entanto, concentrações relativamente elevadas de fases secundárias foram também detectadas (Figura 2.18).

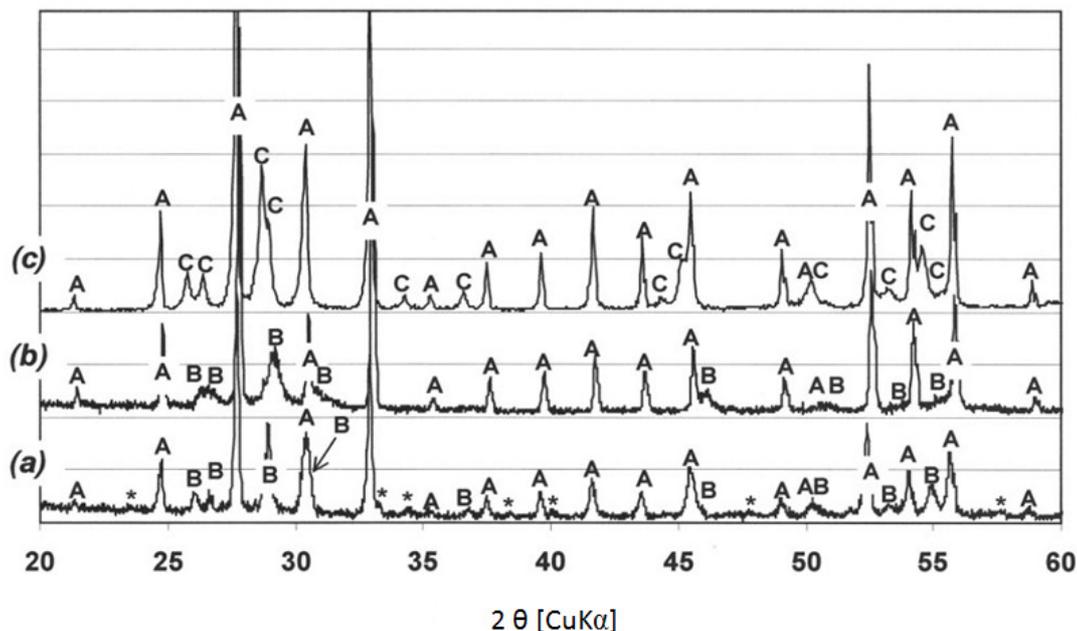


Figura 2.18. Difratomogramas das amostras com composição nominal $\text{Bi}_{11}\text{NdTiO}_{20}$ (a), $\text{Bi}_{11}\text{NdGeO}_{20}$ (b), e $\text{Bi}_{11}\text{LaGeO}_{20}$ (c), com três fases intermediárias ((A) tipo sillenita, (B) tipo $\text{Bi}_{0,775}\text{Nd}_{0,225}\text{O}_{1,5}$, (C) tipo $\text{La}_{0,176}\text{Bi}_{0,824}\text{O}_{1,5}$ e uma (*) desconhecida [56].

A Figura 2.18, mostra que os autores não conseguiram obter uma fase pura do tipo sillenita para as composições acima apontadas. As microanálises EDS não revelaram a presença de neodímio ou de lantânio nas fases sillenitas. Com base nos resultados experimentais, os autores concluíram que a substituição de Bi^{3+} no sítio A por La^{3+} e Nd^{3+} não é verificada para uma concentração abaixo do limite de detecção das técnicas analíticas aplicadas. Além disso, verificaram que a semelhança entre o tamanho do cátion não é uma condição suficiente para o sucesso da substituição isovalente no sítio A. Existe, contudo, um aspecto estrutural que não foi considerado nestas séries de experimentos e pode influenciar a química substitucional das sillenitas: o par de elétrons isolados, $6s^2$, estereoquimicamente ativo do Bi^{3+} (E).

Na verdade, é a estabilidade estrutural proporcionada pelos E que gera a possibilidade de que elementos quimicamente semelhantes ao Bi^{3+} (Pb^{2+} , Tl^+ , Sb^{3+}) possam ser usados como substitutos no sítio A.

Neste sentido, o Pb^{2+} foi testado como dopante no sítio A, porém não mais nas sillenitas com M^{4+} , pela “incompatibilidade” nas cargas dos íons. Uma vez que não permite compensação de carga, a substituição aliovalente de Bi^{3+} por Pb^{2+} foi testada na sillenita de vanádio como fórmula nominal $(\text{Bi}_{11}\text{Pb})\text{VO}_{20}$. Os dados da difração de raios X e, também, da análise microestrutural SEM não detectaram a presença de uma fase secundária, confirmando a substituição no sítio A (Fig. 2.19). Outra evidência da substituição é a variação do parâmetro de rede, que passou de 10,2184(6) para 10,2430(7) Å, para a fase substituída. Os parâmetros populacionais refináveis do Bi^{3+} e Pb^{2+} no sítio A não podem ser distinguidos pelo espalhamento de raios X, pois são isoeletrônicos [56].

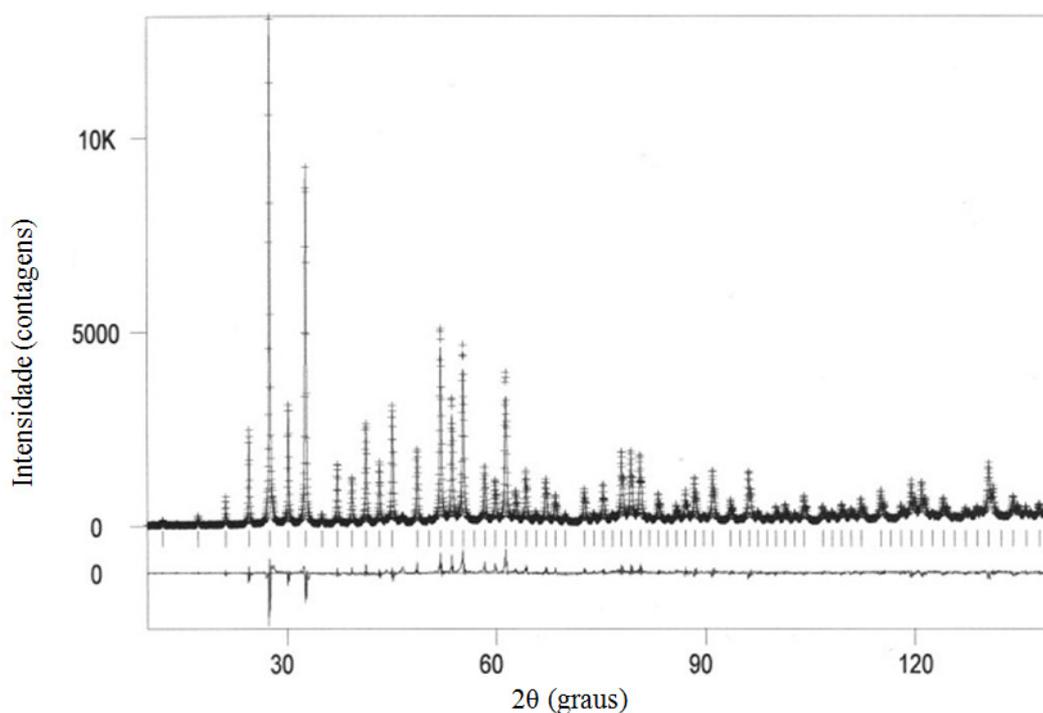


Figura 2.19. Refinamento Rietveld do $(\text{Bi}_{11}\text{Pb})\text{VO}_{20}$ [56].

Por outro lado o Tl^+ possui um E ($6s^2$) e o seu raio iônico é significativamente maior (1,5 Å) enquanto que o Sb^{3+} (que possui um par de elétrons isolado $5s^2$) tem raio iônico de 0,76 Å. As análises de raios X da composição nominal $(\text{Bi}_{11,5}\text{Tl}_{0,5})\text{VO}_{20}$ mostram que não é possível discriminar entre átomos de Tl e Bi. Entretanto, foi encontrada

uma pequena quantidade de átomos pesados (Tl ou Bi) no sítio B. O parâmetro de rede (10,2417(8) Å) também é consistente com a substituição. Um fato semelhante acontece com o Sb^{3+} , que pode ser incorporado no sítio A da sillenita BGO, mas de maneira parcial.

Por fim, os autores concluíram que apenas a similaridade no raio iônico do substituinte não é uma condição suficiente para um átomo substituir o Bi^{3+} no sítio A. É necessário ter uma estrutura eletrônica semelhante, ou seja, com um E. De forma geral, a substituição no sítio A é associada com uma menor incorporação do substituinte no sítio B.

S. Simon e A. D. Udvar [34] doparam a sillenita BGO com concentração molar entre 0,005 e 0,1 de Gd_2O_3 . Os óxidos Bi_2O_3 , Gd_2O_3 e GeO_2 , reunidos em quantidades relativas correspondentes à composição total desejada, foram misturados e, depois, a mistura foi fundida em 1250°C durante 15 minutos, e na sequência, resfriada em atmosfera livre à temperatura ambiente. Depois, as amostras de vidro foram tratadas termicamente a 600°C por 24h a fim de obter amostras de cerâmica vítrea. Para amostras com $x \leq 0,01$, a fase cristalina cúbica de corpo centrado, típica do $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ (PDF#70-2353), foi identificada. Além dessa fase um pico não identificado aparece em, aproximadamente 29° . Para amostras com $x = 0,10$, a fase cristalina cúbica de face centrada ($Fm-3m$) $\text{Bi}_{24}\text{GeO}_{38}$ (PDF#42-0190), foi identificada. Essa e outras concentrações apresentaram resquícios de uma fase não identificada. Por fim, a estrutura da amostra com uma concentração intermediária ($0,01 < x < 0,1$) de Gd_2O_3 é do tipo BiLa (PDF#15-0877), também com grupo espacial $Fm-3m$. Os resultados dos difratogramas de raios X para as amostras preparadas são apresentados na Figura 2.20.

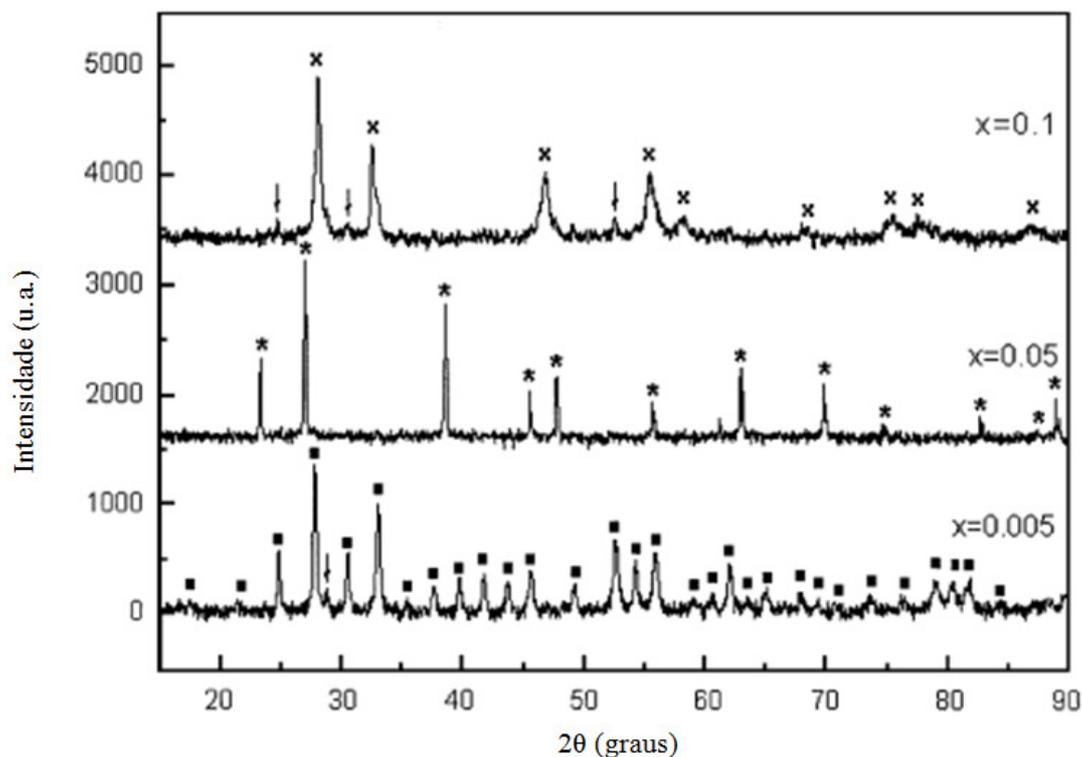


Figura 2.20. Padrões de difração de Raio-X das cerâmicas vítreas (■, $Bi_{12}GeO_{20}$; * Tipo BiLa; x, $Bi_{24}GeO_{38}$; ↓, picos de fase não-identificada) [34].

Quando a concentração de Gd_2O_3 aumenta para 0,03, a estrutura BiLa ainda se mantém presente, similar a $x=0,05$, com parâmetros de rede maiores do que $Bi_{24}GeO_{38}$, o que pode indicar que à medida que a concentração de Gd_2O_3 aumenta, os parâmetros de rede diminuem.

P. Mythili *et al.* [82] estudaram o comportamento de monocristais BSO dopados com Dy (0,5% mol) e compararam com BSO puro. Os cristais foram crescidos usando a técnica de Czochralski. A Figura 2.21 mostra os padrões de difração de raios X dos cristais puros e dopados.

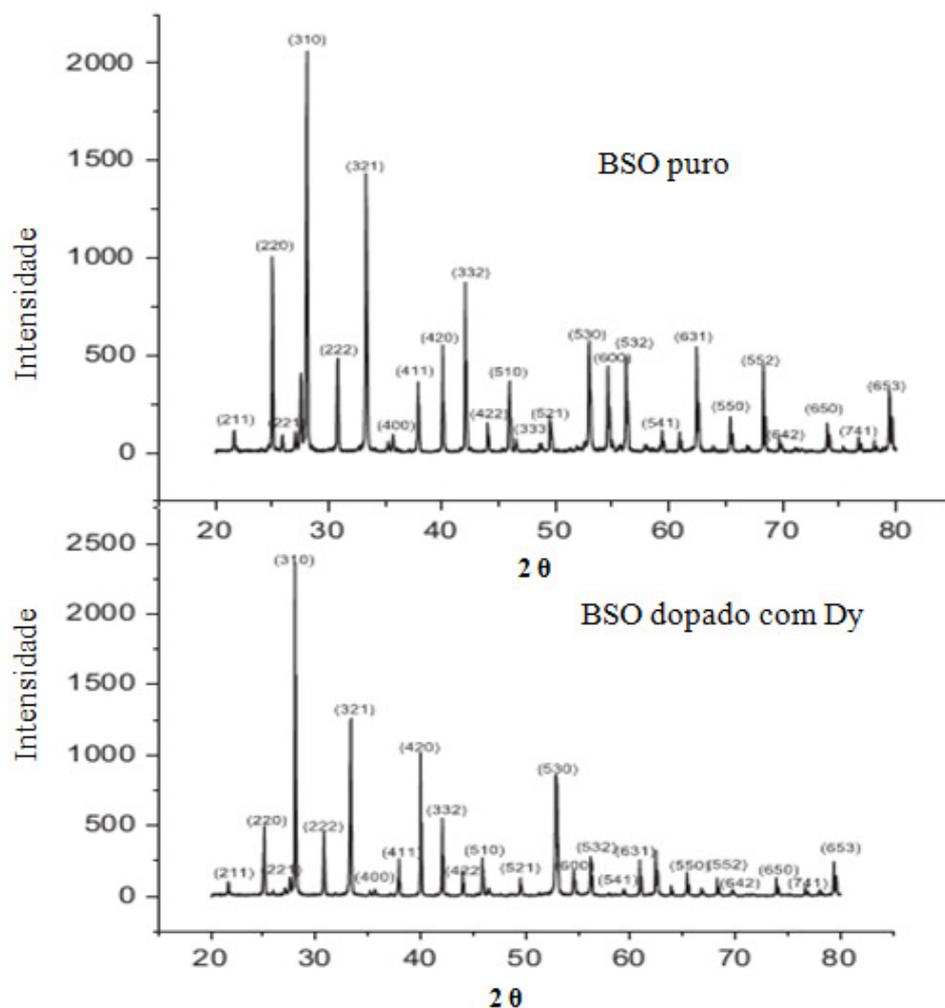


Figura 2.21. Padrões de difração de raios X do BSO puro e dopado com Dy [82].

A estrutura cristalina (*bcc*) da BSO dopada com Dy apresentou, em comparação com a BSO pura, um aumento no parâmetro de rede de $a=10,11 \text{ \AA}$ para $a=10,28 \text{ \AA}$.

2.3. Compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$

A estabilidade do óxido de bismuto pela adição de óxidos terras raras, TR_2O_3 , onde TR= Terras raras (incluindo Y, que exibe um típico comportamento terra rara e um tamanho intermediário nesta família), tem sido bastante investigada devido à relação entre o raio iônico (de $1,18 \text{ \AA}$ (La^{3+}) para $0,97 \text{ \AA}$ (Lu^{3+})) e propriedades elétricas como a condutividade, por exemplo [83]. Esses compostos são baseados na retenção, em temperatura ambiente, da fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$, da fase $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ e também da fase romboédrica (R),

de acordo com a faixa de concentração do TR adicionado [84]. Em especial, $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ com estrutura similar a da fase $\delta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ se destaca como o mais estudado desse sistema [85-89].

Assim como a fase δ , a fase α também está prevista para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$, porém com uma faixa composicional muito limitada, de forma a ser ignorada em alguns trabalhos [38]. Nenhuma correlação clara entre a solução sólida derivada da fase α e o tamanho do cátion terra rara foi identificada. Segundo P. Conflant *et al.* [90], para essa estrutura (α), com TR = Sm, a concentração de estabilidade está entre $0 \leq x \leq 0,02$. Para o Yb, M. Drache *et al.* [91] determinaram que essa fase estabiliza em uma concentração de $0 \leq x \leq 0,015$.

A fase δ exibe estabilidade dentro de uma faixa significativa de composição [17]. De acordo com M. Drache *et al.* [17], seja qual for o elemento terra rara, a fase $\delta - \text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ é estável à temperatura ambiente. Sendo obtida essa fase, estável em alta temperatura, com o teor do terra rara baixo ($x = 0,08$), ao se resfriar a mesma, uma única fase tetragonal é obtida pela transformação, isto é, $\beta\text{-Bi}_{0,96}\text{La}_{0,04}\text{O}_{1,5}$ (*I4mmm*) ou $\beta\text{-Bi}_{0,96}\text{Yb}_{0,04}\text{O}_{1,5}$ (*P-421c*) [92].

S. Yilmaz *et al.* [18] estudaram os compostos $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ [93] e $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Dy}_2\text{O}_3)_x$ com estrutura tetragonal do tipo β . Essas fases foram produzidas em alta temperatura e longo tratamento térmico, com $0,01 \leq x \leq 0,1$. Os parâmetros das células unitárias aumentaram à medida que a concentração aumentou. Isso resulta em um aumento na condutividade devido a imperfeições na rede causadas pelas vacâncias. De forma geral, se o dopante é um dos óxidos terras raras, a estrutura de uma fase estável do composto $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{TR}_2\text{O}_3)_x$ é



onde □ denota uma vacância do íon de oxigênio que ocorre durante a reação de estado sólido entre os compostos Bi_2O_3 e TR_2O_3 . Assim, as vacâncias ocorrem na estrutura cristalina e favorecem a estabilização da fase tetragonal e essas vacâncias têm um arranjo aleatório na subrede do O^{2-} . Na Figura 2.22 os padrões da difração de raios X do sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$, com variadas concentrações e tratamentos térmicos são apresentados [93].

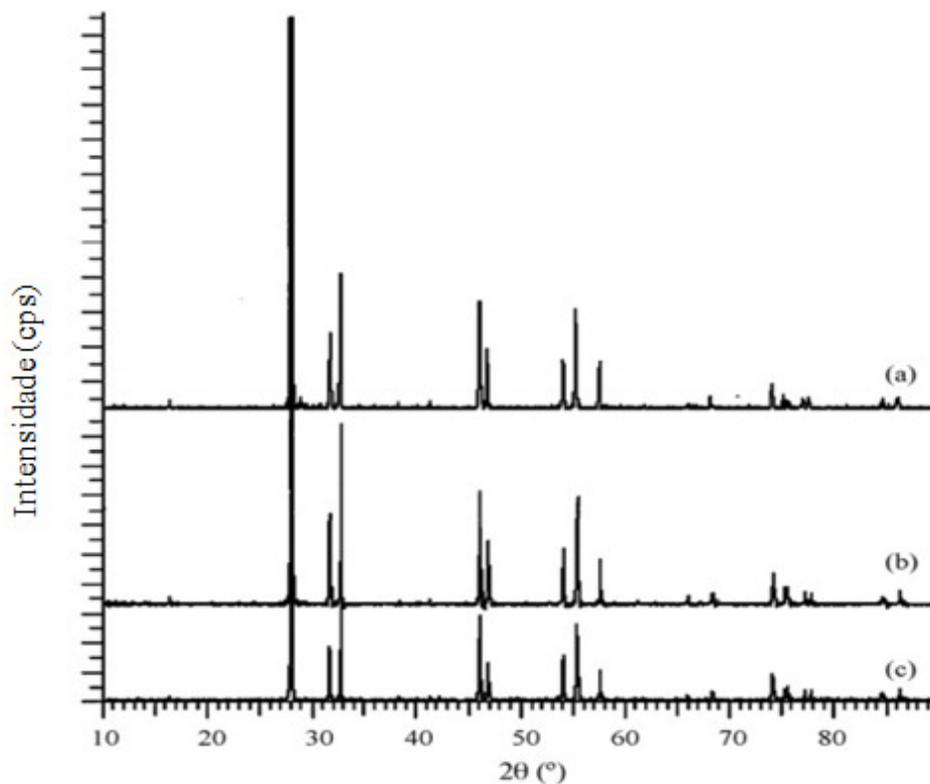


Figura 2.22. Padrões da difração de raios X do sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ variando as concentrações de Sm_2O_3 (a) 7 % mol e tratado em 800°C ; (b) $x = 4$ %mol e tratado em 800°C ; (c) $x = 4$ %mol e tratado em 750°C [93];

Segundo os autores, a Figura 2.22 mostra que a fase β - $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ é facilmente estabilizada quando a concentração do dopante, o tempo e a temperatura de tratamento são adequados para a formação da fase, além de indicar um leve deslocamento dos picos quando a concentração do TR é aumentada.

H. Iwahara *et al.* [86] investigaram várias fases do sistema $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3$ (TR= La, Nd, Sm, Dy, Er ou Yb). A Figura 2.23 mostra os difratogramas de raios X do sistema

$\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$, tratado até a temperatura de sinterização e resfriado em temperatura ambiente, apresentando três tipos de fases em função da concentração de Sm_2O_3 , que variou 0-50 %mol.

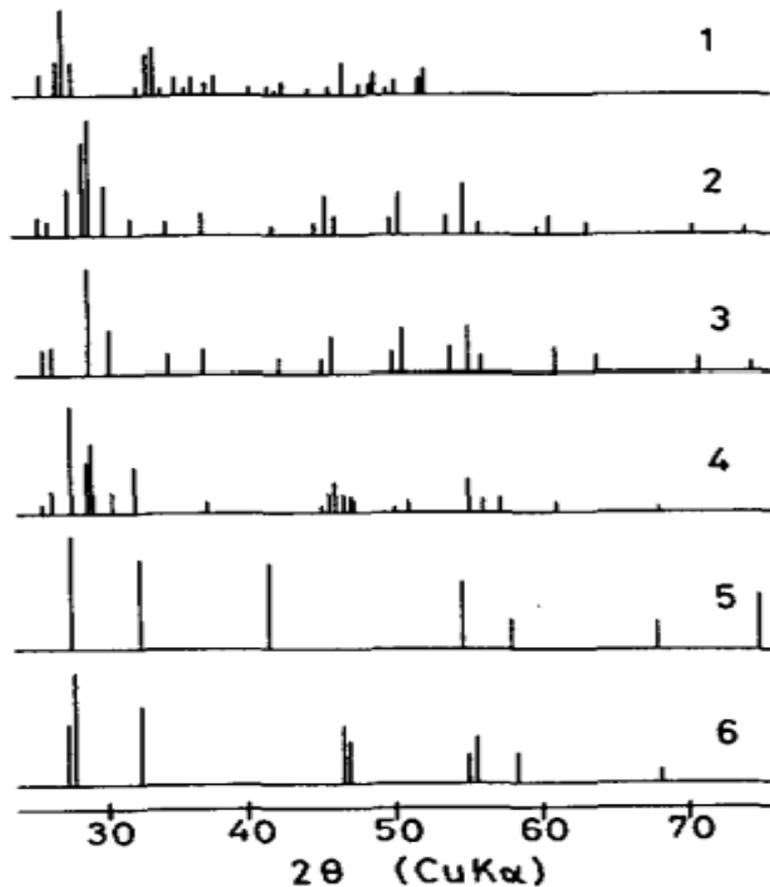


Figura 2.23. Difratomogramas de raios X do sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ tratado termicamente até a temperatura de sinterização. (1) $x = 0,0$; (2) $x = 0,20$; (3) $x = 0,30$; (4) $x = 0,35$; (5) $x = 0,40$; (6) $x = 0,50$ [86].

De acordo com a Fig. 2.23, a fase romboédrica aparece para 30%mol de Sm_2O_3 , a fase δ para 40%mol de Sm_2O_3 e para 50%mol de Sm_2O_3 uma fase romboédrica (tipo LaOF) é encontrada. As outras composições apresentam uma mistura das fases correspondentes. Entretanto, quando todas as amostras, contendo menos que 40% mol Sm_2O_3 , foram resfriadas rapidamente, a partir da temperatura de sinterização, revelaram uma estrutura δ , o que sugere que a fase δ é estável nessa concentração [87].

O sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ também foi estudado por O. Turkoglu *et al.* [94], porém com uma concentração de $0,01 \leq x \leq 0,1$ (ou, 1 a 10%mol). Diversas temperaturas foram usadas para preparar uma série de amostras, entretanto, em todos os casos o resfriamento foi lento por controle de temperatura. Apenas na amostra tratada a 830 °C o resfriamento foi rápido. A fase dominante é a com estrutura β . A Tabela 2.7 mostra as fases obtidas.

Tabela 2.7. Fases Observadas no Sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Sm}_2\text{O}_3)_x$ [94].

Temperatura (°C)	x (adição de Sm_2O_3) % molar									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
700	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$
750	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	$\alpha + \beta$				
800	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	β	β	$\beta + \delta$	$\beta + \delta$	$\alpha + \beta$
830 *	$\alpha + \beta$	$\alpha + \beta$	β	β	β	β	β	$\alpha + \beta$	δ	δ
<ul style="list-style-type: none"> • Resfriado rapidamente em água 										

A fase com estrutura β pode ser obtida pura, em temperatura ambiente na forma estável pela adição de 3 a 5 % mol Sm_2O_3 quando tratada em 750°C e 3 a 7 % mol Sm_2O_3 em 800°C e também quando resfriada rápida em 830°C. Os autores concluíram que todas as fases observadas são não estequiométricas e que uma maior concentração de dopagem introduz mais defeitos nas estruturas, como vacâncias de oxigênios.

Compostos $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$ ($0,05 \leq x \leq 0,35$) foram preparados por X. L. Chen *et al.* [92] por reação de estado sólido. Os precursores ($\text{BiO}_{1,5}$ e $\text{YbO}_{1,5}$) foram misturados e tratados a 750°C, por 3 dias, e a mistura resfriada à temperatura ambiente. No sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$ foram identificadas duas estruturas: uma tetragonal ($P\bar{4}2_1c$), para $0,05 \leq x \leq 0,15$, que é isoestrutural com $\beta\text{-BiO}_{1,5}$ e outra cúbica ($\text{Fm}3m$), para $0,15 \leq x \leq 0,35$, que é

isoestrutural com δ - $\text{BiO}_{1,5}$. Esse resultado pode ser visualizado, por meio das medidas de difração de raios X, na Figura 2.24.

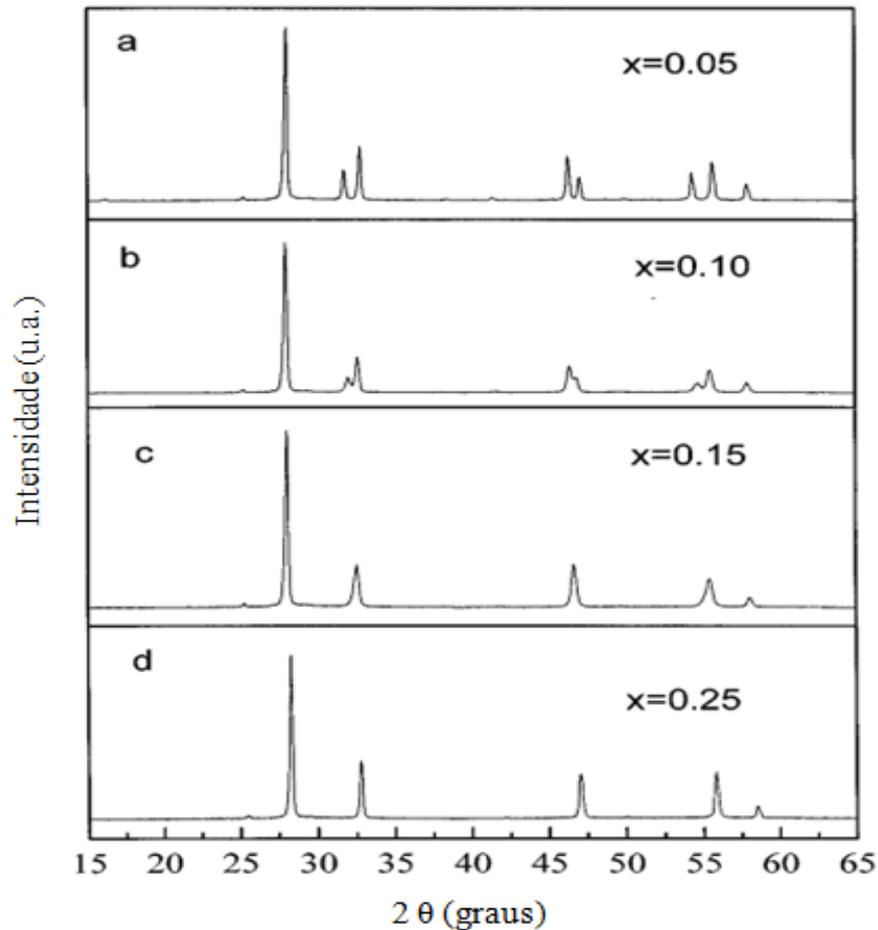


Figura 2.24. Padrões de difração de raios X do $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$ com radiação $\text{CuK}\alpha$, (a) $x=0.05$; (b) $x=0.10$; (c) $x=0.15$; (d) $x=0.25$ [92].

A solução sólida $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$ ($0,05 \leq x \leq 0,35$) sofre um transição de fase β para δ com o aumento da concentração de Yb. De acordo com a Figura 2.25, nesse estudo, nenhuma fase monoclinica [95], ortorrômbica [96], romboédrica [97] ou solução sólida (s.s.) [98] foi observada para outros sistemas $\text{BiO}_{1,5}\text{-LnO}_{1,5}$. Com $x > 0,35$, a fase δ e a solução sólida baseada em $\text{YbO}_{1,5}$ é essencialmente inalterada, sugerindo que a solubilidade para δ é $x = 0,35$.

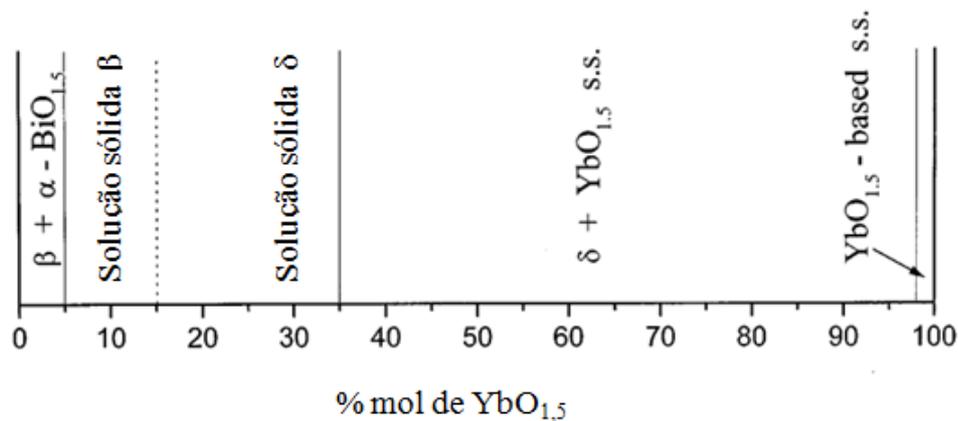


Figura 2.25. Relações de fases subsólidas no sistema $\text{BiO}_{1,5}\text{-YbO}_{1,5}$ [92].

A concentração $x = 22,5$ para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$, é bastante estudada. Drache *et al.* [99] estudou $\text{Bi}_{0,775}\text{Ln}_{0,225}\text{O}_{1,5}$ (com $\text{Ln}=\text{La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb e Dy}$) e afirmou que a estrutura é predominantemente romboédrica. Watanabe *et al.* [100] também estudaram este sistema com $\text{Ln}=\text{La-E e Y}$.

Medidas de espectroscopia Mössbauer (bastante escassa na literatura científica sobre o tema) utilizando ^{151}Eu foram realizadas, até onde se sabe, apenas no sistema $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}\text{-(Eu}_2\text{O}_3)_x$ por Battle *et al.* [101]. Amostras com $x = 0,3$ cristalizam-se em estrutura δ e para $x = 0,2$ a estrutura encontrada foi a R. A amostra com composição $x = 0,3$ foi transformada de δ para R, depois de tratada a 873K, e transformada para uma fase “M” (aparentemente monoclínica), depois de tratada a 1073K, ambos sob uma pressão de 4GPa. Os espectros Mössbauer, obtidos pelos autores em temperatura ambiente, para essas três amostras e, também, para o C- Eu_2O_3 (para efeito de comparação) são apresentados na Figura 2.26.

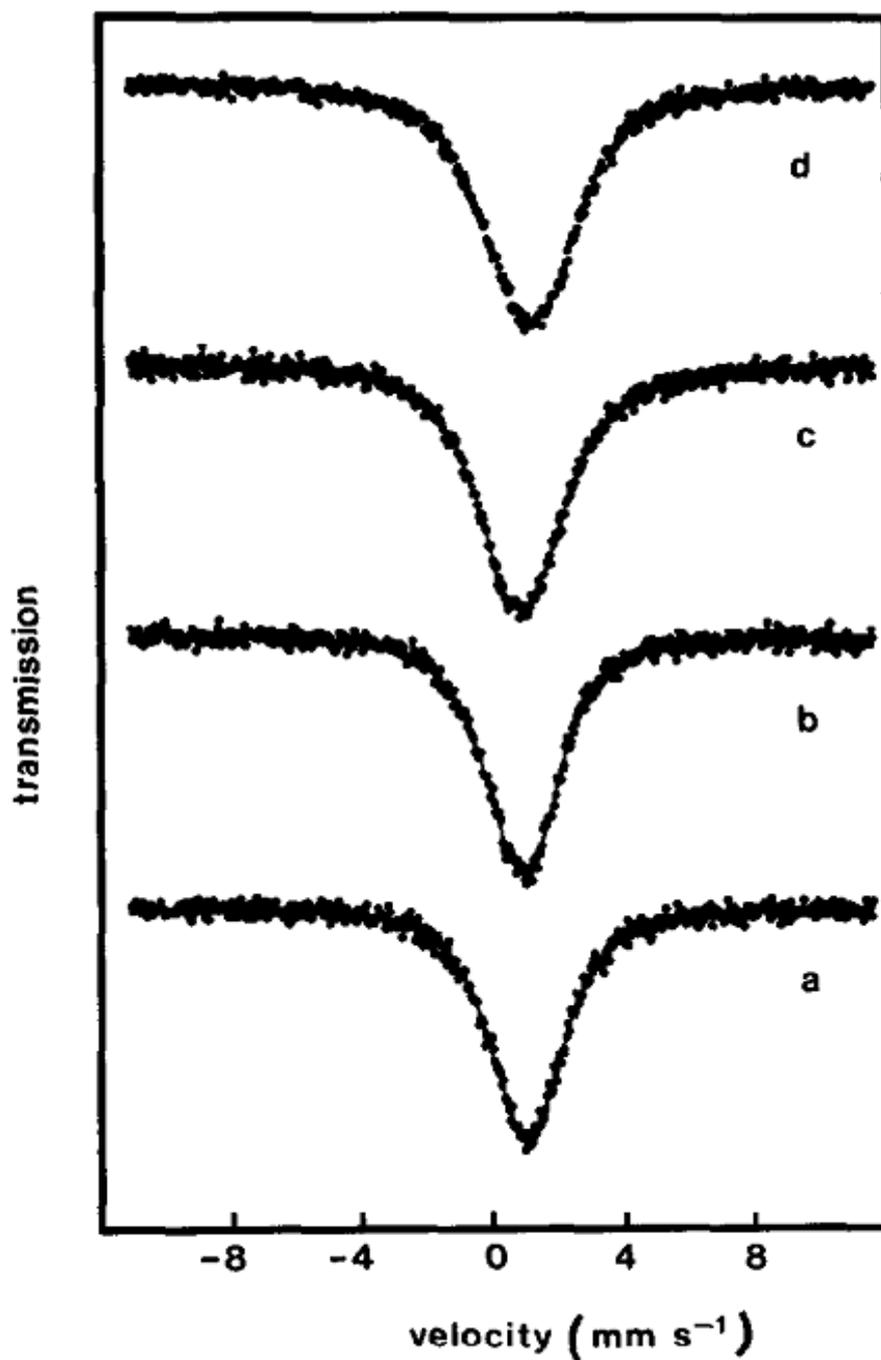


Figura 2.26. Espectros Mössbauer do ¹⁵¹Eu, obtidos em temperatura ambiente para três fases do (Bi₂O₃)_{1-x}-(Eu₂O₃)_x: a) cúbica, b) romboédrica, c) monoclínica e d) c-Eu₂O₃ [101].

De acordo com os autores, os espectros foram primeiramente ajustados com uma função simples lorentziana, sem considerar nenhuma interação quadrupolar (ver tabela 2.8).

Tabela 2.8. Parâmetros hiperfinos para as amostras $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ [101].

Composto	δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	χ^2/d
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Cúbico)	0.86(1)	2.57(3)	1.00
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Romboédrico)	0.76(1)	2.52(3)	1.30
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Fase M)	0.74(1)	2.97(3)	1.38
C-Eu ₂ O ₃	1.03(7)	3.24(3)	1.63

De acordo com os dados da tabela 2.8, percebe-se que os valores de largura de linha para todos os casos, são muito maiores do que a largura de linha natural do ^{151}Eu , que é de 1,31 mm/s. Isso implica que um segundo sítio de Eu ou uma interação quadrupolar poderá ser incluída na análise. Os autores consideravam mais apropriado incluir uma interação quadrupolar do que um segundo sítio de Eu, uma vez que os dados experimentais não têm qualidade e estatística suficiente para justificar o uso de ambos os modelos. Com esse argumento, os espectros Mössbauer das três fases δ , M e R foram ajustados com a inclusão do efeito quadrupolar em um único sítio de Eu. Os parâmetros obtidos estão apresentados na tabela 2.9. Os resultados obtidos pelos autores indicam que há diferenças entre as vizinhanças do Eu nas diferentes fases da solução sólida, mas a resolução do experimento Mössbauer do ^{151}Eu é muito baixa para justificar uma discussão mais detalhada dos resultados. No entanto, a largura de linha da fase M é a maior de todos os materiais, e, nesse caso, poderia ser considerado que isto se deve ao fato da presença de dois sítios distintos para o Eu, o que realmente existe na estrutura M. O autor também sugere que a diminuição da largura de linha da fase cúbica, comparativamente à romboédrica, é devida à vizinhança mais uniforme dos íons de Eu. Por fim, a mudança do valor do deslocamento

isomérico indica que as vizinhanças em torno do Eu são diferentes nos dois casos. Isso está de acordo com os dados de cristalografia, que mostram que o número de oxigênios ao redor do Eu na fase cúbica é maior do que no caso romboédrico.

Tabela 2.9. Parâmetros hiperfinos, incluindo uma única interação quadrupolar, para as amostras $\text{Bi}_{2-x}\text{Eu}_x\text{O}_3$ [101].

Composto	δ (mm s ⁻¹)	Γ (mm s ⁻¹)	e^2qQ_r (mm s ⁻¹)	η	χ^2/d
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Cúbico)	0.844(10)	2.08(7)	+4.7(3)	0.74(12)	0.90
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Romboédrico)	0.719(10)	1.88(5)	+5.5(2)	0.63(8)	1.03
$(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.7}(\text{Eu}_2\text{O}_3)_{0.3}$ (Fase M)	0.765(9)	2.25(6)	-6.1(2)	0.70(7)	1.09

• • •

Em resumo, a partir do amplo conjunto de dados reportados anteriormente, pode-se traçar o seguinte quadro:

(I) O sistema $\text{Bi}_{1,5-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ quando dopado com TR não estabiliza na fase monoclinica (α), para dopagens acima de 1%. Para outras dopagens, maiores que 1%, a depender do tipo de processamento do material, outras fases podem ser estabilizadas à temperatura ambiente. A incorporação de cátions terras raras tende a estabilizar as fases δ e β . Enquanto que β se restringe a dopagens menores que 10%, independente do cátion dopante, a fase δ é a mais comumente encontrada, aceitando níveis altos de dopagem.

Além do aspecto de concentração do dopante, os compostos ou fases formados nesse sistema pseudobinário (i.e., $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TR}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$) têm uma forte dependência com o cátion TR específico e o seu raio iônico. Para menores raios iônicos, há uma notável preferência de formação da fase δ . Cátions com maiores raios iônicos também formam a fase δ , porém para um nível de dopagem em torno de 25% surge uma fase romboédrica, que, como dito anteriormente, não pertence ao polimorfismo do Bi_2O_3 . Estas tendências foram extraídas de trabalhos fragmentados, onde se variou pontualmente a concentração do TR dopante ou, mantendo uma determinada dopagem, variou-se o TR sem um critério abrangente.

Tendo como meta uma maior sistematização no estabelecimento de modelos fenomenológicos de formação de fases no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$, foram usados neste trabalho uma série de elementos TR (i.e., Yb^{3+} , Gd^{3+} , Eu^{3+} e Nd^{3+}) com composição nominal no intervalo $0,05 \leq x \leq 0,75$. Essa série foi processada e caracterizada com o intuito de se compreender o comportamento do sistema para uma variedade de elementos

com raios iônicos diferenciados. O Yb^{3+} e o Nd^{3+} foram escolhidos por estarem nos extremos da série lantanídica, representando, ambos, o menor e o maior raio iônico, respectivamente. O Gd^{3+} e o Eu^{3+} possuem raios iônicos intermediários; no entanto, o uso desses átomos possibilita a realização de medidas de espectroscopia Mössbauer, com sondas de ^{155}Gd e de ^{151}Eu . A aplicação da técnica de EM seria, então, bastante inovadora, uma vez que apenas um trabalho na literatura de espectroscopia Mössbauer com fonte de Eu foi encontrado.

(II) Diferentemente da β , δ e R, a fase γ pode ser obtida à temperatura ambiente, como a α , na forma de Bi_2O_3 “puro”. Essa fase recebe a denominação de sillenita e pode ser escrita pela fórmula geral $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,8}^{3+}\square_{0,2})\text{O}_{19,2}$. Aqui, a estrutura é composta por dois sítios, sendo um octaédrico totalmente preenchido por Bi^{3+} e um tetraédrico, 80% preenchido, igualmente por Bi^{3+} . Também é possível introduzir cátions de coordenação IV da sillenita, tais como Fe^{3+} , Ge^{4+} , Ti^{4+} , Al^{3+} e Si^{4+} , que são cátions aparentemente favorecidos para ocupar o sítio tetraédrico, preenchendo as vacâncias e compensando esse excesso de carga positiva com o aumento de íons de oxigênio. Neste caso, a fórmula geral para a sillenita é $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$, onde M representa os cátions que ocupam o sítio tetraédrico. Esse tipo de composto, i.e., sillenita estequiométrica, é bastante estudado, de acordo com a literatura aqui apresentada. No entanto, verifica-se que uma questão pouco explorada é sobre a dopagem do sítio octaédrico. Nesse sítio, quando ocupado pelo Bi^{3+} , existe um par de elétrons solitários (E) que exerce o papel de um oxigênio nesse poliedro. Considerando que todos os Bi^{3+} nesses sítios têm E, surge inevitavelmente a questão se é possível substituir esses cátions de Bi^{3+} por TR, mantendo a estrutura γ . Trabalhos anteriormente reportados indicam uma tendência de que apenas átomos quimicamente similares, ou seja, os que possuem E, podem cumprir esse papel como substitucionais octaédricos (p.ex.

Pb²⁺). No entanto, tentativas de dopagem com óxidos terras raras foram feitas, porém o surgimento de uma fase secundária sempre foi observado.

Assim, propusemo-nos a estudar uma série de sillenitas Bi₁₂MO_{20±δ}, buscando entender o comportamento desse composto quando dopado. A primeira variável nessa série foi o tipo de cátion M (Fe, Ga, Si, Ti ou Al). A seguir, a sillenita com M = Fe [Bi₁₂(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}] foi dopada com Yb, em concentrações diferentes. Essa sillenita foi escolhida, uma vez que o interesse inicial seria na realização das medidas de espectroscopia Mössbauer usando a sonda nuclear ⁵⁷Fe. O elemento dopante escolhido para essa sillenita foi o itérbio, por possuir menor raio iônico dos elementos terras raras, buscando uma maior facilidade de acomodação na rede. Por fim, outros elementos foram usados como M, destacadamente o titânio. Esse composto foi, então, dopado com 5% por diferentes cátions terras raras (Yb, Ho, Dy, Gd, Eu, Sm e Nd). Depois dopou-se com 5% de Yb as sillenitas com M diferentes. Com estas séries objetivou-se estabelecer modelos de comportamento geral para a dopagem das sillenitas.

3.0. Descrição Experimental

Neste capítulo, serão descritas, mais detalhadamente, as técnicas experimentais de síntese e de caracterização empregadas na investigação das propriedades estruturais das amostras de óxido de bismuto e das sillenitas listadas nas tabelas 3.2 – 3.7.

3.1. Preparação das Amostras

O processo de preparação dos compostos adotado neste trabalho foi a da reação de estado sólido (i.e., método cerâmico convencional), no qual uma mistura mecânica dos óxidos precursores foi submetida moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico em atmosfera livre, em forno resistivo tubular. O papel da moagem no processo é homogeneizar, diminuir o tamanho de partículas, aumentar a reatividade e reduzir do tempo de tratamento térmico.

Para a mistura inicial, os precursores foram individualmente pesados em uma balança analítica, em quantidades estequiométricas prescritas, e, a seguir, misturados em um almofariz de ágata, com o auxílio de um pilão.

Na síntese de todos os sistemas estudados neste trabalho foram utilizados óxidos comerciais, em geral sesquióxidos ou dióxidos. Na Tabela 3.1 estão listados os precursores usados, suas respectivas marcas e purezas.

No processo de moagem de alta energia, utilizando-se um moinho de bolas do tipo planetário (marca Fritsch, modelo Pulverisette 6). Os pós foram colocados juntos com bolas de aço endurecido em um vaso de moagem feito de aço inoxidável e processadas mecanicamente com velocidade de rotação de 400 rpm, com pausas de dez minutos a cada uma hora. A razão [massa das esferas]/[massa do pó] foi de 50/1. Foi adicionada acetona

em uma quantidade suficiente para cobrir o material (esferas e pós), ou seja, a moagem foi via úmida. A moagem assim utilizada teve o intuito de garantir maior homogeneidade na mistura dos precursores cominuídos mecanicamente. A escolha da acetona no processo de moagem via úmida deve-se ao fato de ela não reagir com os precursores utilizados, além de evitar a excessiva elevação da temperatura local.

Tabela 3.1. Óxidos Precursores.

Precursor	Marca	Pureza (%)
Bi₂O₃	Aldrich	99,9
Al₂O₃	Aldrich	99,99
Fe₂O₃	Alfa Aesar	99,945
SiO₂	Alfa Aesar	99,99
TiO₂	Alfa Aesar	99,8
Ga₂O₃	Alfa Aesar	99,99
Gd₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Eu₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Ho₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Sm₂O₃	Alfa Aesar	99,99
Dy₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Nd₂O₃	Alfa Aesar	99,9
Yb₂O₃	Alfa Aesar	99,9

A diferença na preparação de cada sistema ou composto foi o tempo de moagem, de temperatura de tratamento térmico e, também, da forma de resfriamento (lento ou rápido). Na verdade, dois regimes de tratamento térmico foram aplicados: (i) Um começando com uma rampa de aquecimento de 32,6 °/min, até chegar à temperatura de 750°C, permanecendo nesse patamar por 6 h, e finalizando com um resfriamento lento. Por resfriamento lento, se entende aquele em que o forno é desligado, com a amostra em seu interior e a temperatura diminuindo de acordo com a inércia do forno e as condições do ambiente (i.e., esfriamento em torno de dez horas).

No outro regime, as amostras foram colocadas diretamente a 800°C em forno pré-aquecido, ou seja, sem rampa; depois de 2h neste patamar, foram rapidamente resfriadas. Nesses casos, as amostras foram retiradas imediatamente do forno, assim que o tempo de patamar térmico foi completado atingido em cerca de 10 minutos. O processo de síntese descrito pode ser esquematizado no fluxograma abaixo:

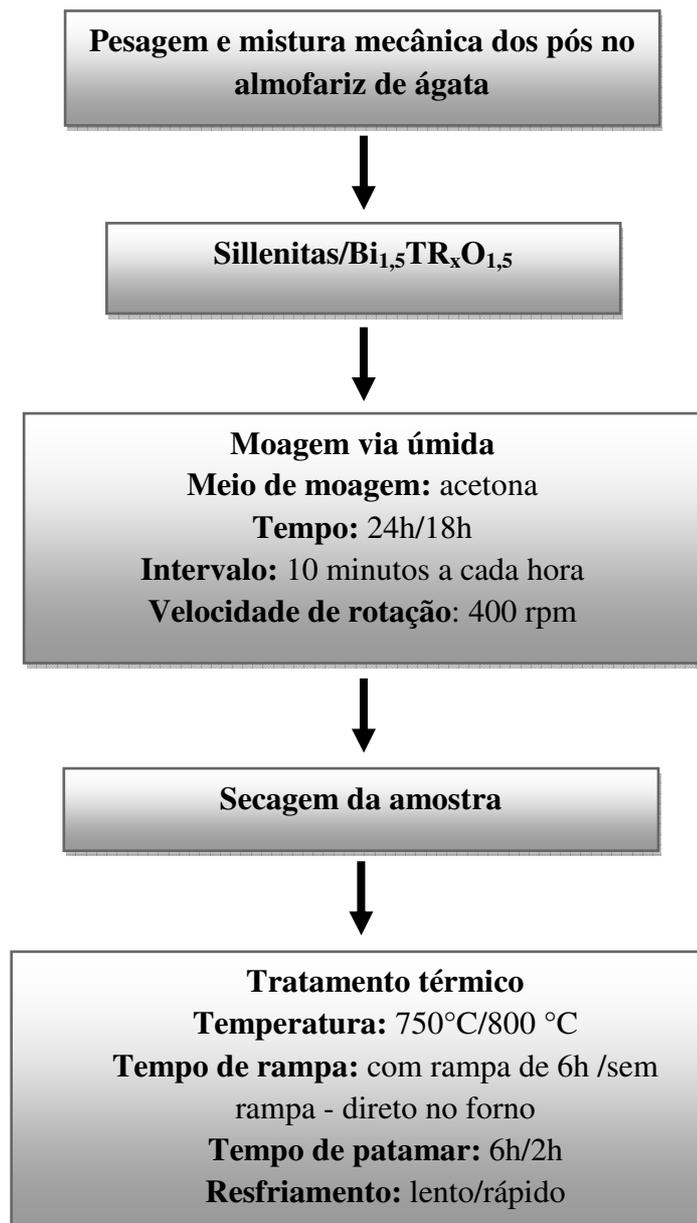


Figura 3.1. Fluxograma do processo de síntese.

O óxido de bismuto puro (i.e., como-recebido ou CR) também foi processado em condições similares aos compostos. As condições de tratamento e códigos são apresentadas na tabela 3.2.

Tabela 3.2. Amostras de Bi_2O_3 -CR processadas mecanicamente e/ou termicamente.

Composto	Moagem	Tratamento Térmico	Resfriamento	Código
Bi_2O_3	-	-	-	Bi_2O_3 -CR
	-	750°C/6h	Lento	Bi_2O_3 -T-1
	6h	750°C/6h	Lento	Bi_2O_3 -MT-1
	-	800°C	Rápido	Bi_2O_3 -T-2
	6h	800°C/2h	Rápido	Bi_2O_3 -MT-2

As tabelas que seguem (3.3 - 3.7) indicam todos os sistemas binários, pseudobinários e ternários preparados e caracterizados e/os códigos de designação dos mesmos, como convencionado para este trabalho.

Tabela 3.3. Amostras do sistema polimorfo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_3$.

Composto				Código
TR=Gd	Eu	Yb	Nd	
$\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$	BiTR5
$\text{Bi}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,90}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,5}$	BiTR10
$\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,85}\text{Yb}_{0,15}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{O}_{1,5}$	BiTR15
$\text{Bi}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,80}\text{Yb}_{0,20}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,80}\text{Nd}_{0,20}\text{O}_{1,5}$	BiTR20
$\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,75}\text{Yb}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	BiTR25
$\text{Bi}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,50}\text{Eu}_{0,50}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,50}\text{Yb}_{0,50}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,50}\text{Nd}_{0,50}\text{O}_{1,5}$	BiTR50
$\text{Bi}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{O}_{1,5}$	$\text{Bi}_{0,25}\text{Yb}_{0,75}\text{O}_{1,5}$	-	BiTR75

Tabela 3.4 Sillenitas puras.

Composto	Código
$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$	BFO
$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{O}_{19,5}$	BGO
$\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$	BAO

Bi₁₂TiO₂₀	BTO
Bi₁₂SiO₂₀	BSO

Tabela 3.5. Sillenitas dopadas com 5% de Yb.

Composto	Código
Bi_{11,4}Yb_{0,6}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	BFO-Yb5
Bi_{11,4}Yb_{0,6}(Bi_{0,5}Ga_{0,5})O_{19,5}	BGO-Yb5
Bi_{11,4}Yb_{0,6}(Bi_{0,5}Al_{0,5})O_{19,5}	BAO-Yb5
Bi_{11,4}Yb_{0,6}TiO₂₀	BTO-Yb5
Bi_{11,4}Yb_{0,6}SiO₂₀	BSO-Yb5

Tabela 3.6. Sillenitas BFO dopadas com diferentes concentrações de Yb.

Composto	Código
Bi_(12-x)Yb_x(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	
Bi_{11,6}Yb_{0,6}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	BFO5
Bi_{10,8}Yb_{1,2}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	BFO10
Bi_{9,6}Yb_{2,4}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	BFO20
Bi_{6,0}Yb_{6,0}(Bi_{0,5}Fe_{0,5})O_{19,5}	BFO50

Tabela 3.7. Sillenitas BTO dopadas com 5% de diferentes terras raras.

Composto	Códigos
Bi_(12-x)Yb_xTiO₂₀	
Bi_{11,4}Yb_{0,6}TiO₂₀	BTO-Yb5
Bi_{11,4}Ho_{0,6}TiO₂₀	BTO-Ho5
Bi_{11,4}Dy_{0,6}TiO₂₀	BTO-Dy5
Bi_{11,4}Gd_{0,6}TiO₂₀	BTO-Gd5
Bi_{11,4}Eu_{0,6}TiO₂₀	BTO-Eu5
Bi_{11,4}Sm_{0,6}TiO₂₀	BTO-Sm5
Bi_{11,4}Nd_{0,6}TiO₂₀	BTO-Nd5

3.2. Técnicas de Caracterização

Na caracterização das amostras foram aplicadas as seguintes técnicas: difração de raios X (DRX), espectroscopia Mössbauer (EM), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia por dispersão em energia (EDS) e análise térmica diferencial e termogravimetria (ATD/TG).

3.2.1. Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram ordinariamente coletados em um difratômetro convencional (Shimadzu, modelo XRD-6000), operado na geometria $\theta - 2\theta$. A radiação utilizada foi a K_{α} do cobre ($\lambda_1 = 1,540598$ e $\lambda_2 = 1,544426$). As varreduras angulares para a difração de raios X foram tomadas de 10° até 80° (2θ), usando-se um passo de 0.02 (2θ) e um tempo de acúmulo de contagem de quatro segundos por passo.

As fases foram identificadas com o uso do programa X'Pert Highscore, da PANalytical B.V, utilizando o banco de dados do JCPDS PDF [102] e ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) [103]. Posteriormente, foi realizado o refinamento Rietveld da maioria dos difratogramas utilizando o programa de análise FullProf [104], para ajuste pelo critério dos mínimos quadrados [105]. Propriedades e parâmetros cristalográficos foram obtidos a partir dessas análises. A qualidade do refinamento da estrutura foi avaliada pelos fatores R_p , R_{EXP} e R_{WP} [106, 107], que são os indicadores mais significativos da concordância entre o modelo de estrutura cristalina (intensidade calculada) e a estrutura real (intensidade observada). As estruturas das amostras foram visualizadas (graficamente) usando o programa Diamond [108]. Os difratogramas são apresentados de duas formas: só com o padrão experimental, na qual os picos estão indexados de acordo com os padrões

constantes nas fichas do JCPDS e, também, refinados, (padrões experimentais e teóricos) com as respectivas barras de identificação de fase e de erros.

A fim de se verificar a existência das diferentes fases previstas para o Bi_2O_3 em alta temperatura, o composto como-recebido foi caracterizado por difração de raios X em um difratômetro (D8 Advance da Bruker), com radiação K_α do cobre, usando uma câmara de temperatura marca Anton Paar, modelo XRK900. Em um ciclo de aquecimento e resfriamento, levou-se o Bi_2O_3 -CR a passar por temperaturas onde, de acordo com a literatura [11, 17, 29, 109] devem ocorrer transformações de fases. Assim, partindo da temperatura ambiente (25°C), elevou-se a temperatura até atingir 770°C e, então, retornando à temperatura ambiente. Antes de todas as medidas houve um tempo de estabilização (15 min), na tentativa de se maximizar a conversão de fase respectiva àquela temperatura (meta)estável. A tabela 3.8 mostra as temperaturas das medidas e os códigos de denominação das amostras.

Tabela 3.8. Temperaturas de medida da difração de raios X do Bi_2O_3 .

Composto	Temperatura da medida	Regime	Código
Bi_2O_3	670°C	Aquecimento	670°C-A
	770°C	''	770°C
	670°C	Resfriamento	670°C-R
	600°C	''	600°C-R
	550°C	''	550°C-R
	470°C	''	470°C-R
	25°C	''	25°C-R

3.2.2. MEV e EDS

A fim de se observar a morfologia das amostras, micrografias foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca Shimadzu (modelo SuperScan SS-550), acoplado a um analisador de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) (detector S-EDX 500). A técnica de EDS é um dos recursos do MEV na qual é possível detectar algum tipo de contaminação originada do vaso ou das esferas utilizadas na moagem e aferir as porcentagens estequiométricas da solução sólida.

Para facilitar a interação do feixe de elétrons focalizado sobre a área estudada, melhorando assim o contraste da imagem, as amostras foram preparadas sendo cobertas com uma camada ultrafina de ouro de poucos nanômetros de espessura, pelo processo de pulverização catódica (*sputtering*) [110].

3.2.3. Espectroscopia Mössbauer (EM)

As amostras contendo átomos de Gd e Eu foram medidas pela técnica de EM. Para o sistema $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$, as medidas foram realizadas em baixa temperatura ($\sim 8\text{K}$), com energia 86,5 keV do ^{155}Gd , emitida por uma fonte radioativa de $^{156}\text{EuPd}_3$. Para o sistema $\text{Bi}_{1,5-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$, as medidas foram feitas utilizando-se a energia de 21,6keV do ^{151}Eu , emitida por uma fonte radioativa de $^{151}\text{Sm}/\text{SmF}_3$. Para os sistemas de ferritas e hexaferritas, as medidas de EM foram realizadas em temperatura ambiente, com energia de 14,4keV do ^{57}Fe , emitida por uma fonte radioativa de ^{57}Co . É importante salientar que algumas sillenitas contendo átomos de Fe não foram destaques na espectroscopia Mössbauer por apresentar uma quantidade de átomos de Bi superior às do Fe, blindando a radiação e impossibilitando a realização da medida.

O espectrômetro Mössbauer empregado neste trabalho é composto de um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronk GmbH - modelo MA 351) responsável pelo movimento da fonte radioativa, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis (marca Halder Elektronk GmbH - modelo MR 351). A radiação transmitida é medida por um detector de estado sólido (marca CANBERRA – modelo GL0510), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca EG&G ORTEC- modelo 556). Um pré-amplificador apropriado (marca CANBERRA – modelo 2101/N) encontra-se acoplado na saída do detector gerando um sinal proporcional à energia detectada. O sinal é diferenciado e efetivamente amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA- modelo 2024). Na sequência, o sinal gerado pelo amplificador é selecionado por um analisador monocanal (EG&G ORTEC- modelo 550A), que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador contendo uma placa de aquisição, isto é, um analisador multicanal que armazena os dados em até 2048 “canais” (marca EG&G ORTEC- modelo MCS 32).

Para as medidas Mössbauer no ^{155}Gd foi utilizado um criostato a He líquido (marca JANIS – modelo SVT-40). A geometria de medida foi vertical, estando a amostra dentro do criostato, com função de onda senoidal, de modo a eliminar a contribuição da aceleração da gravidade. A geometria de medida para o ^{151}Eu é horizontal com função de onda triangular.

As amostras caracterizadas por esta técnica foram pesadas e encapsuladas em recipientes de acrílico (*plexiglass*), no caso de medidas em temperatura ambiente, e em recipiente específico do equipamento para as amostras em baixa temperatura. A massa usada de amostra foi calculada para aperfeiçoar a medida, visando uma forma delgada o suficiente, para que a radiação possa atravessá-la sem ser excessivamente atenuada pelos mecanismos habituais de absorção da matéria.

Para ajustar os espectros experimentais foi usado o programa NORMOS. Este programa (comercial) é orientado para o ajuste dos dados da espectroscopia Mössbauer, permitindo o ajuste de linhas lorentzianas discretas e de distribuições de campos hiperfinos. Também é possível graficar os subspectros individuais de todos os sítios os quais, quando somados representam todo o espectro teórico obtido.

3.2.4. Análise Térmica Diferencial (ATD) /Termogravimetria (TG)

A técnica de ATD (ou DTA, do inglês: *Differential Thermal Analysis*), foi realizada usando o equipamento Netzsch (Modelo: STA 409 PG/4/G Luxx). Durante o processo de medida, a amostra foi aquecida e resfriada com taxa de variação de temperatura programável de 10K/min, de forma a ocorrer variações de temperatura endotérmica e exotérmica detectadas por picos característicos na medida resultante. Os picos registrados forneceram os valores das temperaturas nas quais ocorrem as mudanças na amostra, indicando a existência de formas polimórficas [111,112].

A termogravimetria (TG) é a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura (aquecimento ou resfriamento), cuja variação também é controlada.

Dessa forma, foi possível estudar comportamento do Bi_2O_3 em alta temperatura, visando detectar as fases ditas metaestáveis durante o aquecimento até 770°C e o retorno à temperatura ambiente.

4.0. Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados os resultados de caracterização e as discussões respectivas aos diferentes sistemas aqui estudados, baseados no óxido de bismuto (Bi_2O_3). Primeiramente, será apresentado o estudo difratométrico do Bi_2O_3 “puro”, processado em diferentes condições. Na sequência, virão os resultados referentes ao sistema polimorfo Bi-TR e às sillenitas.

4.1. O Bi_2O_3 Precursor

A Figura 4.1a mostra o difratograma do Bi_2O_3 – CR, com os planos cristalográficos indexados. A Fig. 4.1b apresenta o mesmo difratograma, agora refinado. Percebe-se que o óxido está cristalizado na estrutura monoclinica (α), com grupo espacial $P421c$, de acordo com o reportado anteriormente na literatura [39], e sem a presença de fases secundárias (ao menos dentro da resolução de técnica) [15]. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros de rede desta amostra e das outras de Bi_2O_3 –CR tratadas em diferentes condições. Também é possível verificar, pela Figura 4.2a, que o mesmo Bi_2O_3 , tratado termicamente, mostra a mesma estrutura monoclinica (α), apresentando, inclusive, valores de parâmetros de rede aproximadamente iguais. O difratograma refinado da Fig. 4.2b, cuja amostra diferencia-se da Fig. 4.2a pela moagem prévia ao tratamento térmico, mostra que a estrutura monoclinica também permanece inalterada, bem como seus parâmetros de rede. Os picos da difração aparecem bem alargados, indicando a presença de cristalitos cominuídos devido à moagem. Uma leve alteração na estrutura cristalina pode ser considerada, pela introdução de defeitos. Por outro lado, observa-se que o processo de moagem não resulta em contaminação.

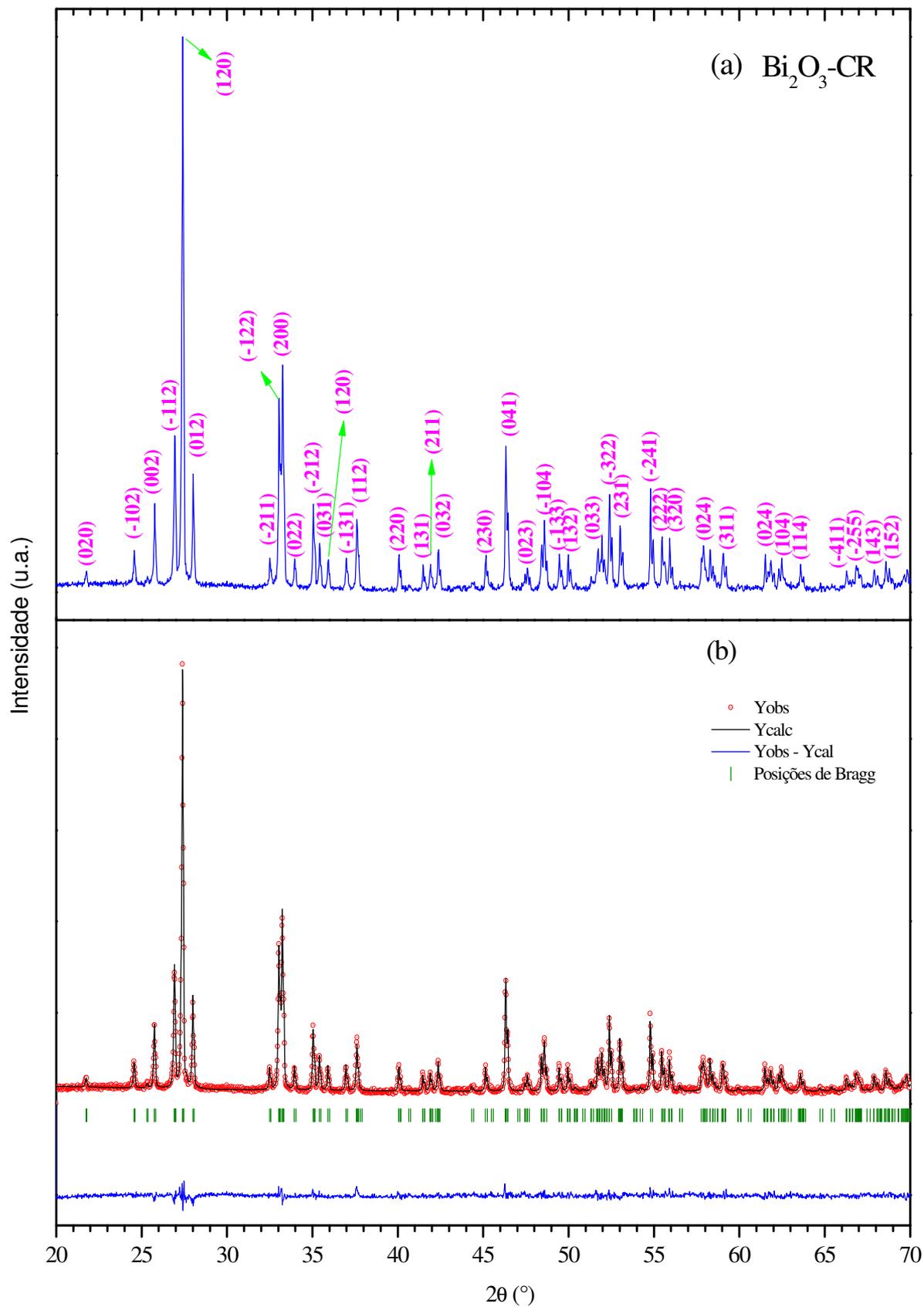


Figura 4.1. Perfil experimental de difração para o Bi_2O_3 precursor, com os picos indexados da estrutura monoclinica (a); difratograma refinado do mesmo óxido (b).

Tabela 4.1. Parâmetros de rede da amostras de Bi_2O_3 -CR processadas mecanicamente e/ou termicamente.

Amostras	Parâmetros de rede			
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
Bi_2O_3 -CR	5,8484	8,1675	7,5103	112,9740
Bi_2O_3 -T-1	5,8482	8,1682	7,5104	112,9605
Bi_2O_3 -MT-1	5,8488	8,1655	7,5108	112,9762
Bi_2O_3 -T-2	5,8492	8,1699	7,5122	112,9810
Bi_2O_3 -MT-2	5,8494	8,1667	7,5105	112,9794

A Fig. 4.3a apresenta o difratograma da amostra Bi_2O_3 -T-2, também com os planos cristalográficos da estrutura monoclinica (α) indexados. O difratograma refinado da amostra Bi_2O_3 -MT-2 é apresentado na Figura 4.3b e, em comparação com o difratograma da Figura 4.2b, é possível notar que há diferença entre a largura dos picos. Neste último difratograma, os picos aparecem mais estreitos, indicando uma fase melhor cristalizada, o que pode ser atribuído à maior temperatura do tratamento térmico aplicado.

Em resumo, todos os difratogramas apresentados mostram a fase α com padrões semelhantes e, igualmente, referentes à estrutura monoclinica. Isso confirma a tendência do Bi_2O_3 de manter ou retornar à fase α depois de aquecido, independentemente das condições de tratamento e resfriamento, e justifica porque em temperatura ambiente, α é considerada a mais estável das fases existentes para o Bi_2O_3 . Diferenças de intensidade dos picos foram observadas em todos os padrões, o que se pode ser atribuído à orientação preferencial dos agregados no porta-amostra do difratômetro. Mas em nenhuma das situações verificadas, outras fases foram identificadas.

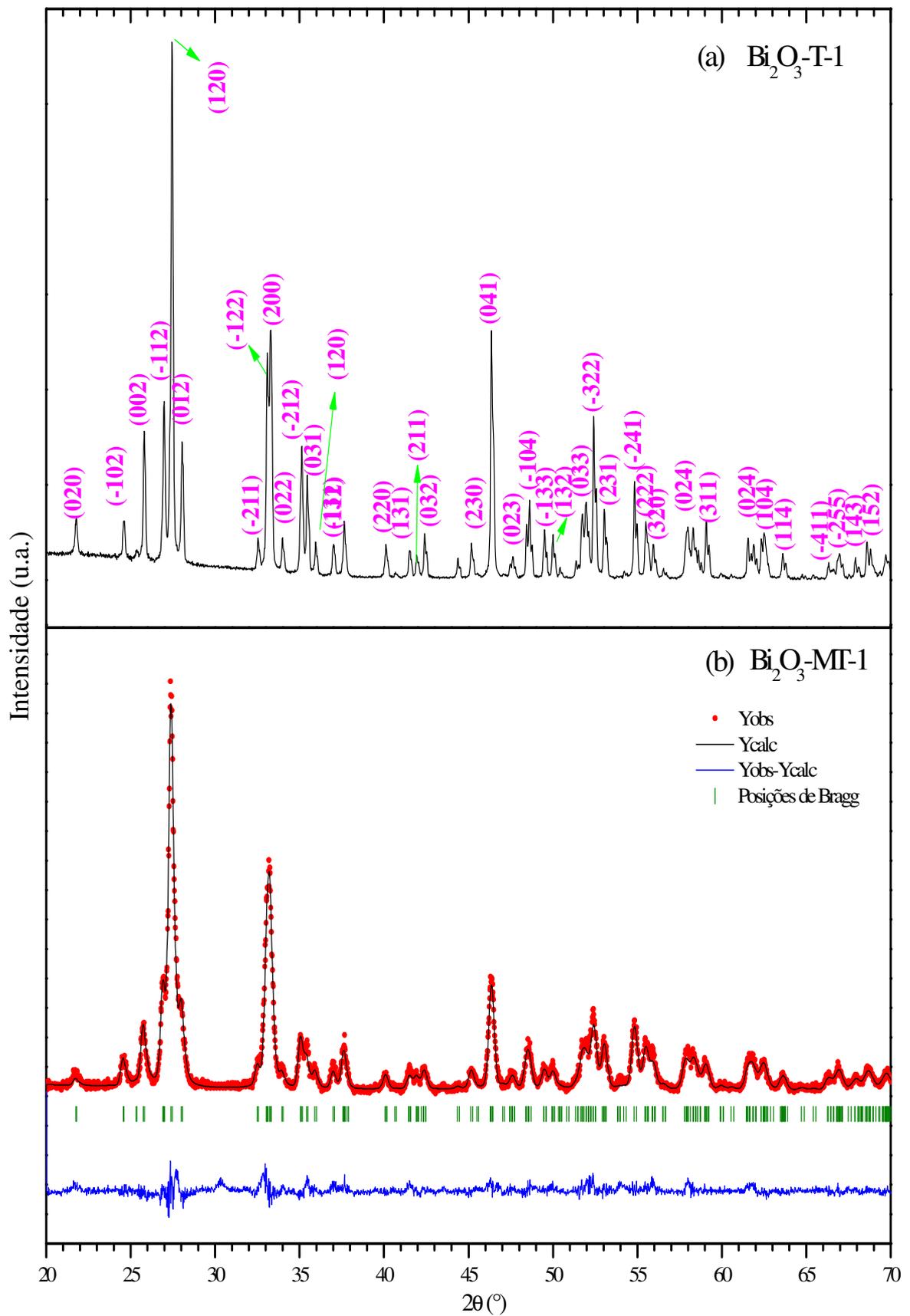


Figura 4.2. Difratogramas do (a) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-T-1}$ e (b) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MT-1}$.

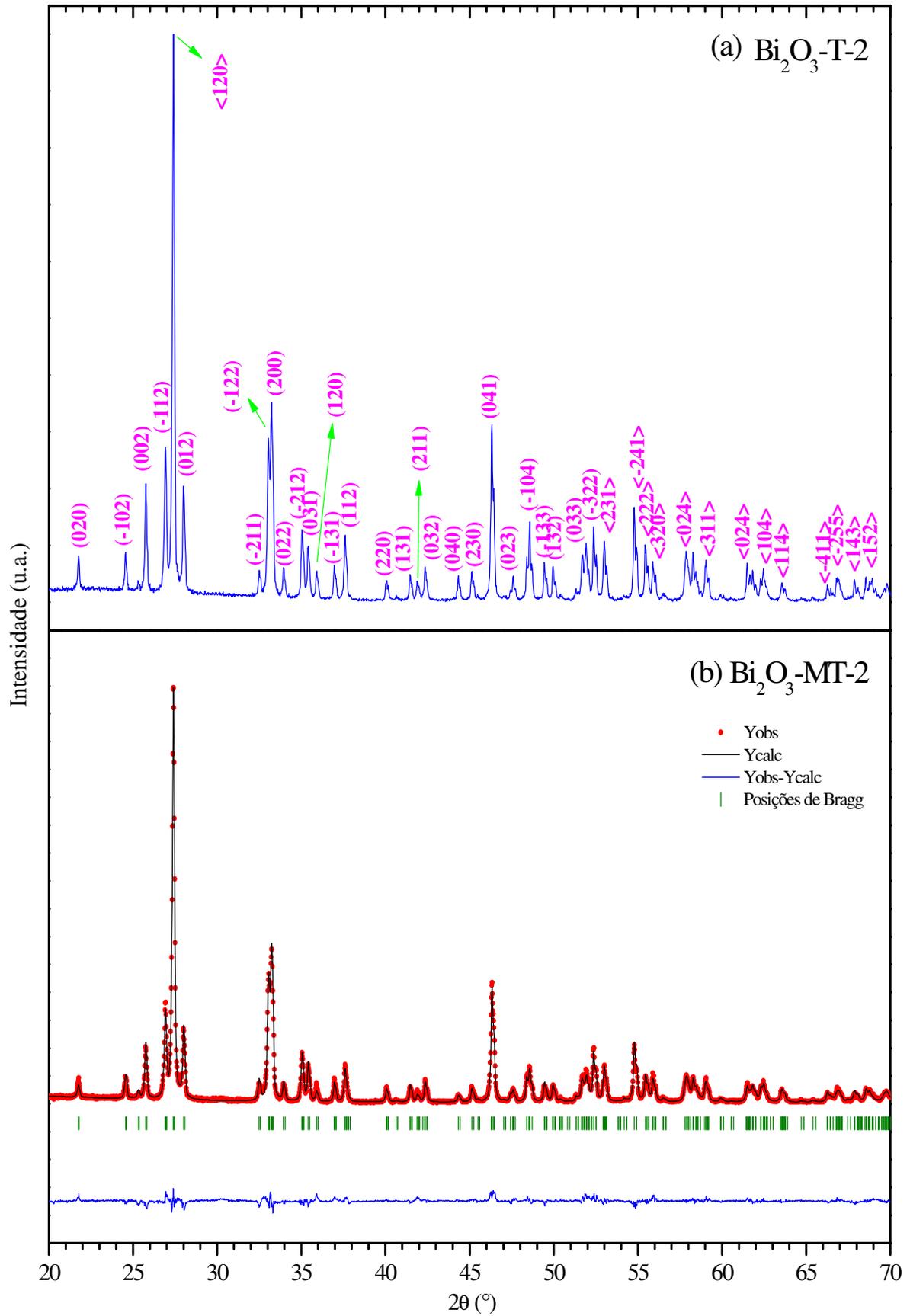


Figura 4.3. Difratogramas do Bi_2O_3 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-T-2}$ (a) e $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-MT-2}$ (b).

A Figura 4.4 apresenta o desenho da estrutura cristalina da fase monoclínica α , confeccionado a partir dos dados obtidos do refinamento Rietveld.

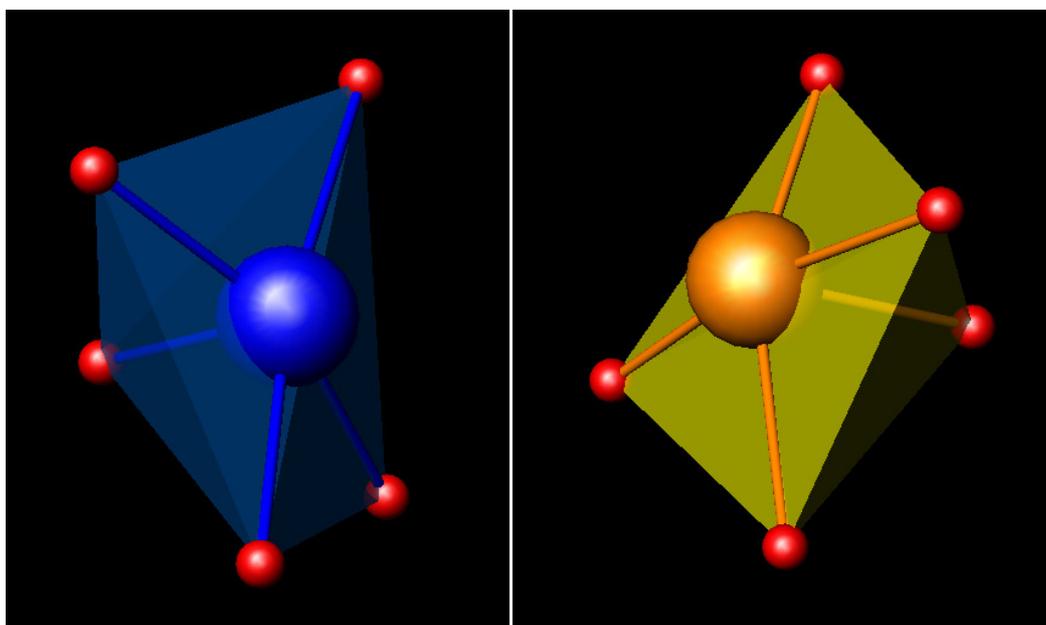
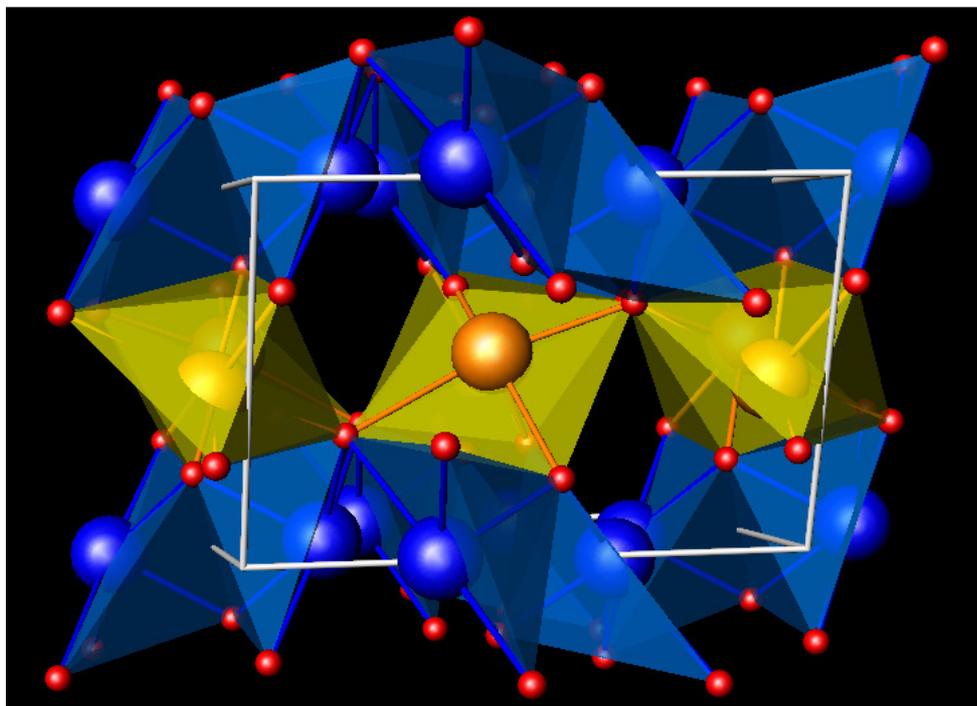


Figura 4.4. Estrutura cristalina monoclínica (α) (a), sítio 1 com coordenação V para o Bi (b) e sítio 2 com coordenação V para o Bi (c).

De acordo com o diagrama de fases do Bi_2O_3 [16], descrito na seção 2.0, existem fases que se formam em alta temperatura. As transformações de fases do Bi_2O_3 polimorfo foram verificadas através das medidas da *Análise Térmica Diferencial* (ATD) e *Análise Termogravimétrica* (TGA), Figura 4.5. Essas medidas foram realizadas quando o Bi_2O_3 foi aquecido até 770°C e, depois, resfriado. Entretanto, de acordo com a medida TGA, o ciclo ocorre sem perda de massa, pois esta se mantém praticamente constante durante todo o processo. Na curva de ATD é possível identificar temperaturas onde há transformações de fases. Durante o aquecimento, em $741,4^\circ\text{C}$ há uma transformação endotérmica de fase para uma estrutura que deve ser manter até 770°C . Essa, plausivelmente, é a fase δ , que é estável acima de 730°C , de acordo com Harwig e Gerards [5]. Depois deste máximo de temperatura, a amostra foi resfriada, sendo observada uma transformação exotérmica em $651,3^\circ\text{C}$ e, outra, em $568,7^\circ\text{C}$. A primeira pode ser atribuída tanto à fase δ quanto à fase γ , pois as temperaturas de formação destas são bem próximas (650°C e 640°C , respectivamente) [16]. A segunda temperatura deve ser respectiva a uma transformação para a fase α , uma vez que esta se forma em torno de 500°C , permanecendo até a temperatura ambiente [23, 108]. De acordo com o mapa das regiões de temperatura de estabilização e formação para o polimorfo Bi_2O_3 (Figura 2.5, seção 2), quando a fase α se forma em torno de 500°C , ela é proveniente da fase γ . Logo, a transformação observada no em $651,3^\circ\text{C}$ é mais um indicativo da formação da fase γ . Dessa forma, a fase β não é identificada na medida de ATD. Os pontos vermelhos na Figura 4.5 indicam as temperaturas em que medidas de raios X em alta temperatura foram realizadas.

A figura 4.6 apresenta os difratogramas das amostras em alta temperatura no ciclo (de aquecimento/resfriamento), que comprovam a formação das fases acima indicadas, à exceção da fase β , que não foi aqui observada.

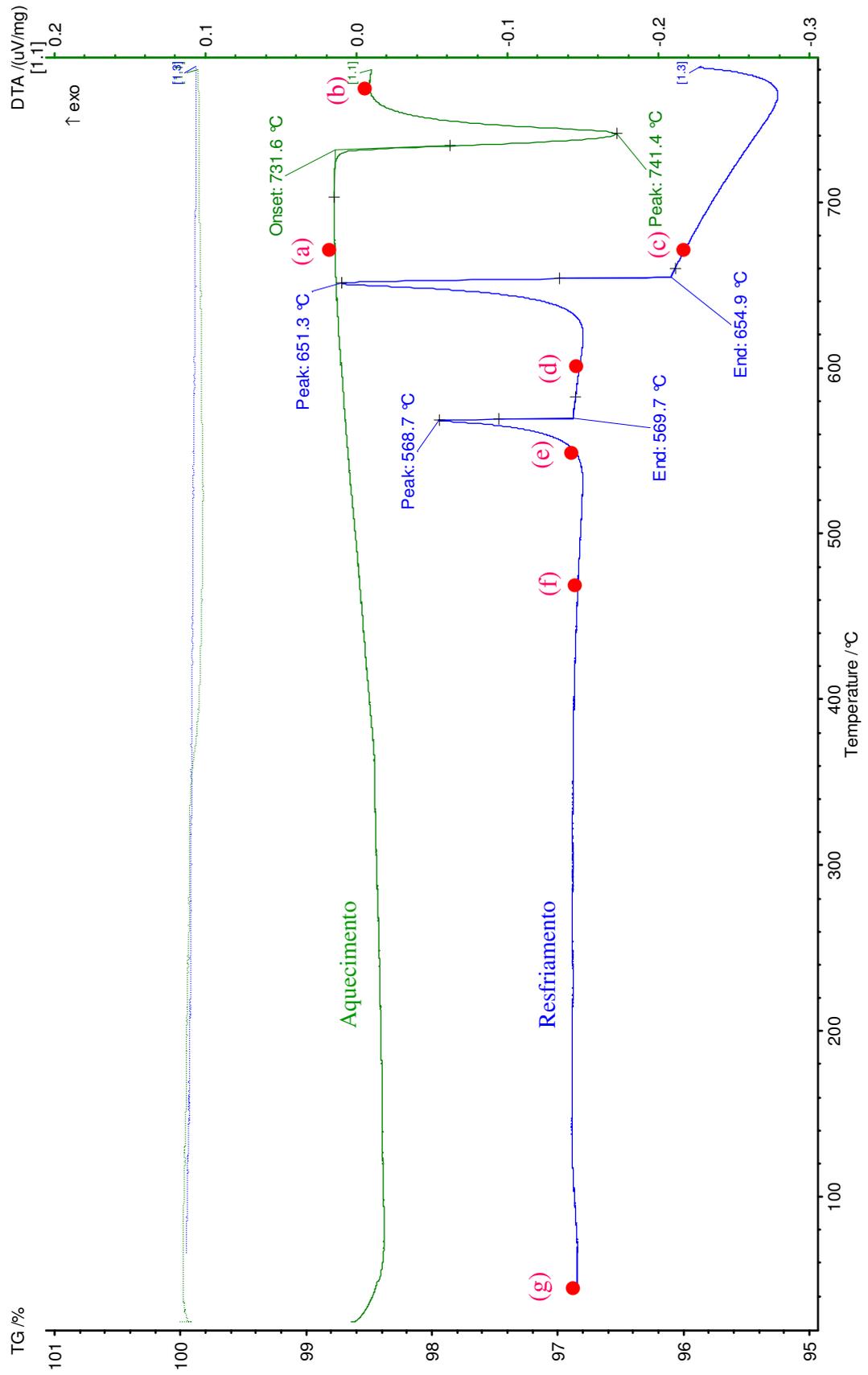


Figura 4.5. Medidas de TGA/TG do Bi_2O_3 .

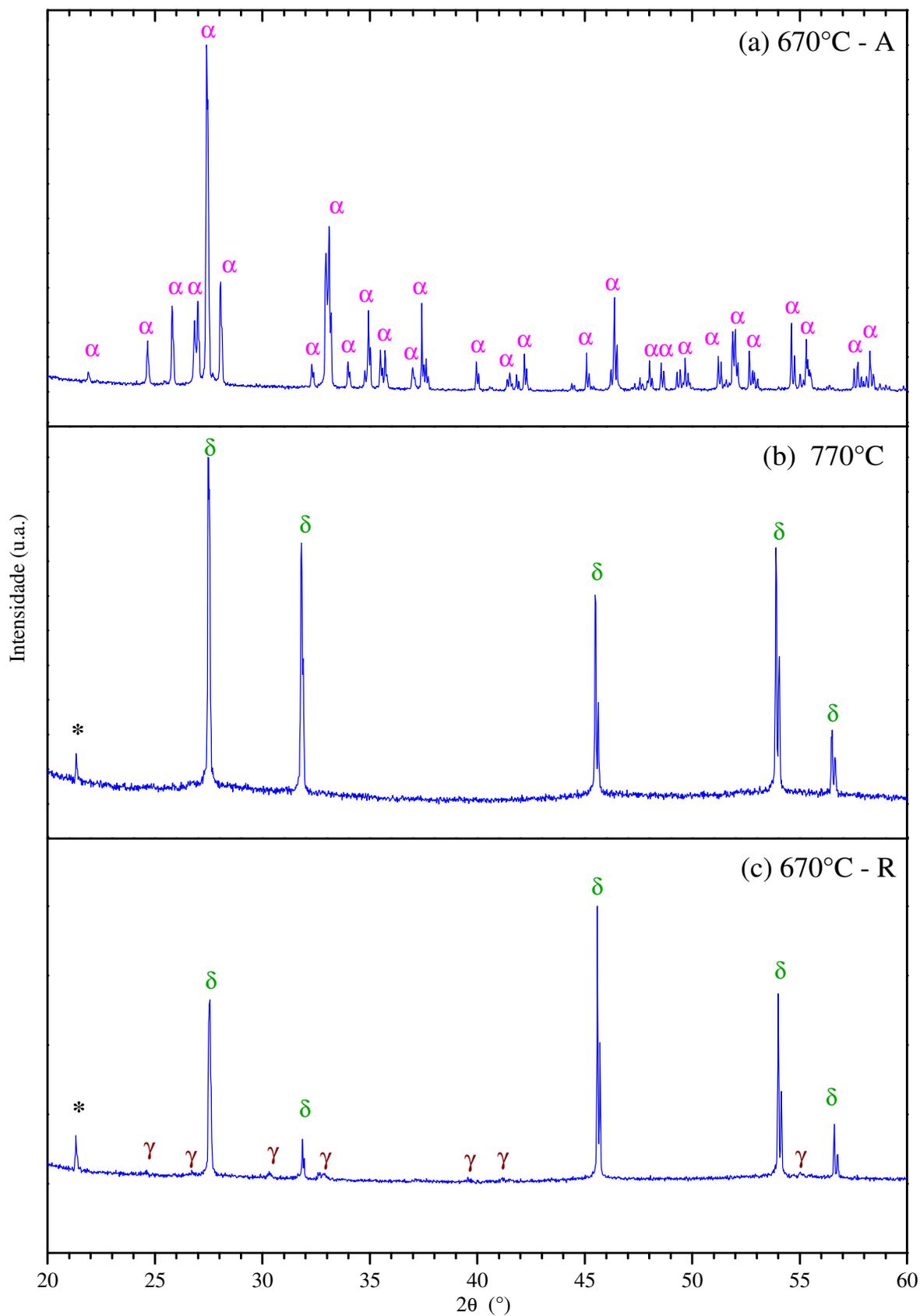
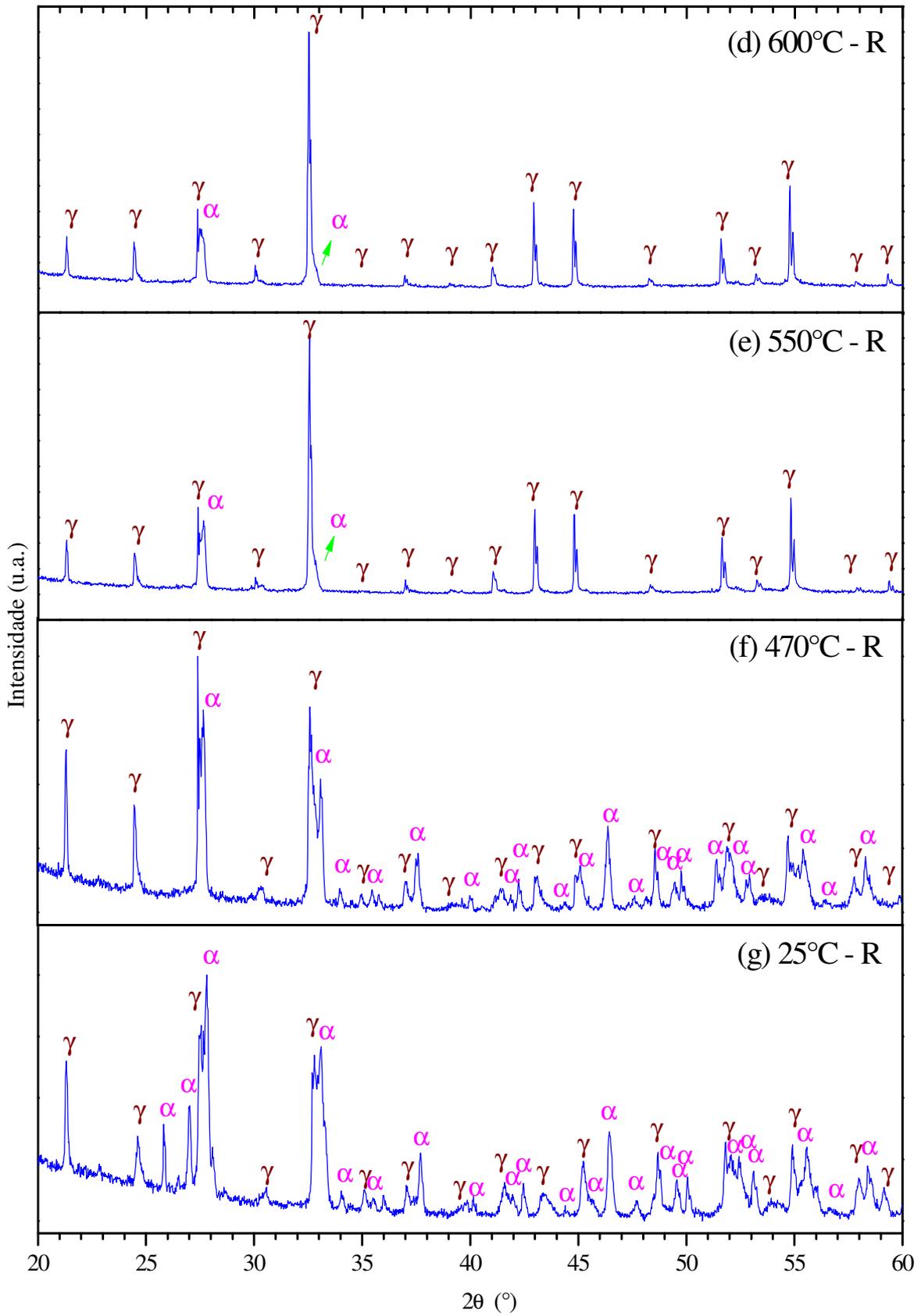


Figura 4.6. Difratomogramas do Bi_2O_3 obtidos no aquecimento (A) em 670 °C (a), 770 °C (b) e no resfriamento (R) em (c) 670 °C, 600 °C (d), 550 °C (e), 470 °C (f) e 25 °C (g).

Figura 4.6 - continuação.



Como observado no DTA, há uma mudança de fase em 741,4°C. Por esse motivo, foram realizadas medidas antes e depois dessa temperatura. Até 670°C a fase α se mantém (Fig. 4.6a). A variação mais visível é o deslocamento dos picos para a esquerda, em comparação com os picos do difratograma medido em temperatura ambiente (Fig. 4.1), como era de se esperar. Isso acontece porque, em alta temperatura, a agitação térmica dos átomos é maior causando uma variação nos parâmetros térmicos anisotrópicos, que estão diretamente relacionados com os parâmetros de rede.

Após alcançar a temperatura de 670°C, o Bi_2O_3 continuou a ser aquecido até 770°C. Como é possível observar na Figura 4.6b, uma nova estrutura é formada, com parâmetros compatíveis com a fase δ . Este resultado está de acordo com resultados reportados na literatura [1].

Depois de atingir a temperatura de 770°C, iniciou-se o resfriamento do Bi_2O_3 . Uma nova medida foi realizada em 670 °C (Figura 4.6c), visando comparar com a medida nessa mesma temperatura durante o aquecimento. A estrutura δ ainda permanece e segundo o DTA, deveria se manter estável até ~ 654°C. Entretanto, picos referentes à fase γ são detectados, embora com uma intensidade ainda muito baixa. Pode-se entender esse resultado como um começo da transformação da fase δ para γ . Há um pequeno deslocamento dos picos para ângulos maiores quando a temperatura diminui de 770°C para 670°C, comprovando a influência da temperatura sobre os parâmetros de rede. Continuando o resfriamento, em 600°C (Figura 4.6d) a estrutura γ já está completamente formada, mantendo-se como fase única até 550°C (Figura 4.6e). Consistentemente com os resultados de DTA, a fase β não é verificada. À medida que a temperatura diminui, picos referentes à fase α são detectados e, em 470°C (Figura 4.6f), as duas fases (γ e α) coexistem. Ao retornar à temperatura ambiente (Figura 4.6g), as duas fases ainda se

mantêm, diferentemente dos difratogramas das amostras de Bi_2O_3 medidas em temperatura ambiente (Figuras 4.1, 4.2 e 4.3).

4.2. Sistema polimorfo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ (Bi-TR)

4.2.1. Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$

A figura 4.7 mostra os difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$, com concentração molar, x , de itérbio variando entre $x=0,05$ e $x=0,75$.

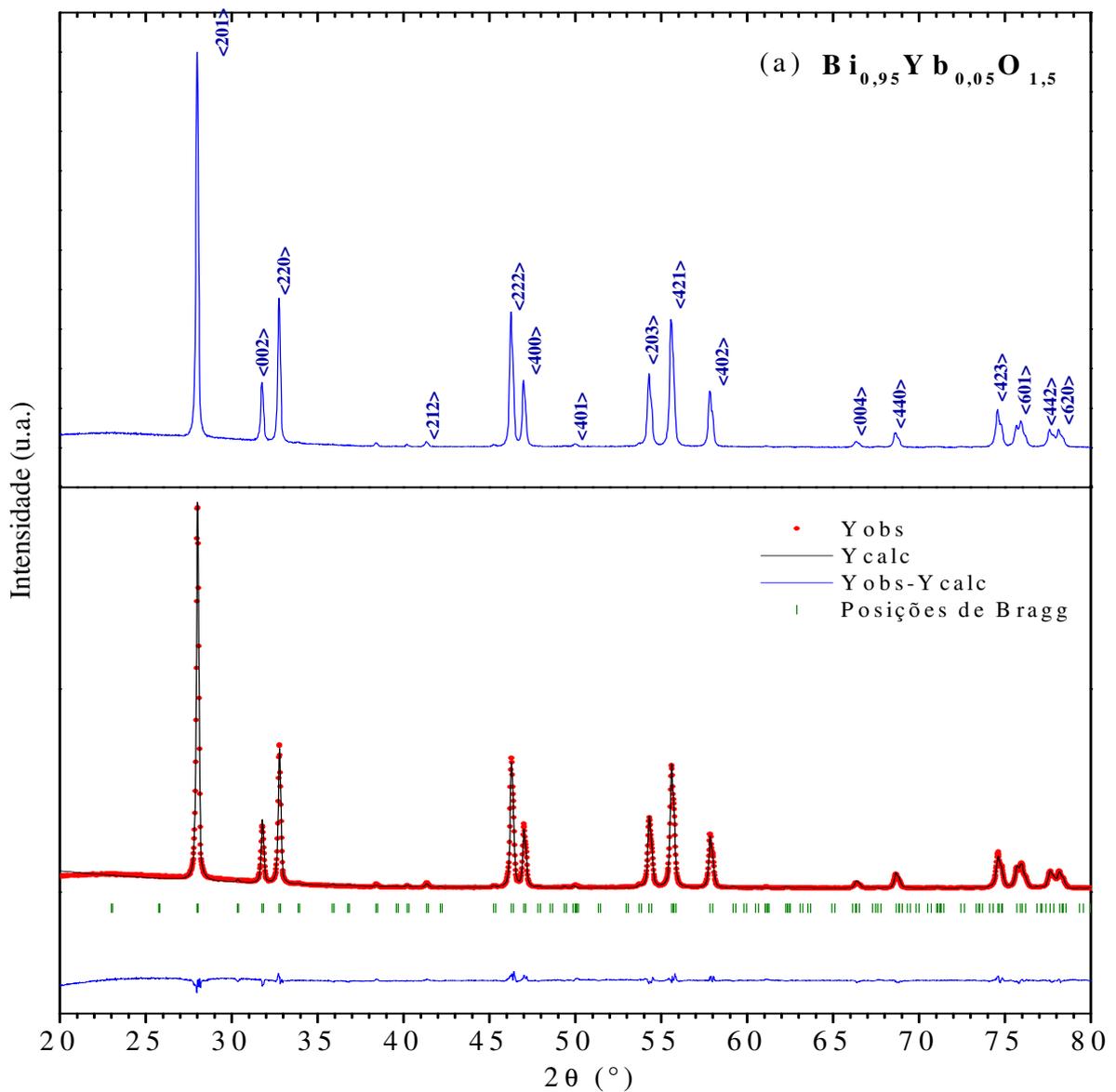


Figura 4.7. Difratogramas e refinamentos Rietveld para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{Yb}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ (a), $\text{Bi}_{0,90}\text{Yb}_{0,10}\text{O}_{1,5}$ (b), $\text{Bi}_{0,85}\text{Yb}_{0,15}\text{O}_{1,5}$ (c), $\text{Bi}_{0,8}\text{Yb}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ (d), $\text{Bi}_{0,75}\text{Yb}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ (e), $\text{Bi}_{0,5}\text{Yb}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ (f), $\text{Bi}_{0,25}\text{Yb}_{0,75}\text{O}_{1,5}$ (g); as cores representam as fases: β ; δ e Yb_2O_3 .

Figura 4.7 – continuação.

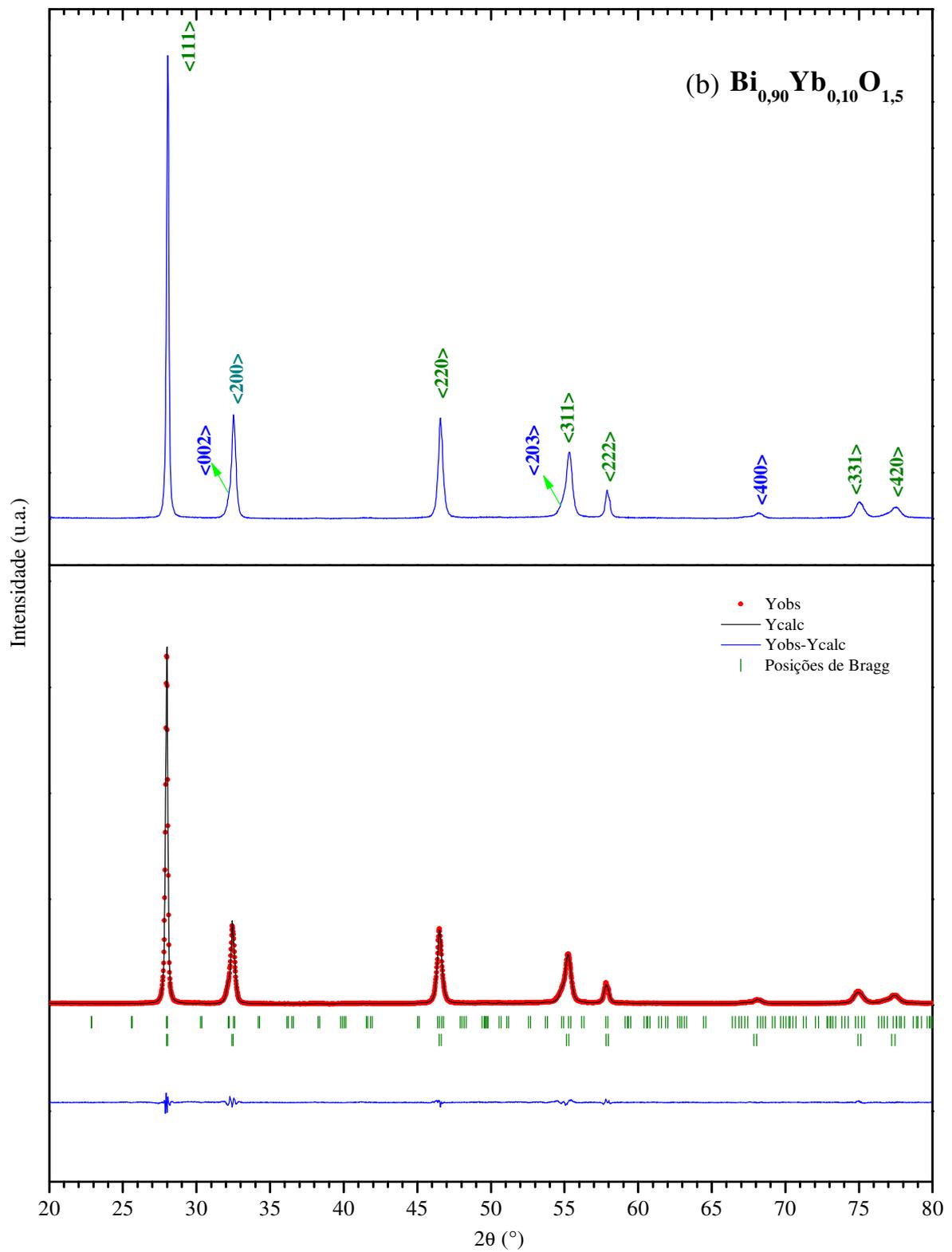


Figura 4.7 – continuação.

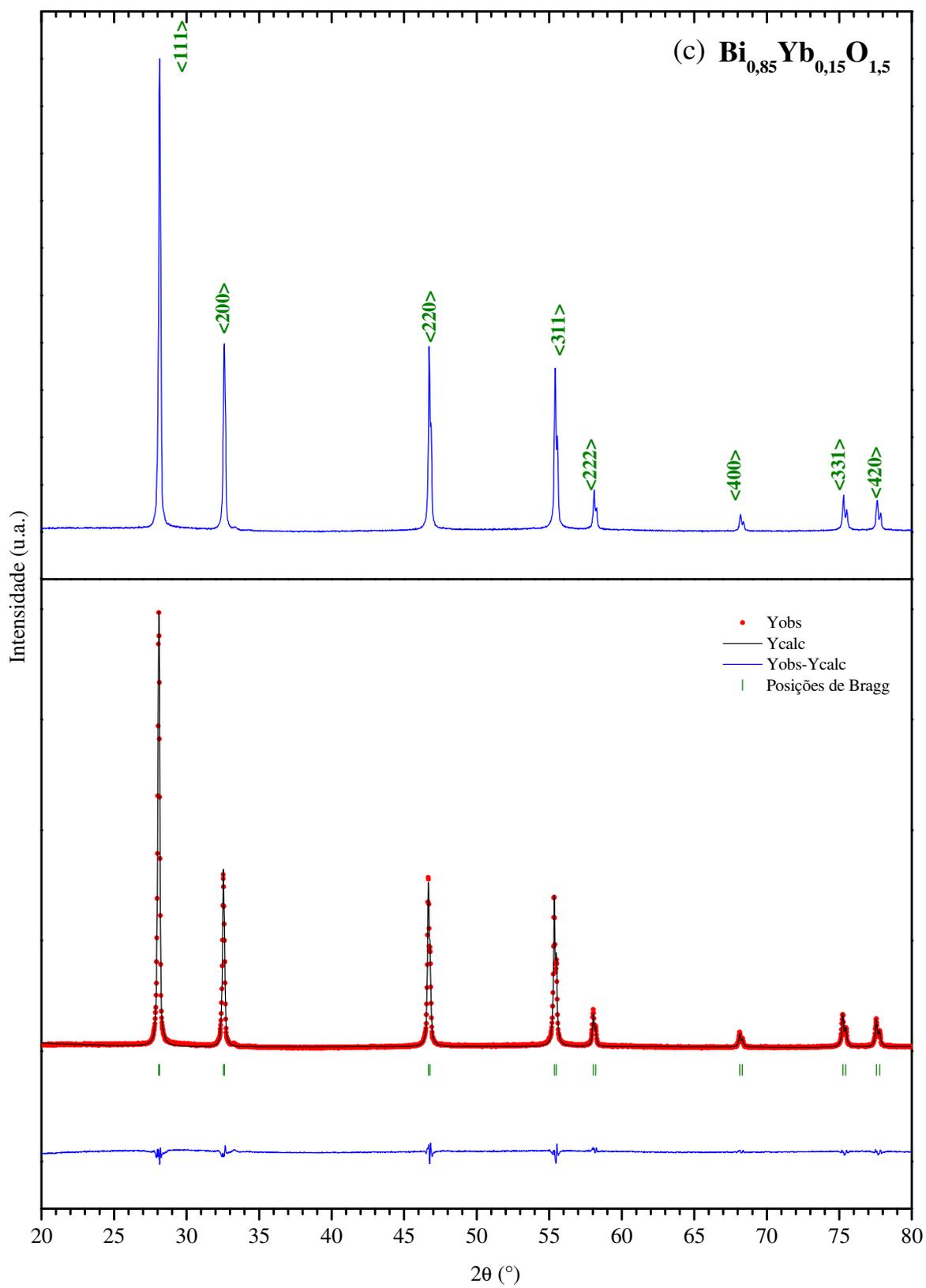


Figura 4.7 – continuação.

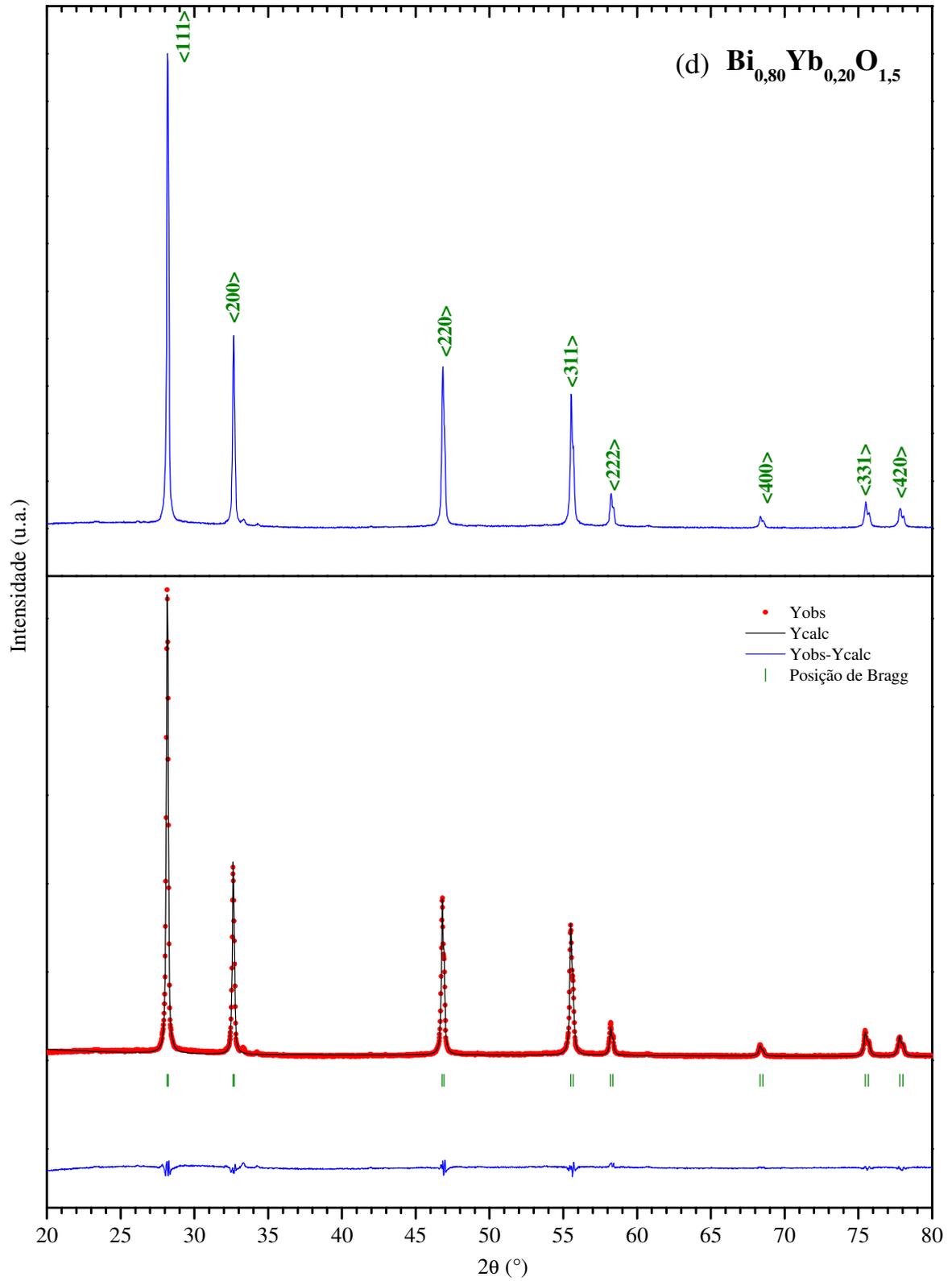


Figura 4.7 – continuação.

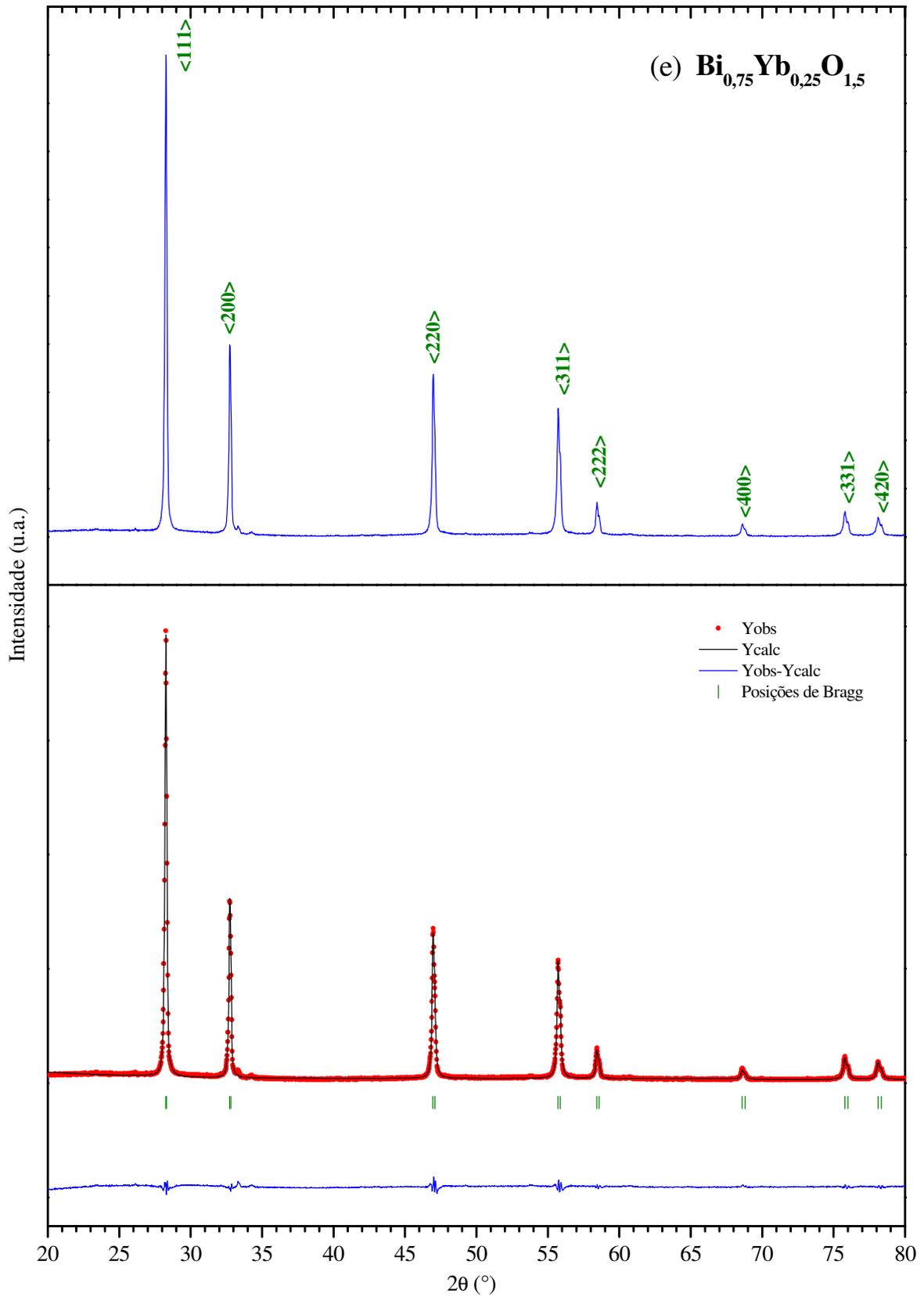


Figura 4.7 – continuação.

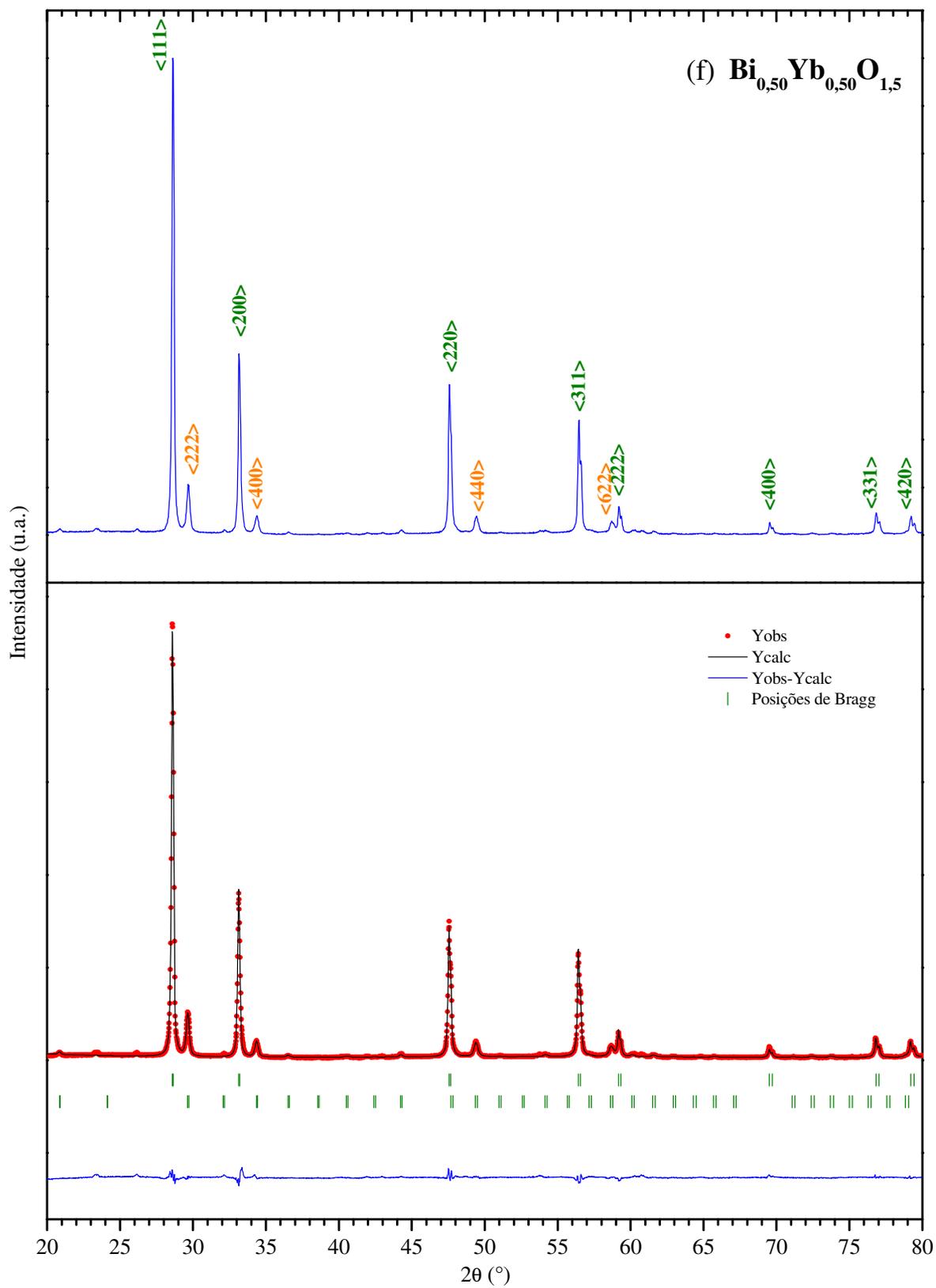
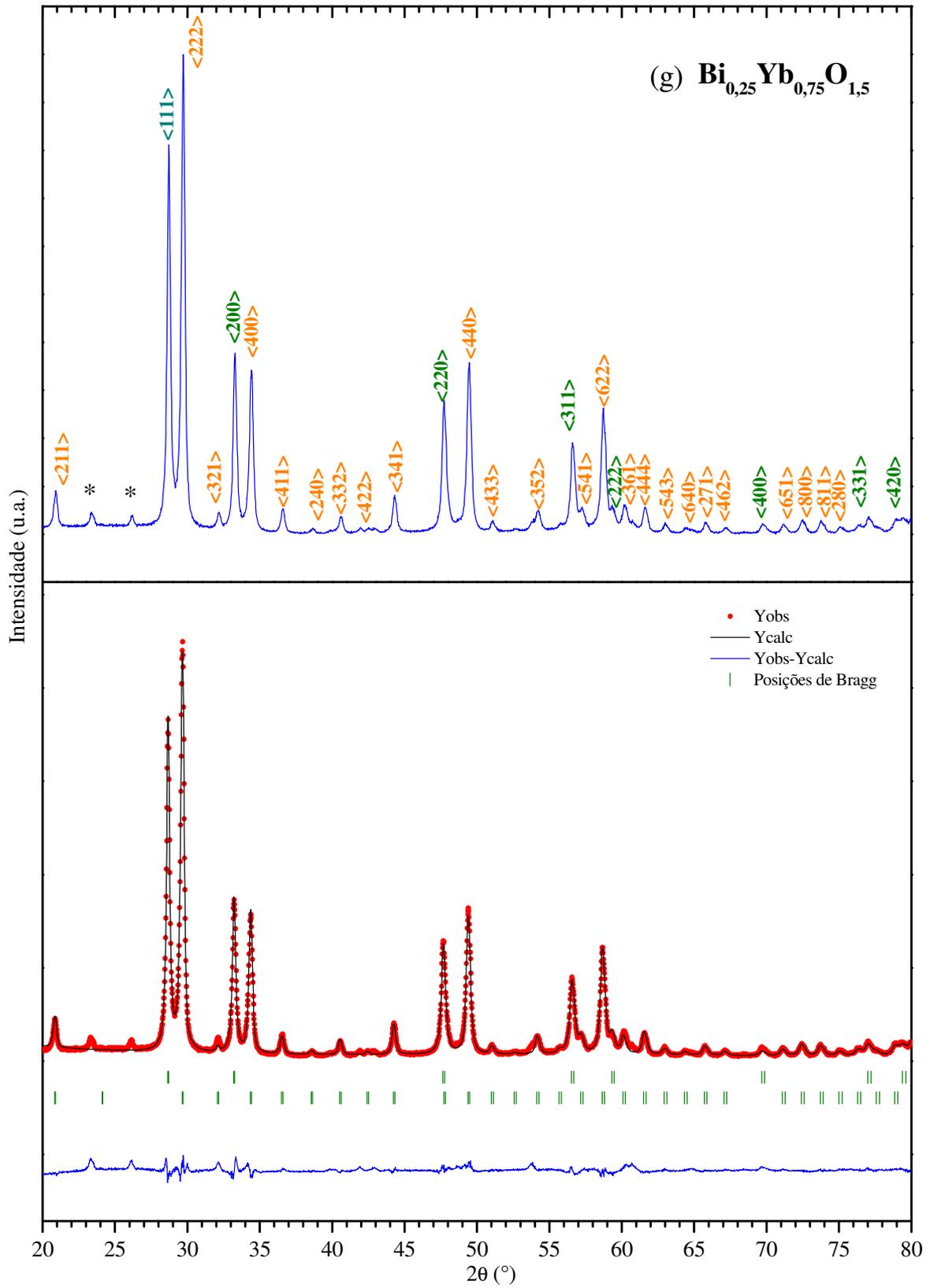


Figura 4.7 – continuação.



A tabela 4.2 resume alguns resultados do refinamento dos difratogramas para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$.

Tabela 4.2. Dados do Refinamento para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
5	β	a=b= 7,7269 c= 5,6302	2,3	100
10	β	a=b= 7,7808 c= 5,5640	0,8	36
	δ	a= 5,5201		64
15	δ	a= 5,5006	3,5	100
20	δ	a= 5,4858	3,9	100
25	δ	a= 5,4676	3,1	100
50	δ	a= 5,4048	3,3	84
	Yb_2O_3	a= 10,4356		16
75	δ	a= 5,3936	7,5	42
	Yb_2O_3	a= 10,4337		58

De acordo com a análise dos difratogramas da Figura 4.7 e com os dados da tabela 4.2, é possível verificar que a fase α , que é estável à temperatura ambiente e aparece recorrentemente em todos os difratogramas apresentados nas Figuras 4.1, 4.2, 4.3 e 4.6f-g, não é detectada nesse sistema. Em todos os casos (Figura 4.7), fases que não são estáveis à temperatura ambiente para o Bi_2O_3 -CR apresentam-se estáveis, certamente pela adição de itérbio. Para $x = 0,05$, o difratograma da Figura 4.7a revela a ocorrência de um composto monofásico, de estrutura β , que se manteve presente na amostra com concentração de $x = 0,10$, juntamente com a fase δ . A fase δ é a única encontrada para o intervalo de

concentração $0,15 \leq x \leq 0,25$. Nas demais concentrações, (i.e., para $x > 0,25$) coexiste com a fase Yb_2O_3 (cúbica). Um fato interessante é que a fase R revelada nos outros $\text{Bi}_x\text{TR}_{1-x}\text{O}_{1,5}$ (ver resultados mais adiante), não é encontrada nesse sistema, o que conduz à uma relação direta entre esta ausência e o raio iônico do itérbio, menor de todos os elementos terras raras empregados como substitucionais ao bismuto nesse trabalho. O limite de solubilidade do itérbio em δ é verificado a partir de $x = 0,50$, com o surgimento da fase Yb_2O_3 residual. Na Figura 4.7g nota-se a presença de picos adicionais (*), de uma terceira fase, minoritária, que não foi identificada. Os parâmetros de rede da fase Yb_2O_3 ($a = 10,4337 \text{ \AA}$) residual estão bem próximos dos parâmetros do Yb_2O_3 precursor ($a = 10,4335$), como descrito no apêndice A. A Figura 4.8 mostra um gráfico que relaciona os parâmetros de rede da fase δ com a concentração de itérbio.

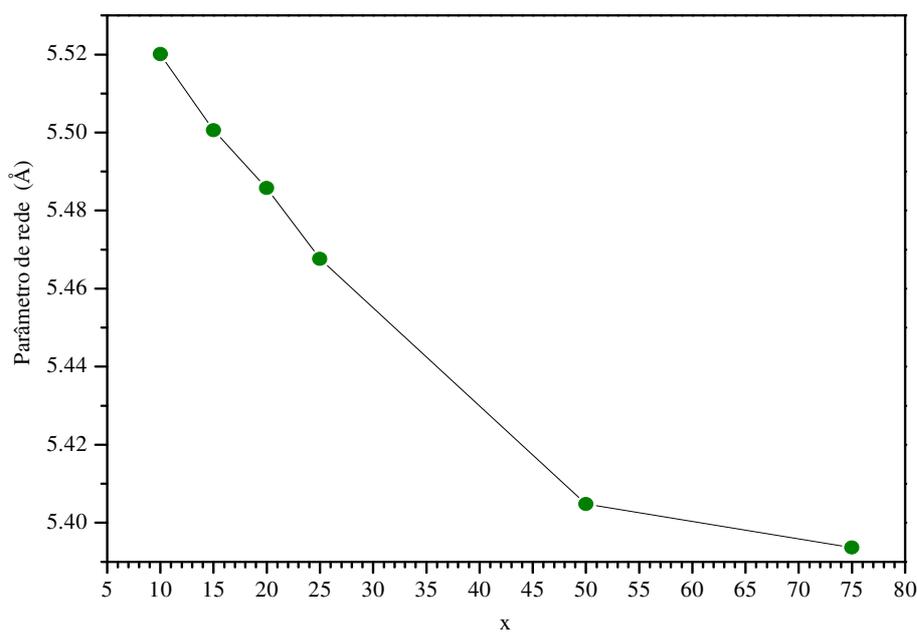


Figura 4.8. Parâmetro de rede da fase δ vs. concentração de Yb no sistema $\text{Bi}_x\text{Yb}_{1-x}\text{O}_{1,5}$.

De acordo com a Figura 4.8 é possível observar que o parâmetro de rede da fase δ diminui linearmente com a concentração de itérbio no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$. Isso acontece porque o raio iônico do itérbio é menor que o do bismuto em todas as coordenações, como pode ser confirmado na tabela C-1 do Apêndice C.

4.2.2. Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$

A Figura 4.9 mostra os difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$, com concentração molar, x , de gadolínio variando entre $x = 0,05$ e $x = 0,75$.

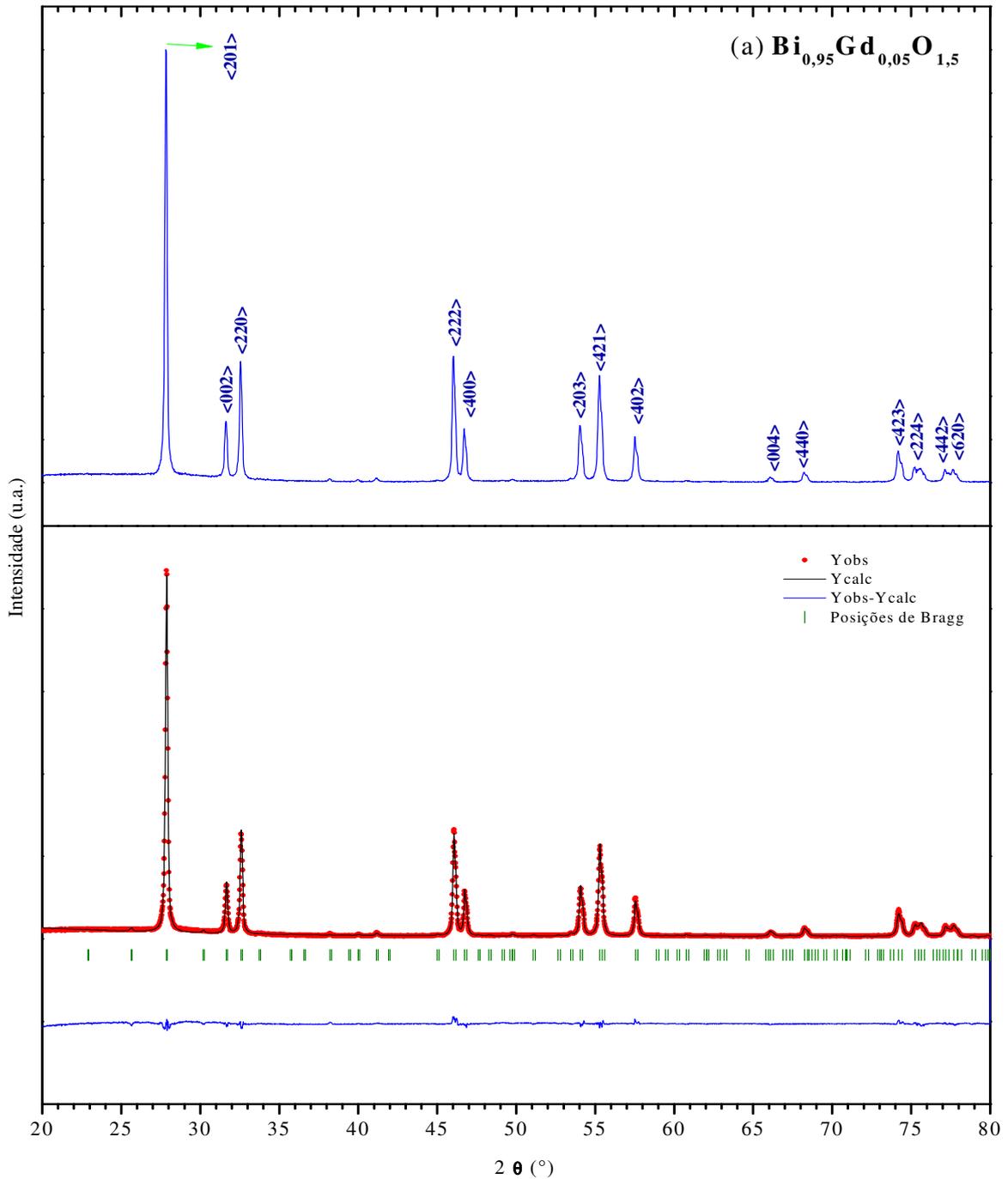


Figura 4.9. Difratogramas e refinamentos Rietveld para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ (a), $\text{Bi}_{0,90}\text{Gd}_{0,10}\text{O}_{1,5}$ (b), $\text{Bi}_{0,85}\text{Gd}_{0,15}\text{O}_{1,5}$ (c), $\text{Bi}_{0,8}\text{Gd}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ (d), $\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ (e), $\text{Bi}_{0,65}\text{Gd}_{0,35}\text{O}_{1,5}$ (f), $\text{Bi}_{0,5}\text{Gd}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ (g), $\text{Bi}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{O}_{1,5}$ (h); as cores representam as fases: β ; δ ; R e Gd_2O_3 .

Figura 4.9 – continuação.

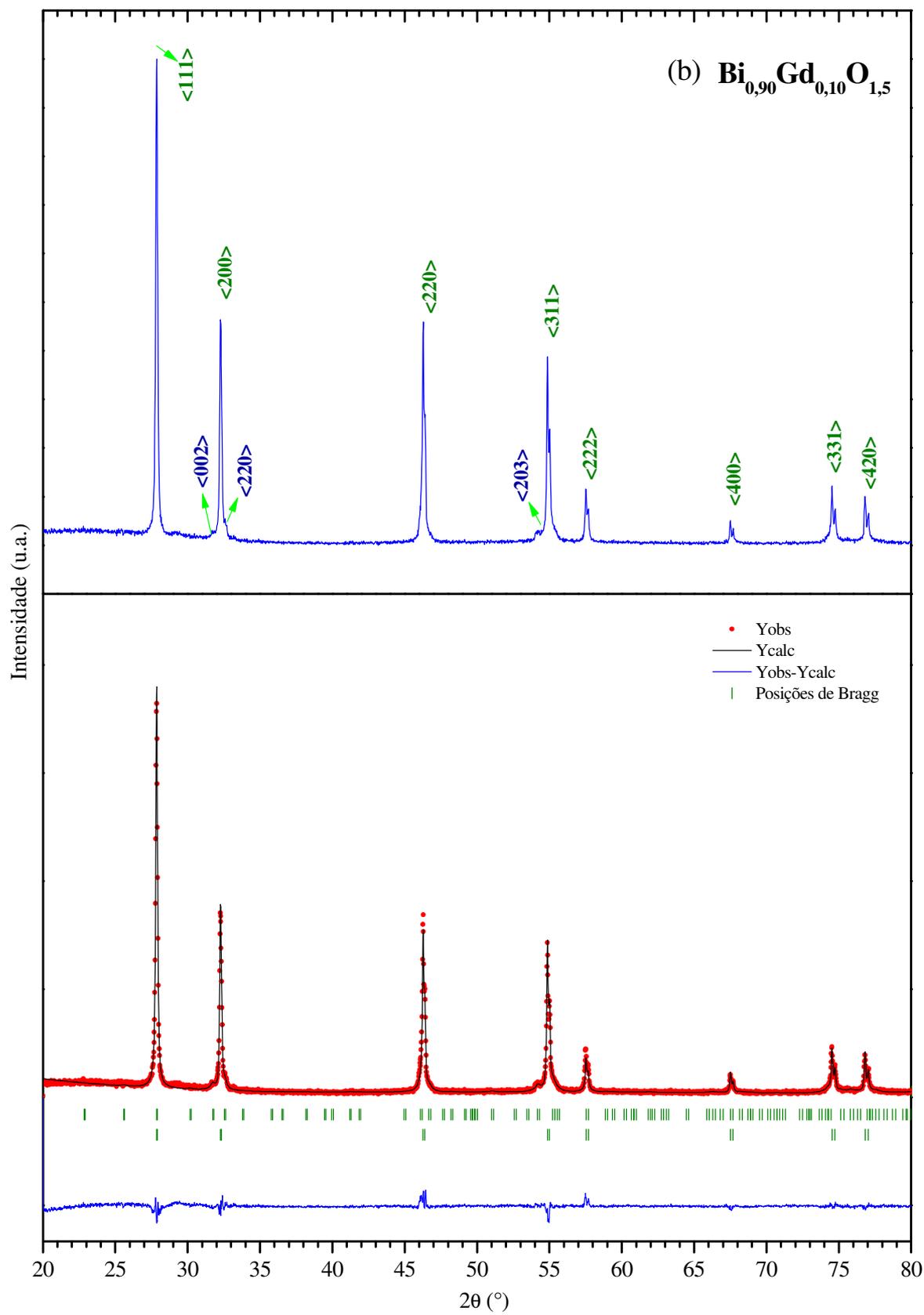


Figura 4.9 – continuação.

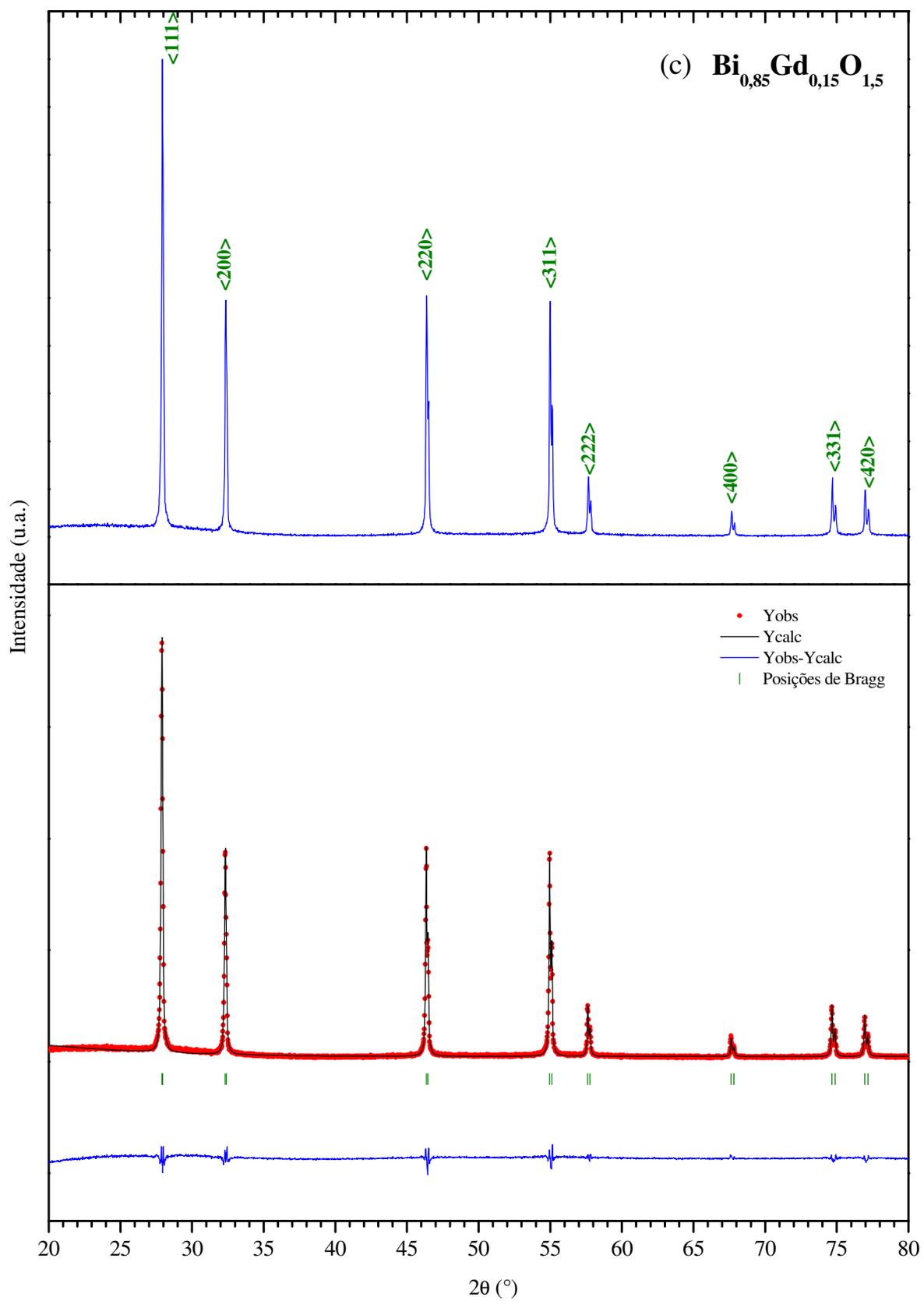


Figura 4.9 – continuação.

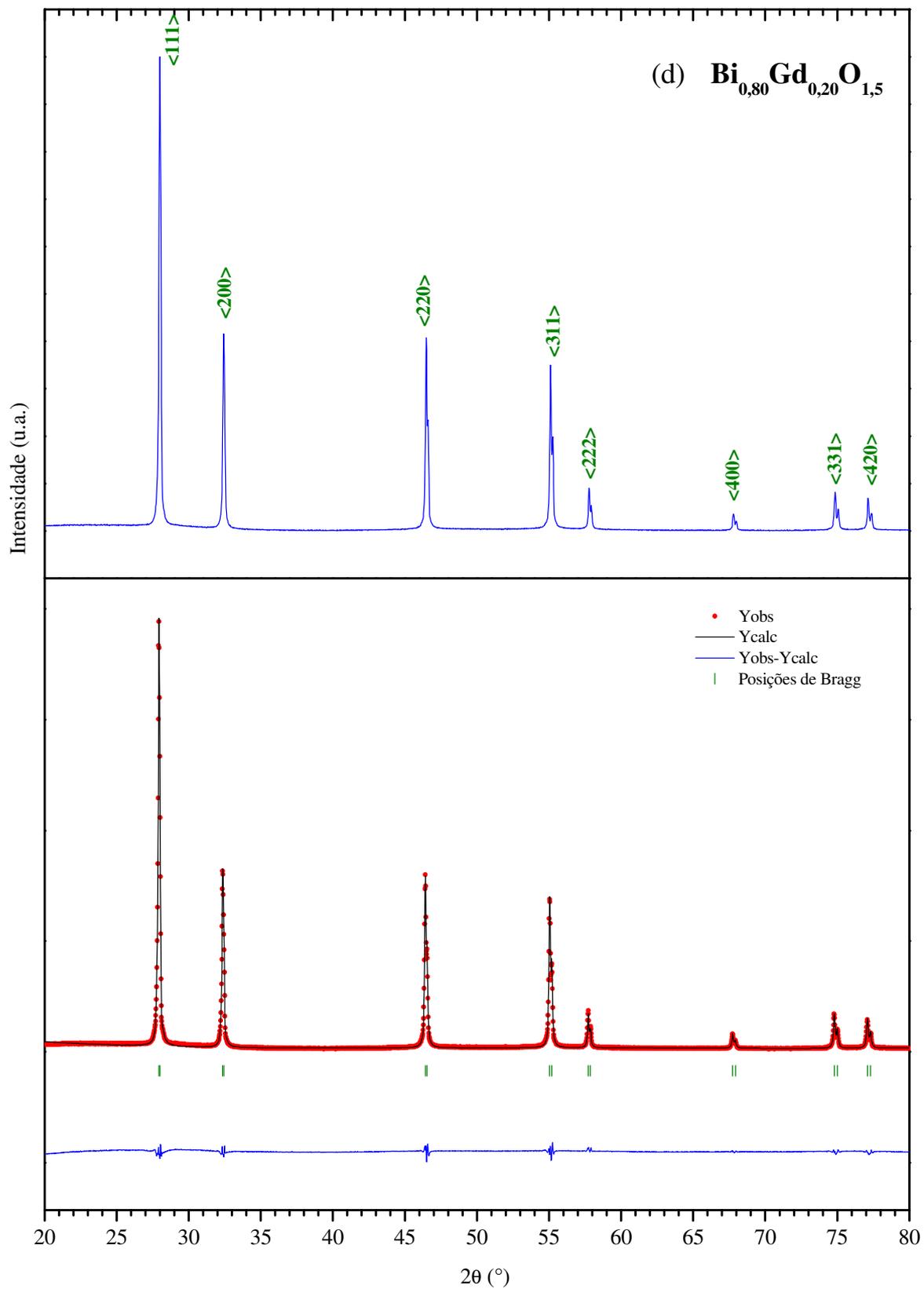


Figura 4.9 – continuação.

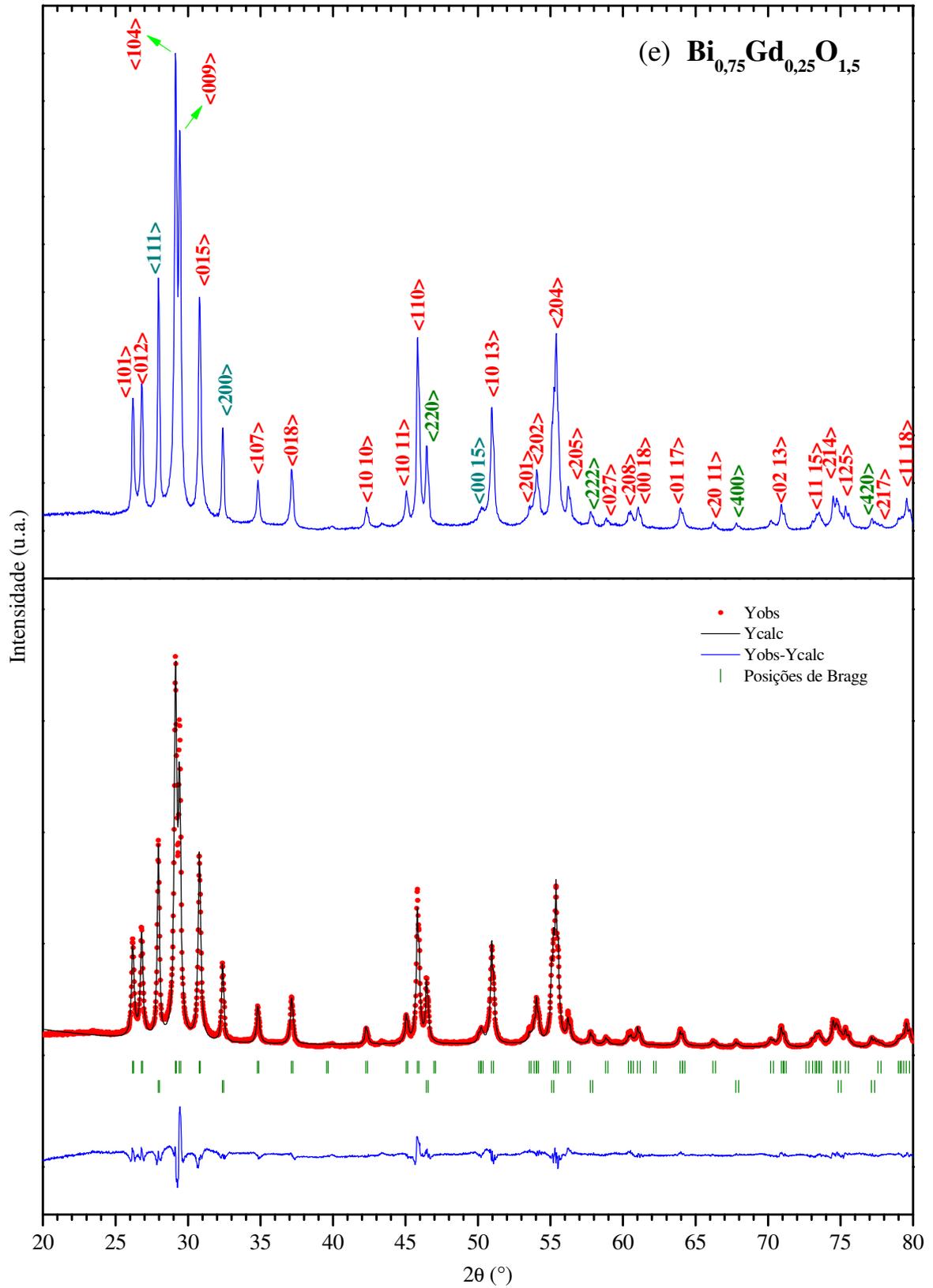


Figura 4.9 – continuação.

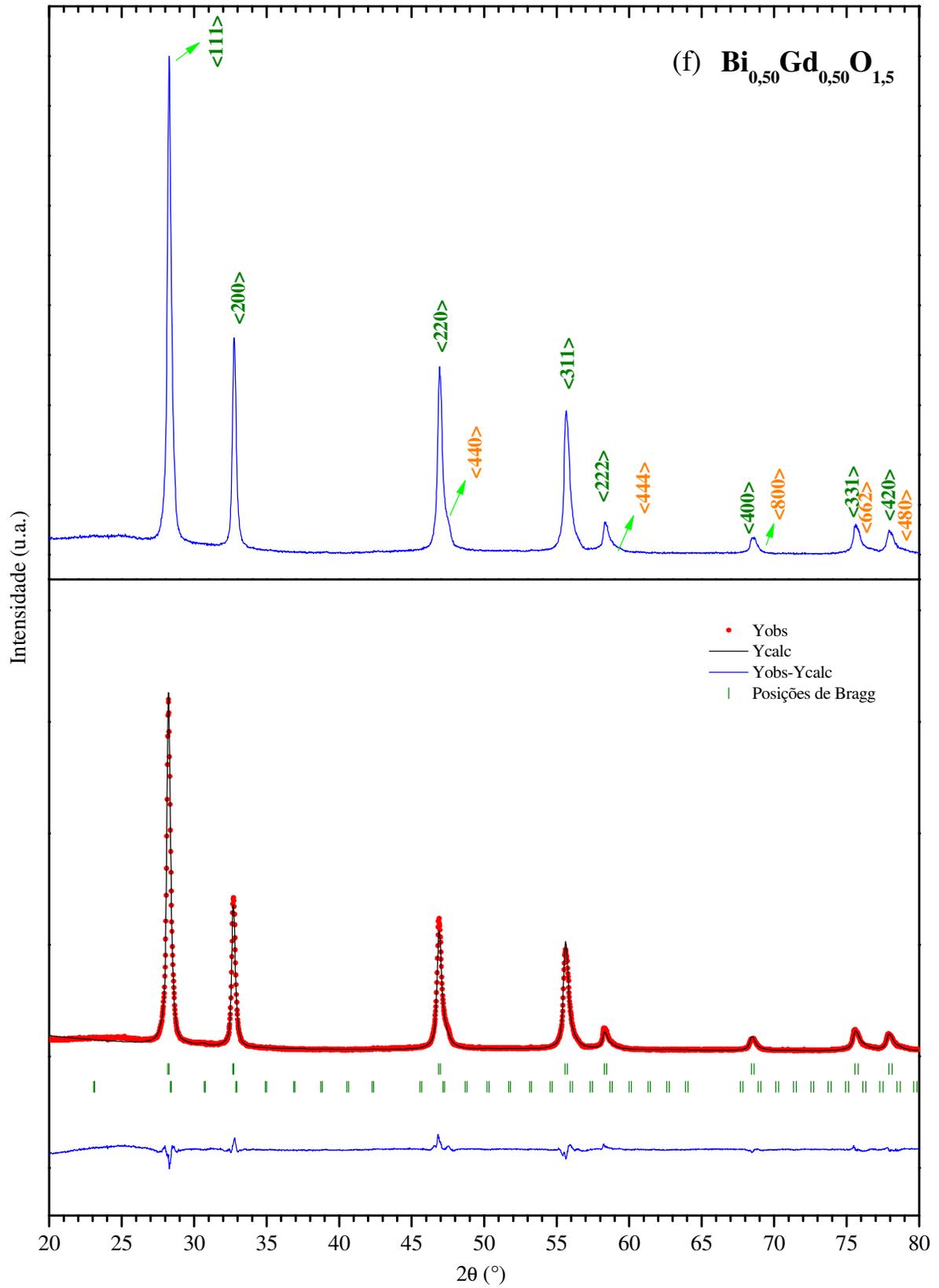
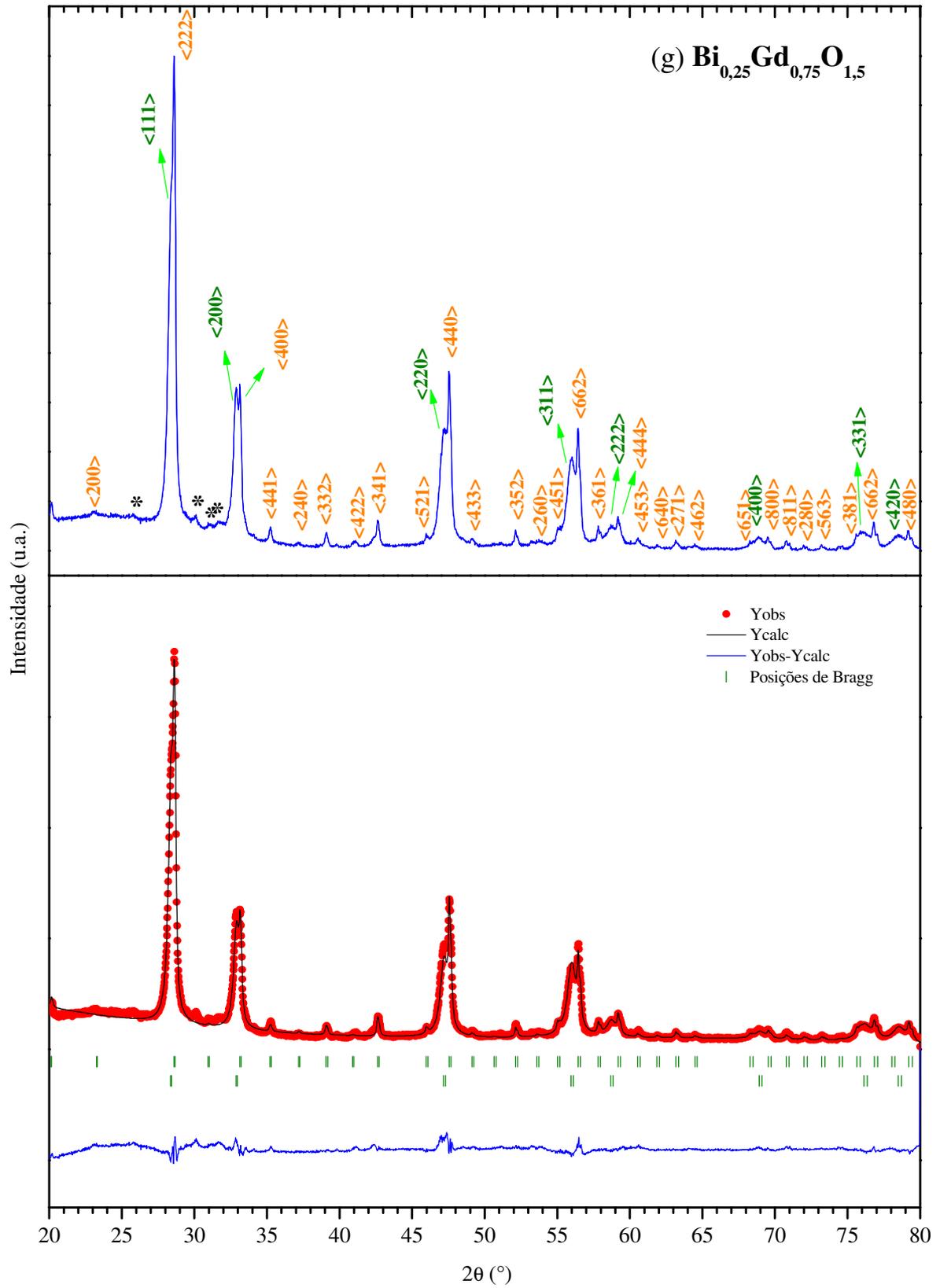


Figura 4.9 – continuação.



A tabela 4.3 resume alguns resultados do refinamento dos difratogramas para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$.

Tabela 4.3. Dados do refinamento dos difratogramas para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
0,05	β	a=b=7,7674 c= 5,6508	4,0	100
0,10	β	a=b=7,7784 c=5,6359	2,4	17
	δ	a=5,5452		83
0,15	δ	a=5,5365	3,2	100
0,20	δ	a=5,5284	2,6	100
0,25	δ	a=5,5257	6,3	35
	R	a=b=3,9578 c=27,3153		65
0,50	δ	a=5,4792	3,1	64
	Gd_2O_3	a=10,8944		36
0,75	δ	a= 5,4476	7,6	74
	Gd_2O_3	a=10,8034		26

De acordo com a análise dos difratogramas da Figura 4.9 e com os dados da tabela 4.3, é possível verificar, de novo, a ausência da fase α . De fato, essa fase é evitada pelo sistema, pelo menos para as concentrações de dopagens usadas neste trabalho. Em todos os casos, são fases estáveis em temperaturas bem acima da ambiente (i.e., para o Bi_2O_3 -CR) foram estabilizadas agora pela adição de gadolínio. Para $x = 0,05$, o difratograma da Figura 4.9a revela a ocorrência de um composto monofásico β . Essa fase aceita pouca quantidade de Gd em sua estrutura, pois, em $x = 0,10$ (Figura 4.9b) a amostra já é bifásica ($\beta + \delta$), com 83% de fase δ . A fase δ é encontrada pura para as concentrações de $x = 0,15$ e

0,20 (Figuras 4.9c-d). A fase R surge apenas para $x = 0,25$, coexistindo com a fase δ . Existe um limite de solubilidade do Gd_2O_3 na rede do Bi_2O_3 , pois em $x = 0,50$ (Fig. 4.9f), o precursor Gd_2O_3 , com estrutura cúbica, é detectado em uma concentração de 26%, se mantendo até a máxima concentração processada de $x = 0,75$. É interessante notar a presença da fase δ em todas as amostras, a partir de $x = 0,10$, sendo que o parâmetro de rede diminuiu linearmente com a concentração de gadolínio (como é possível verificar na Figura 4.10, que relaciona os parâmetros da estrutura δ com a concentração de gadolínio). Esse fato é aceitável, uma vez que o raio iônico do Gd^{3+} é menor que o Bi^{3+} em todas as coordenações. Na Figura 4.9h é notada uma terceira fase (denotada por *) em pequena quantidade percentual, que, provavelmente, está relacionada ao Gd_2O_3 com estrutura monoclinica.

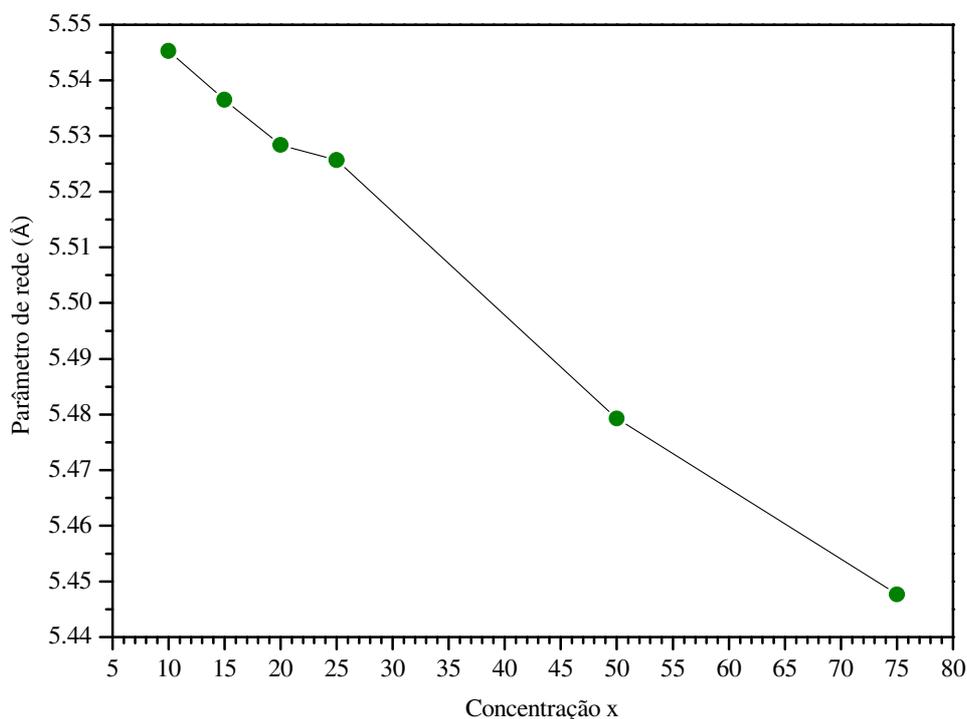


Figura 4.10. Parâmetro de rede do sistema $Bi_{1-x}Gd_xO_{1,5}$ em função da concentração de Gd na fase δ .

Outro fator a ser destacado é a diferença entre os parâmetros de rede para a fase Gd_2O_3 nas duas últimas concentrações, $a = 10,8944 \text{ \AA}$ e $a = 10,8034 \text{ \AA}$, respectivamente. O

refinamento do precursor Gd_2O_3 (apêndice A), de mesma estrutura, Ia-3 (206), apresenta parâmetro de rede $a = 10,8167 \text{ \AA}$. No primeiro caso, isso pode ser atribuído ao fato de alguns átomos de Bi^{3+} estarem solubilizados na rede do Gd_2O_3 , formando um composto do tipo $\text{Gd}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$. No segundo caso, o parâmetro de rede é menor do que o valor do Gd_2O_3 puro. Esse fato curioso, inconsistente à princípio, pode ser atribuído ao fato da suposta terceira fase não ter sido considerada no refinamento, o que conduz a valores com probabilidades de erros.

4.2.3. Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$

A Figura 4.11 mostra os difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$, com concentração molar, x , de európio entre 0,05 e 0,75.

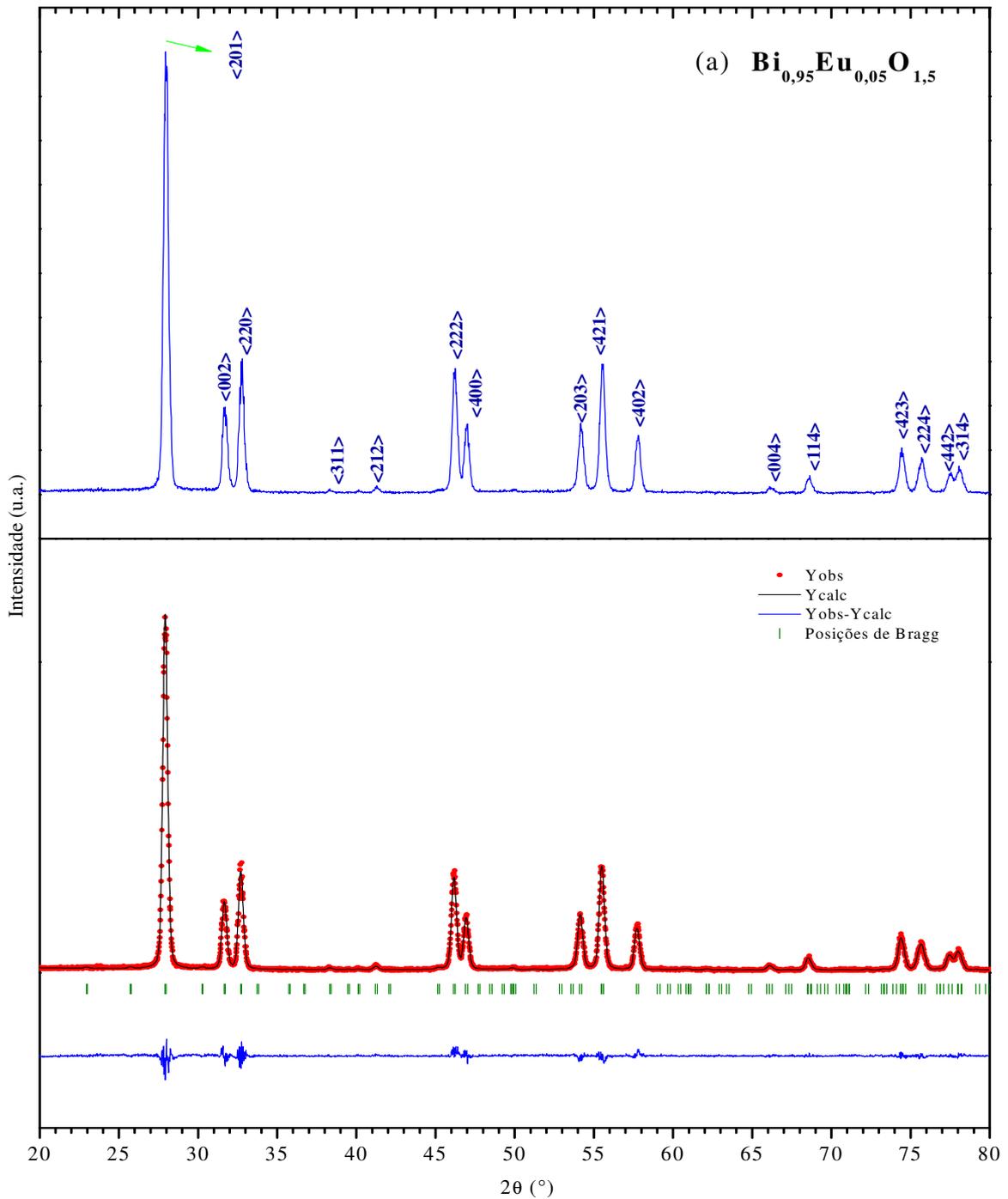


Figura 4.11. Difratogramas e refinamentos Rietveld para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{Eu}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ (a), $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{O}_{1,5}$ (b), $\text{Bi}_{0,85}\text{Eu}_{0,15}\text{O}_{1,5}$ (c), $\text{Bi}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ (d), $\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ (e), $\text{Bi}_{0,5}\text{Eu}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ (f), $\text{Bi}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{O}_{1,5}$ (g). As cores representam as fases: — β ; — δ ; — R e — Eu_2O_3 .

Figura 4.11 – continuação.

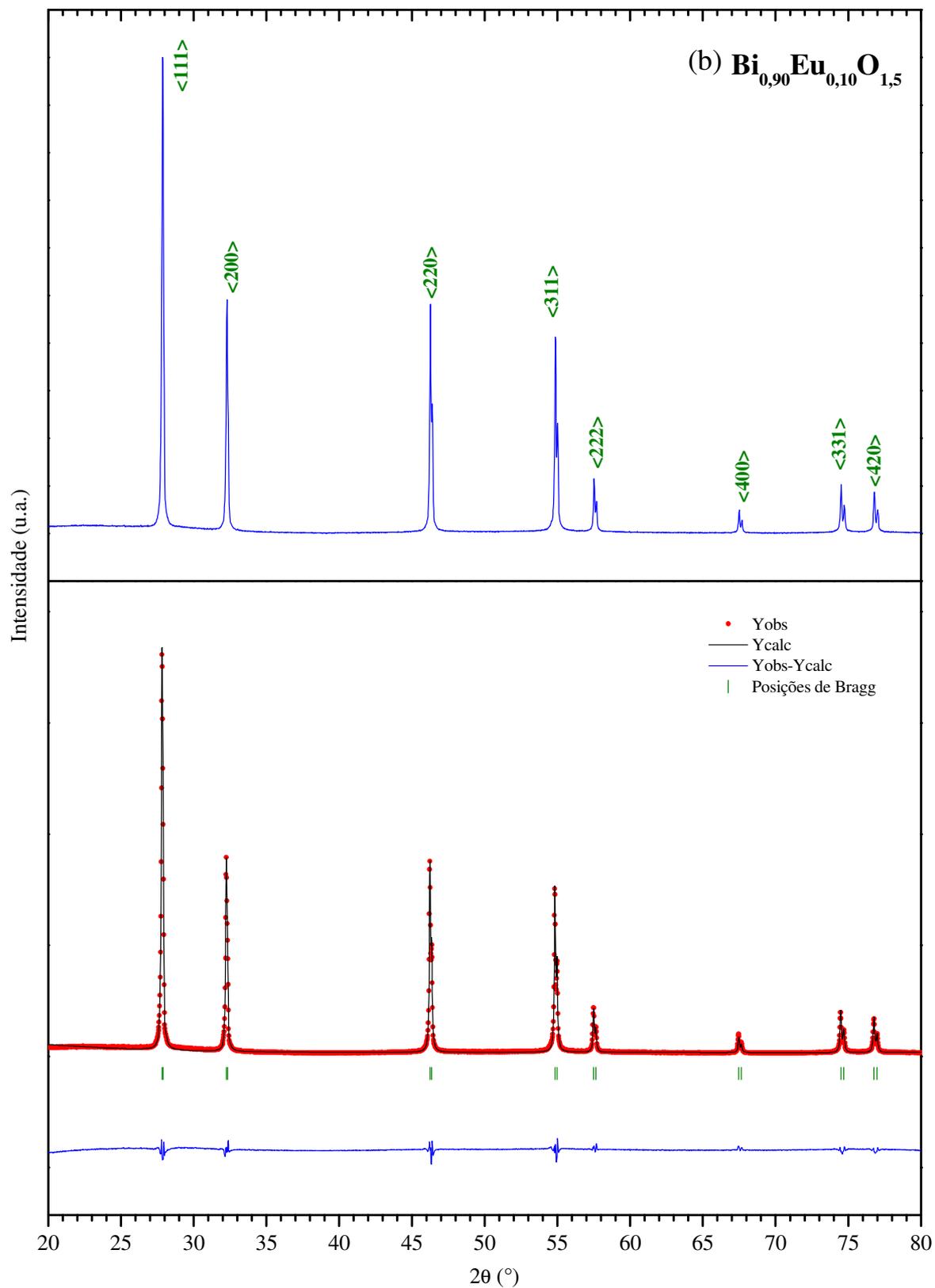


Figura 4.11 – continuação.

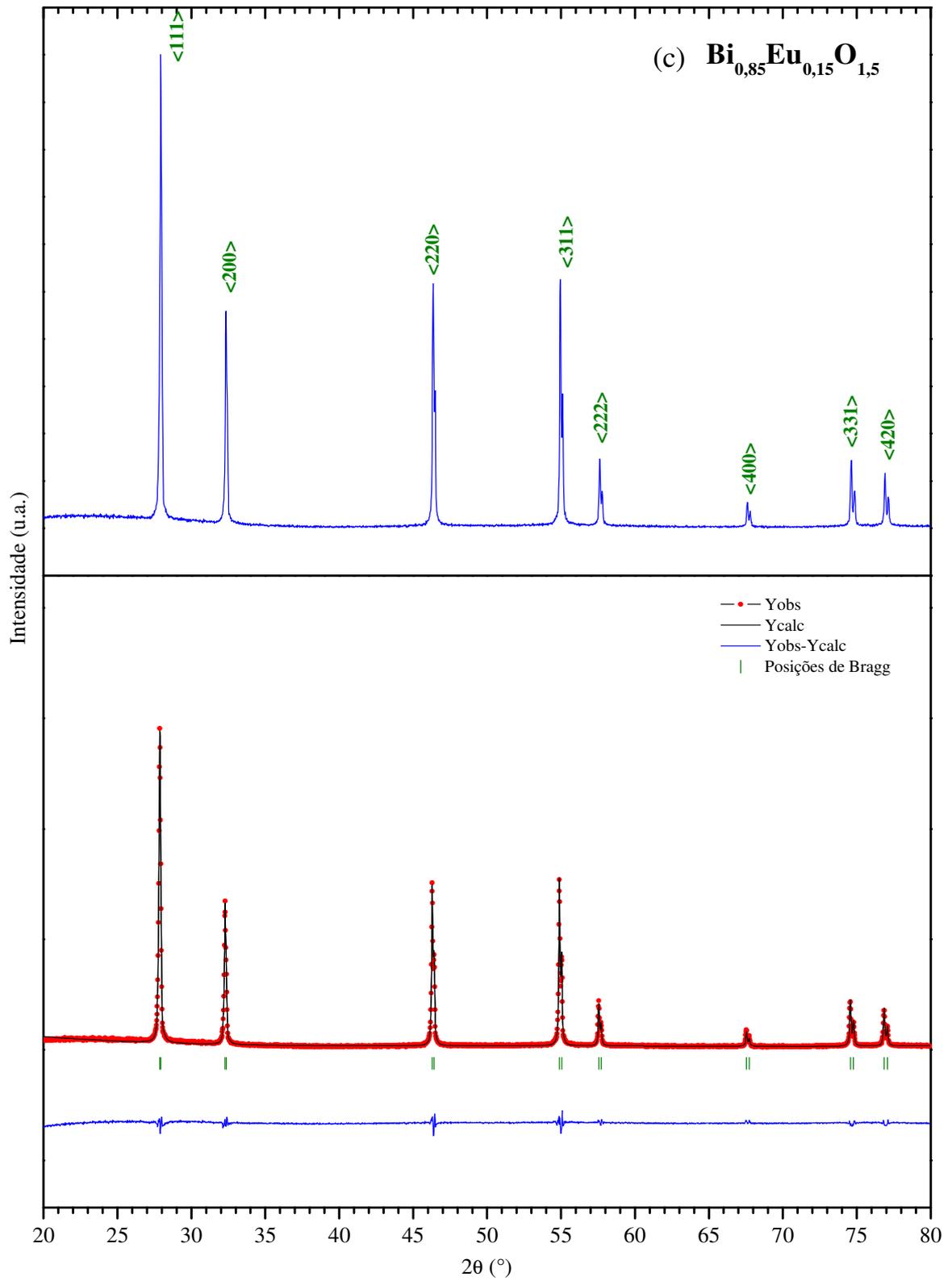


Figura 4.11 – continuação.

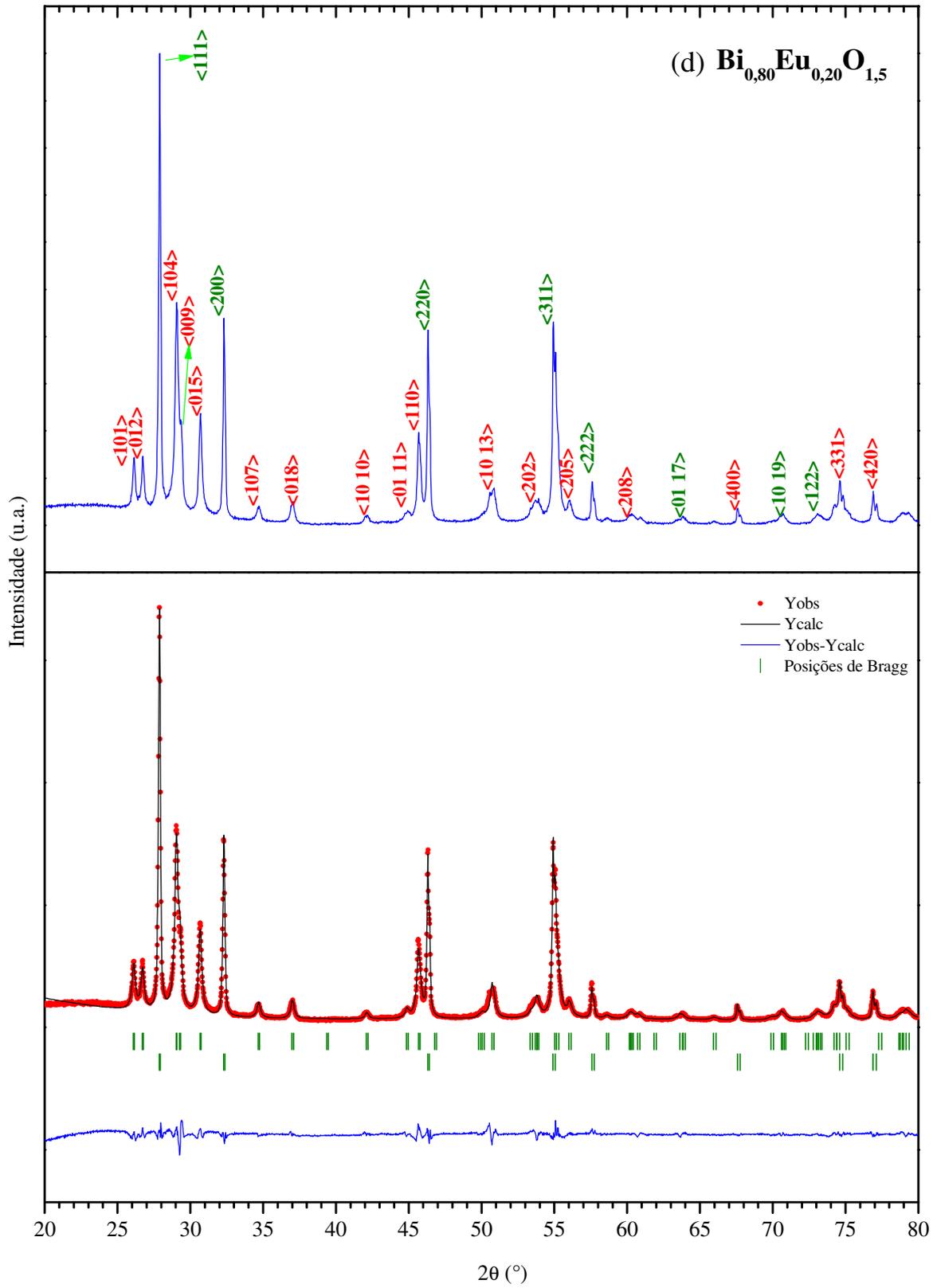


Figura 4.11 – continuação.

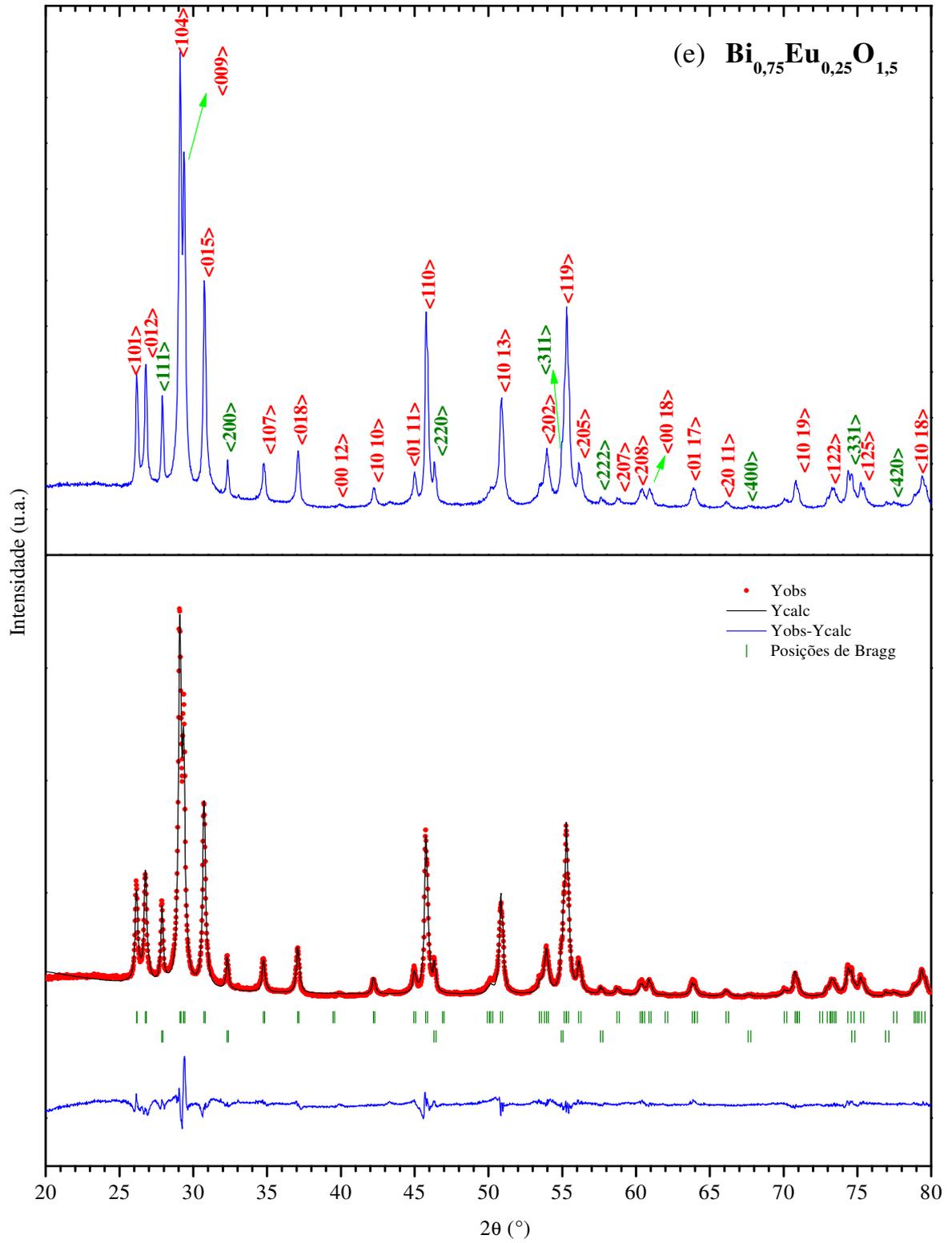


Figura 4.11 – continuação.

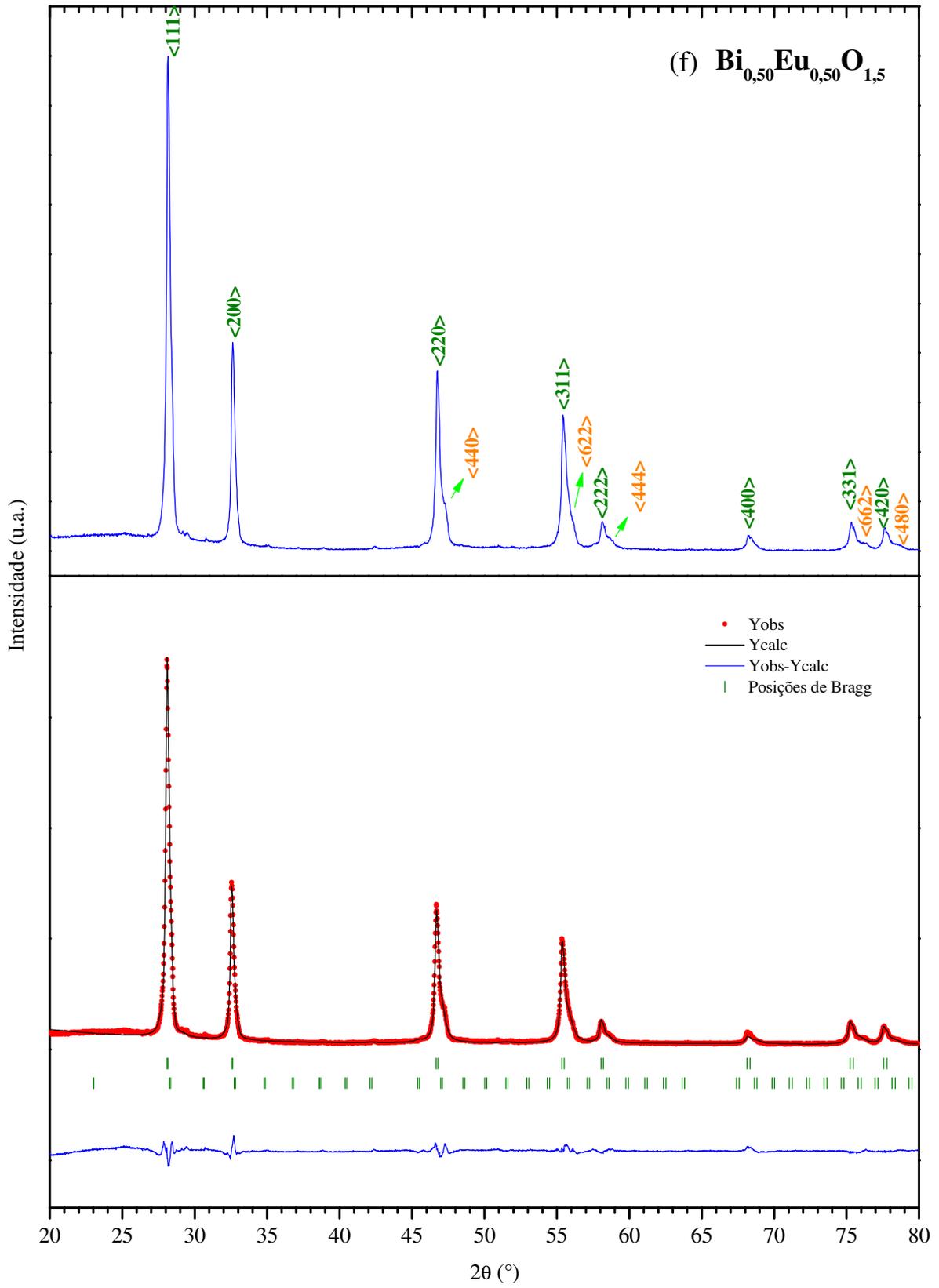
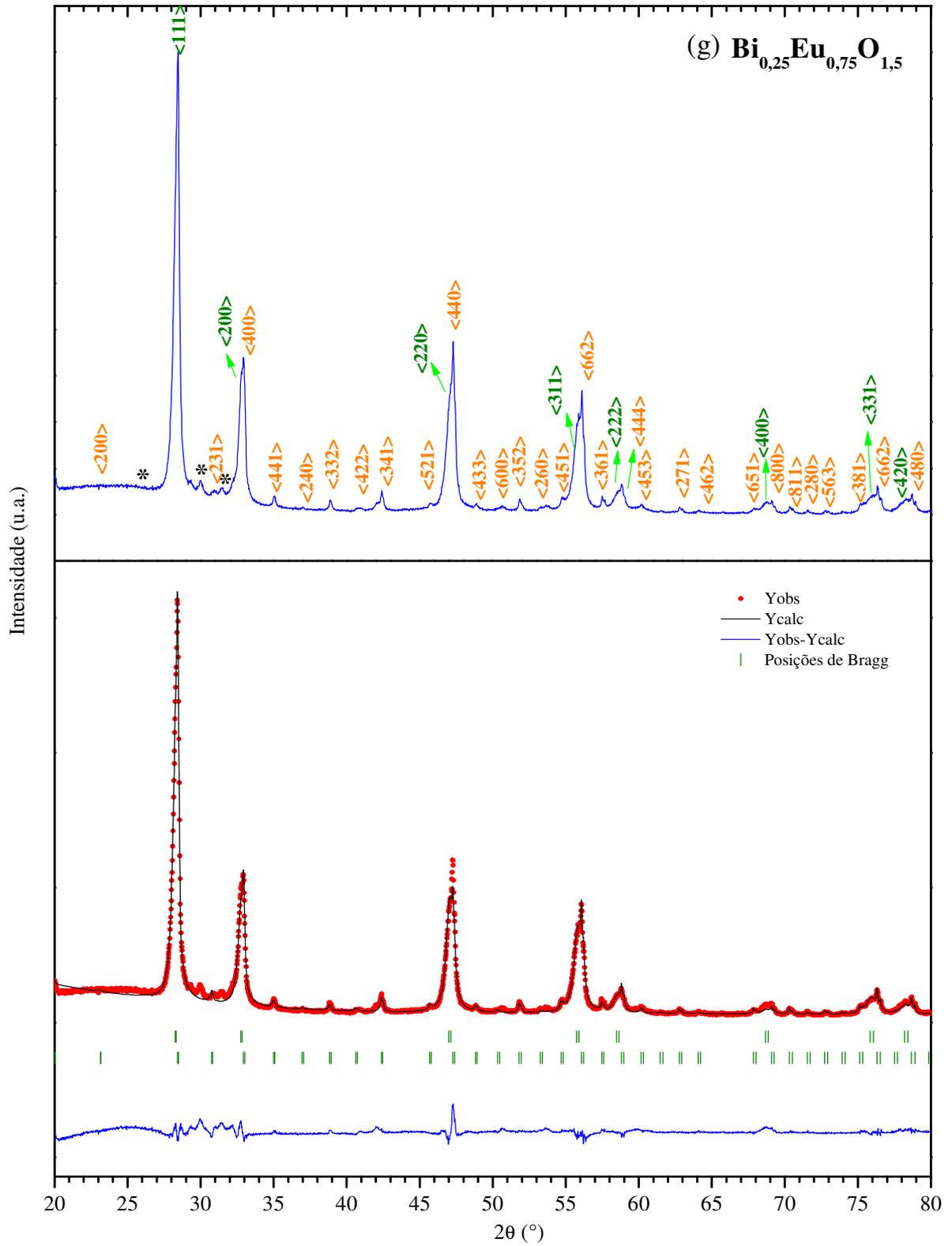


Figura 4.11 – continuação.



A tabela 4.4 resume alguns resultados dos refinamentos dos difratogramas para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$.

Tabela 4.4. Dados do refinamento para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
0,05	β	a=b= 7,4131 c= 5,6512	1,8	100
0,10	δ	a= 5,5482	3,5	100
0,15	δ	a= 5,5428	3,6	100
0,20	δ	a= 5,5408	3,9	60
	R	a=b= 3,9707 c= 27,4390		40
0,25	δ	a= 5,5395	6,8	27
	R	a=b= 3,9631 c= 27,3746		73
0,50	δ	a=5,4998	3,9	47
	Eu_2O_3	a=10,9115		52
0,75	δ	a= 5,4583	6,4	40
	Eu_2O_3	a=10,8590		60

De acordo com a análise dos gráficos da Figura 4.11 e os dados da tabela 4.4 é possível verificar que, mais uma vez, não há presença da fase α em nenhuma concentração de európio. A Figura 4.11a apresenta o difratograma para $x = 0,05$ de uma amostra monofásica, do tipo β , de novo, sendo a única concentração em que essa fase é encontrada. A fase δ , diferentemente, é identificada em todas as outras concentrações, ocorrendo de forma isolada para $x = 0,10$ e $x = 0,15$. Como para itérbio e gadolínio, o parâmetro de rede

da fase δ diminui à medida que a concentração de európio aumenta (Fig. 4.12). O raio iônico do európio também é menor do que o bismuto em todas as coordenações.

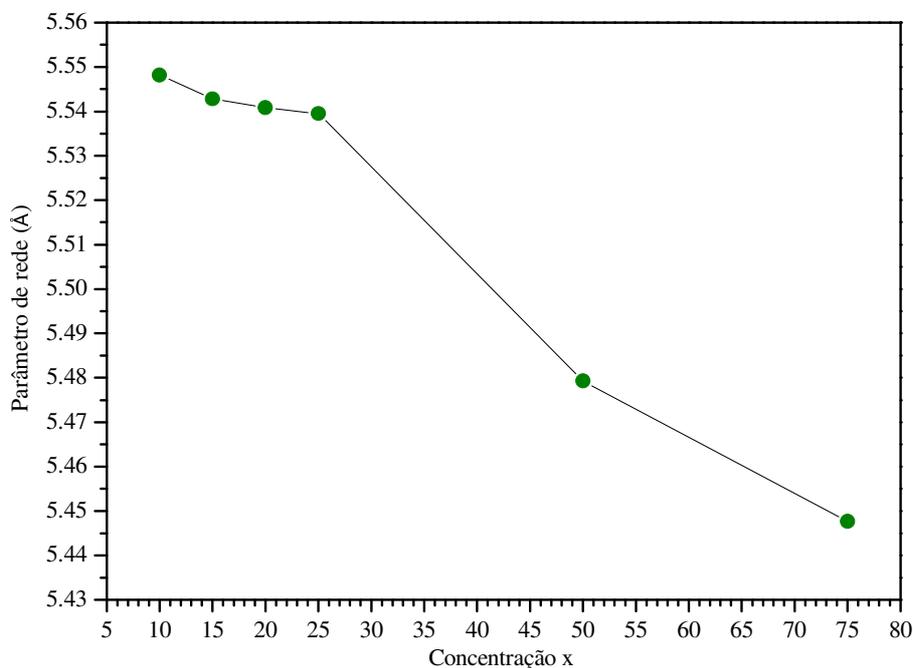


Figura 4.12. Parâmetro de rede em função da concentração de Eu, na fase δ .

A fase R aparece em duas concentrações, i.e., $x = 0,20$ e $0,25$, coexistindo, nos dois casos, com a fase δ . A partir de $x = 0,50$, verifica-se que o Eu_2O_3 não se solubiliza totalmente na rede do Bi_2O_3 , estando presente até a máxima concentração processada de $x = 0,75$. Na Figura 4.11g, existem picos adicionais que ainda não foram identificados (*). Essa possível terceira fase pode ser o Eu_2O_3 , de estrutura monoclinica. Possivelmente, isso é a causa do χ^2 do refinamento desse difratograma se apresentar um pouco mais alto em comparação aos de outros refinamentos (tabela 4.4). As fases Eu_2O_3 (identificadas nos difratogramas das Figuras 4.11f e 4.11g) apresentam parâmetros de rede diferentes, entre si. Em comparação com $\text{Eu}_2\text{O}_3\text{-CR}$ (precursor), com parâmetro de rede $a = 10,859 \text{ \AA}$ [3], a fase de concentração $x = 0,50$ apresenta um parâmetro de rede maior ($a = 10,9115 \text{ \AA}$); para a amostra com $x = 0,75$, o parâmetro de rede da fase Eu_2O_3 é igual ao da fase pura ($a = 10,8590 \text{ \AA}$).

4.2.4. Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$

A Figura 4.13 mostra os difratogramas e refinamentos Rietveld para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$, com concentração molar de neodímio entre 0,05 e 0,50.

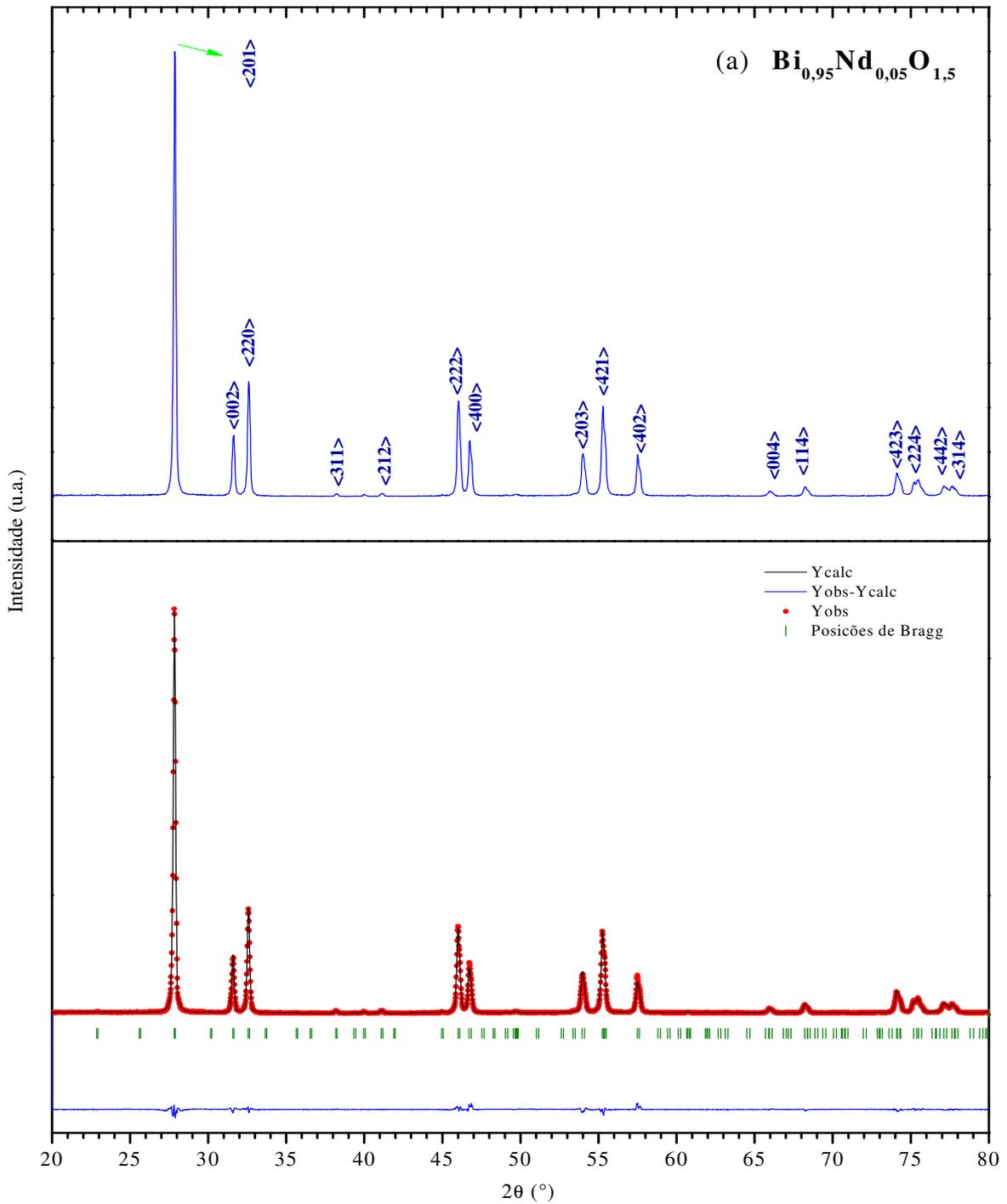


Figura 4.13. Difratogramas e refinamentos Rietveld para as amostras $\text{Bi}_{0,95}\text{Nd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ (a), $\text{Bi}_{0,90}\text{Nd}_{0,10}\text{O}_{1,5}$ (b), $\text{Bi}_{0,85}\text{Nd}_{0,15}\text{O}_{1,5}$ (c), $\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ (d), $\text{Bi}_{0,75}\text{Nd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ (e) e $\text{Bi}_{0,5}\text{Nd}_{0,5}\text{O}_{1,5}$ (f). As cores representam as fases: — β; — δ; — R e — Nd_2O_3 .

Figura 4.13 – continuação.

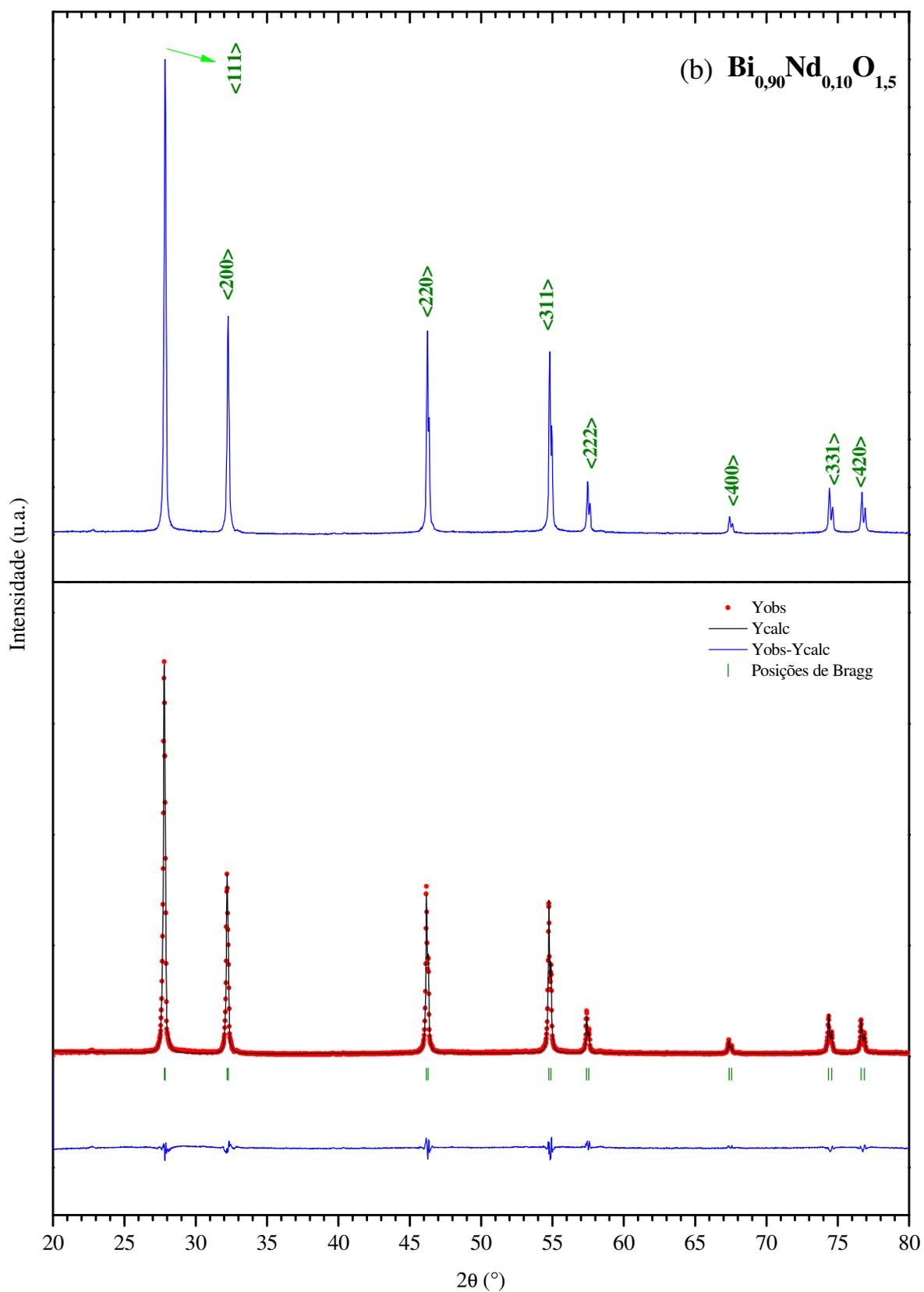


Figura 4.13 – continuação.

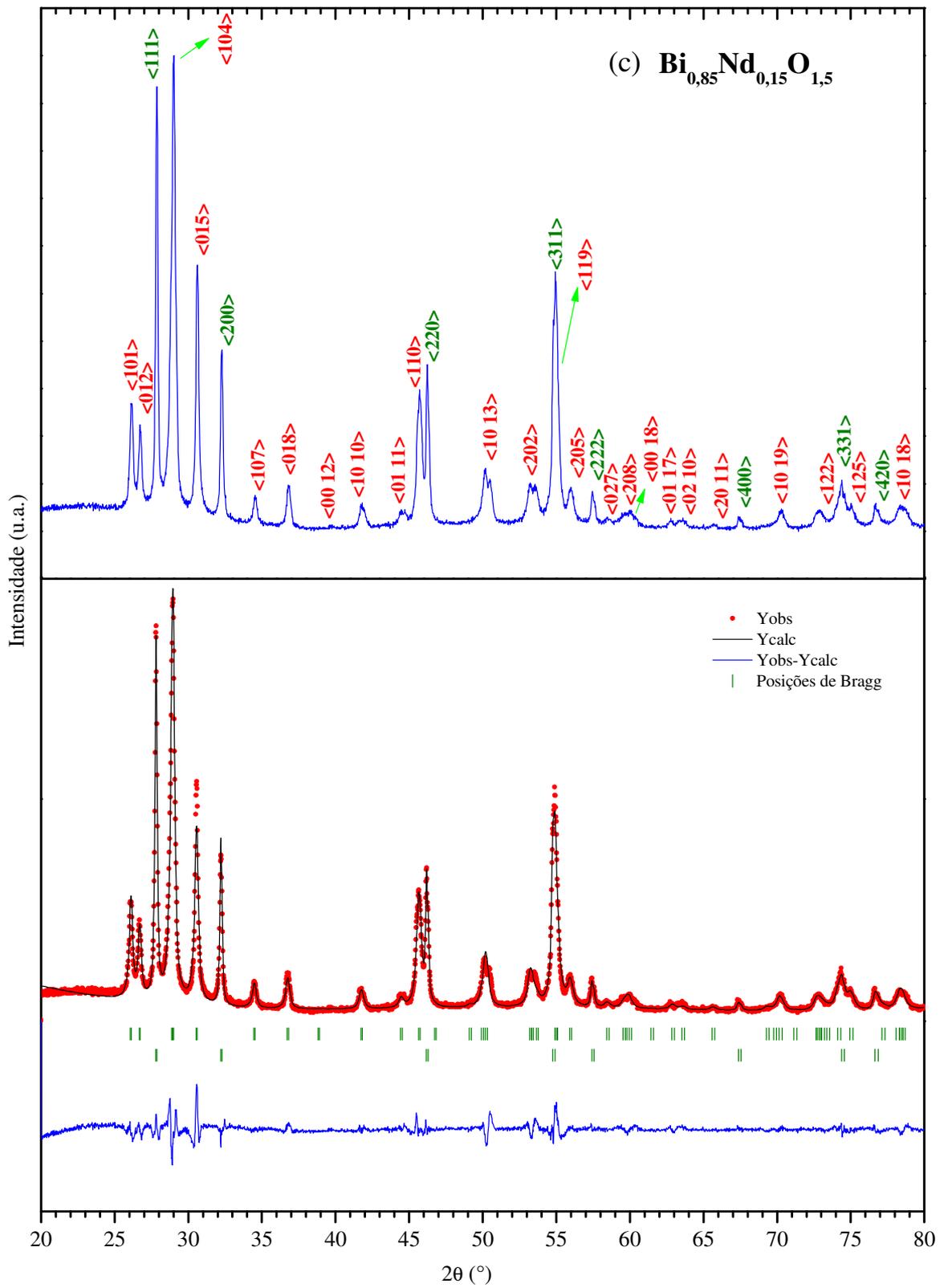


Figura 4.13 – continuação.

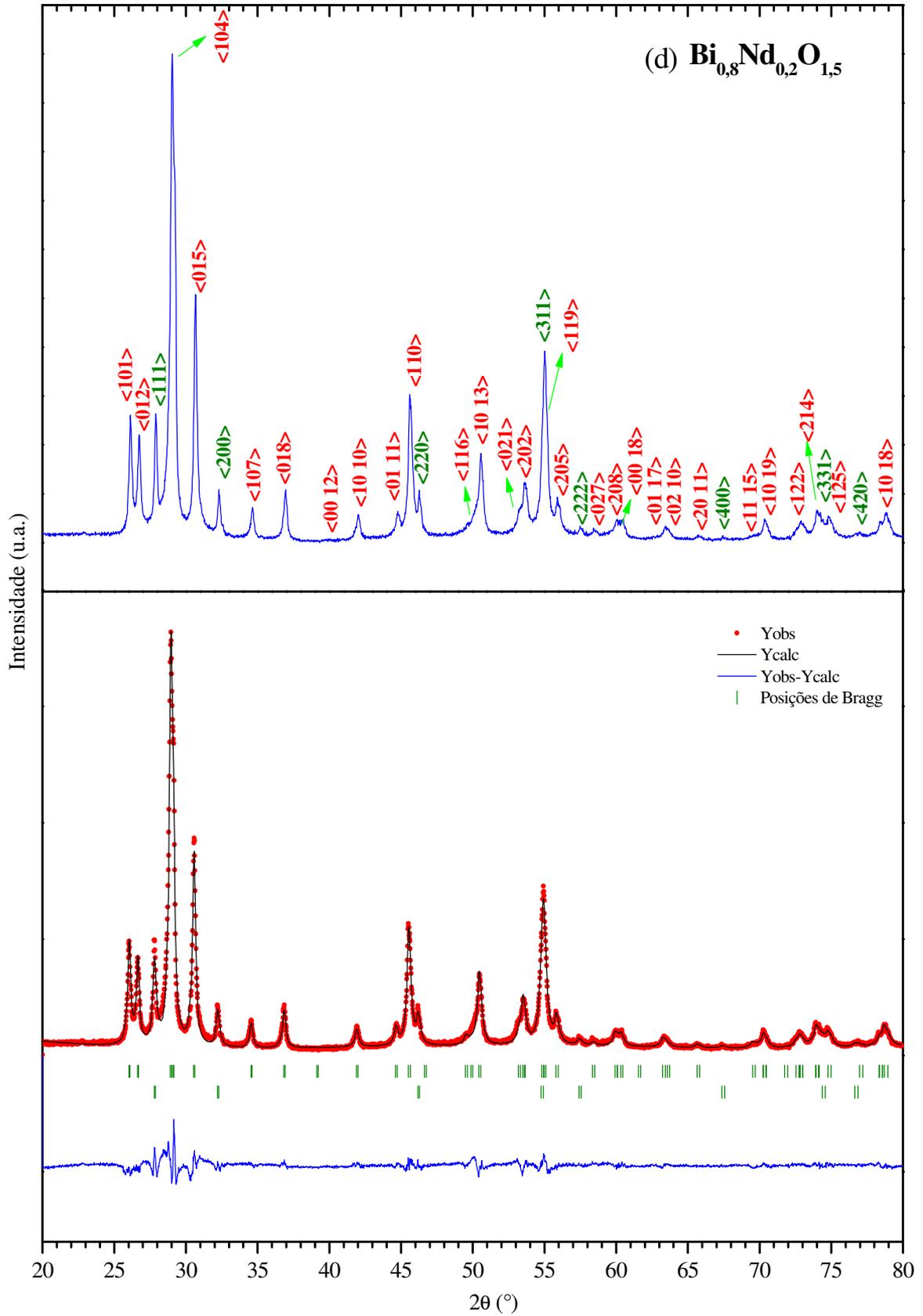


Figura 4.13 – continuação.

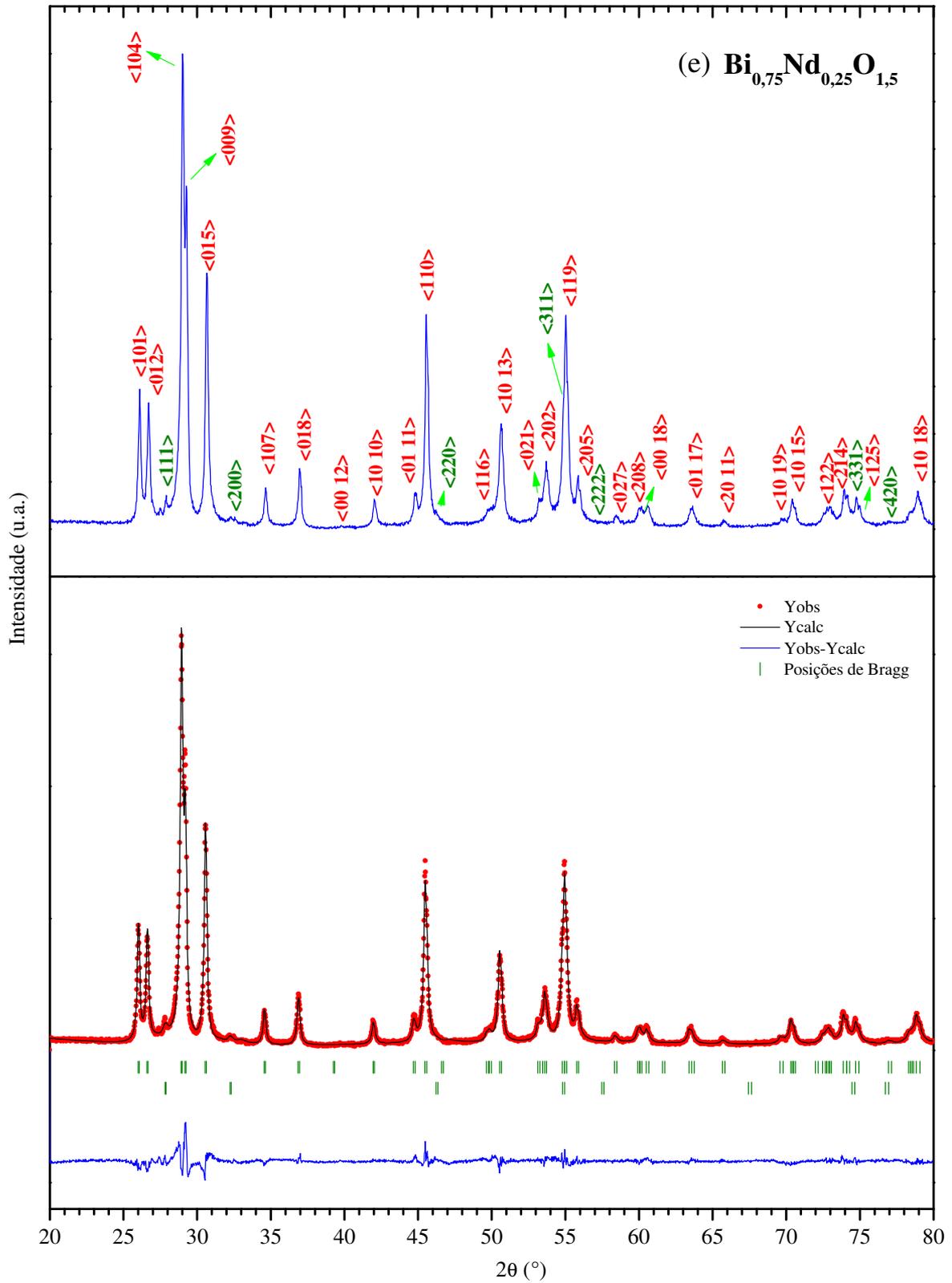
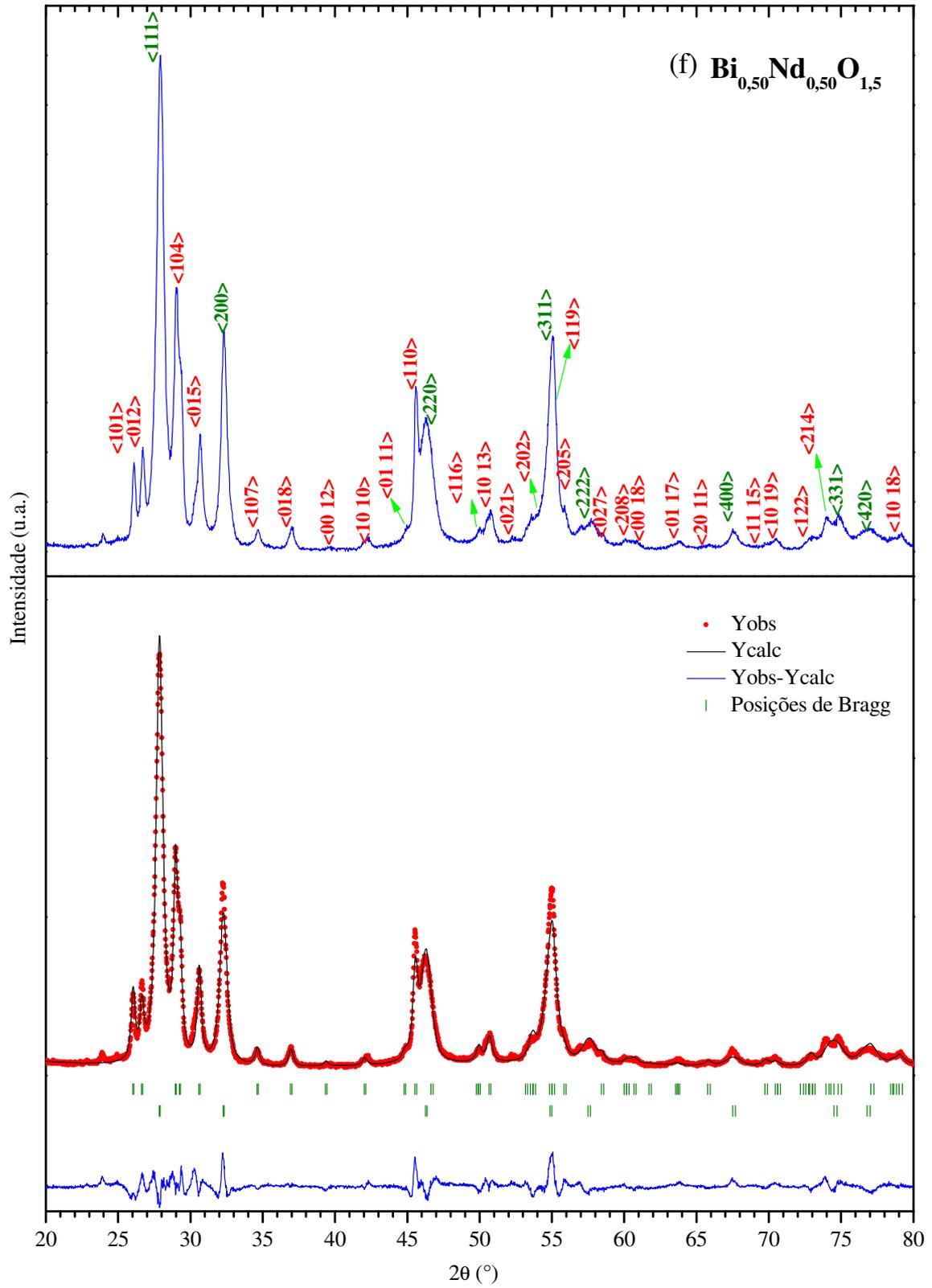


Figura 4.13 – continuação.



A tabela 4.5 resume alguns dados do refinamento dos difratogramas do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$.

Tabela 4.5. Dados do refinamento para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$.

Concentração (x)	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
5	β	a = 7,7716 c = 5,6629	2,7	100
10	δ	a = 5,5556	3,9	100
15	δ	a = 5,5552	4,8	37
	R	a = 3,9727 c = 27,8132		63
20	δ	a = 5,5554	5,6	20
	R	a = 3,9818 c = 27,6013		80
25	δ	a = 5,5497	3,6	30
	R	a = 3,9857 c = 27,5249		70
50	δ	a = 5,5458	8,9	60
	R	a = 3,9819 c = 27,4589		40

De acordo com os difratogramas da Figura 4.13 e com os dados da tabela 4.5 é possível constatar, também neste sistema, a inexistência da fase α . No difratograma da Figura 4.13a, a fase β é encontrada como única e somente detectada nessa concentração. Para $x = 0,10$ (Figura 4.13b) a amostra é somente δ . Essa, por sua vez, se mantém para todas as concentrações, coexistindo com a fase R para $x \geq 0,15$. A Figura 4.14 mostra o parâmetro de rede da fase δ , traçada em função da concentração de neodímio no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$.

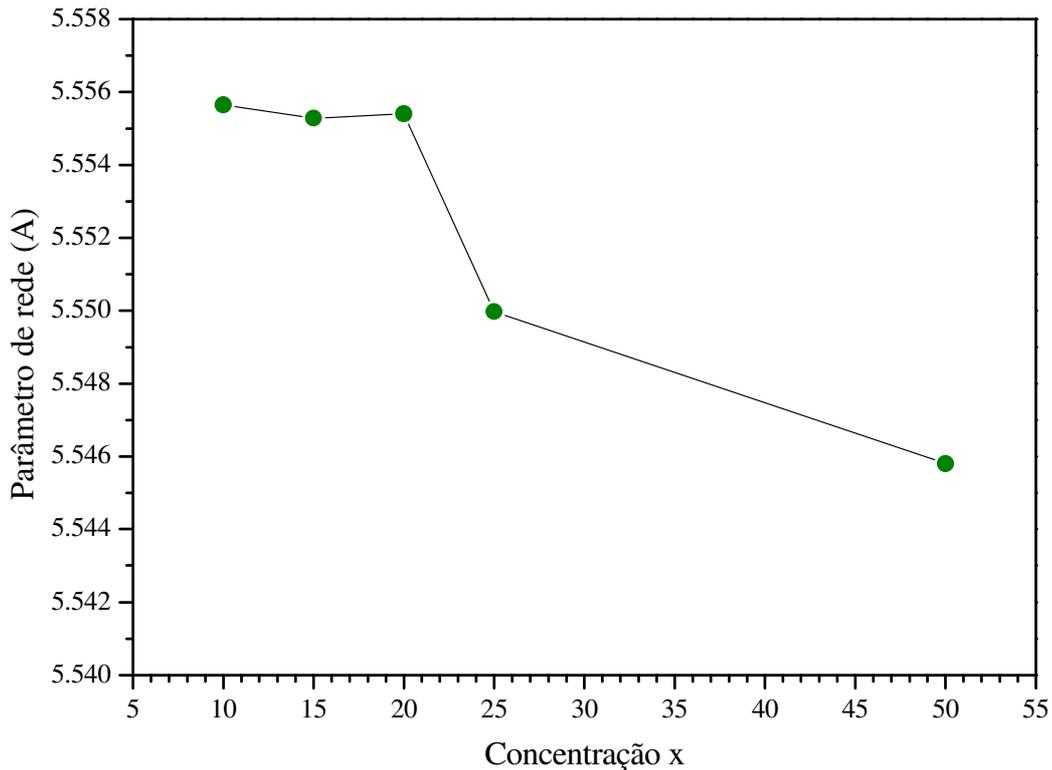


Figura 4.14. Parâmetro de rede do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{1,5}$ em função da concentração de neodímio na fase δ .

De acordo com a Figura 4.14, para as primeiras concentrações estudadas o parâmetro de rede se mantém praticamente constante, diminuindo a partir de $x = 0,20$. Porém, todos esses valores estão bem próximos, refletindo uma proximidade entre os raios iônicos do Nd^{3+} e do Bi^{3+} .

Um destaque nessa série é o vasto intervalo de existência da fase R ($x = 0,15 - x = 0,50$), com uma maior fração nas concentrações $x = 0,20$ e $x = 0,25$. O volume da célula da estrutura R diminui linearmente com a concentração de neodímio (Fig. 4.15). Foi observado que não há limite de solubilidade do neodímio na rede do Bi_2O_3 , não sendo detectados assim, pelo menos para as concentrações usadas nesse trabalho, picos referentes ao óxido Nd_2O_3 .

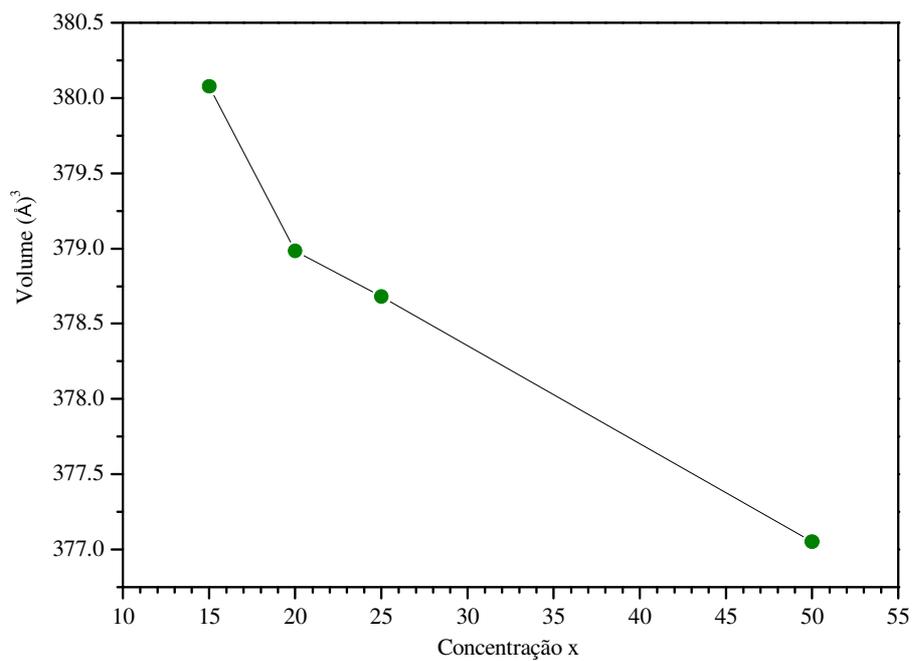


Figura 4.15. Volume da célula da estrutura R para as concentrações, $x = 0,15 - 0,50$, de neodímio.

4.2.5. Estruturas Cristalinas do sistema polimorfo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ (β , δ e R)

Os dados obtidos pelo refinamento Rietveld foram usados para construir as estruturas cristalinas respectivas à cada tipo apresentada anteriormente. As figuras abaixo representam as estruturas tetragonal (β), cúbica (δ) e romboédrica (R).

a) Estrutura tetragonal (β)

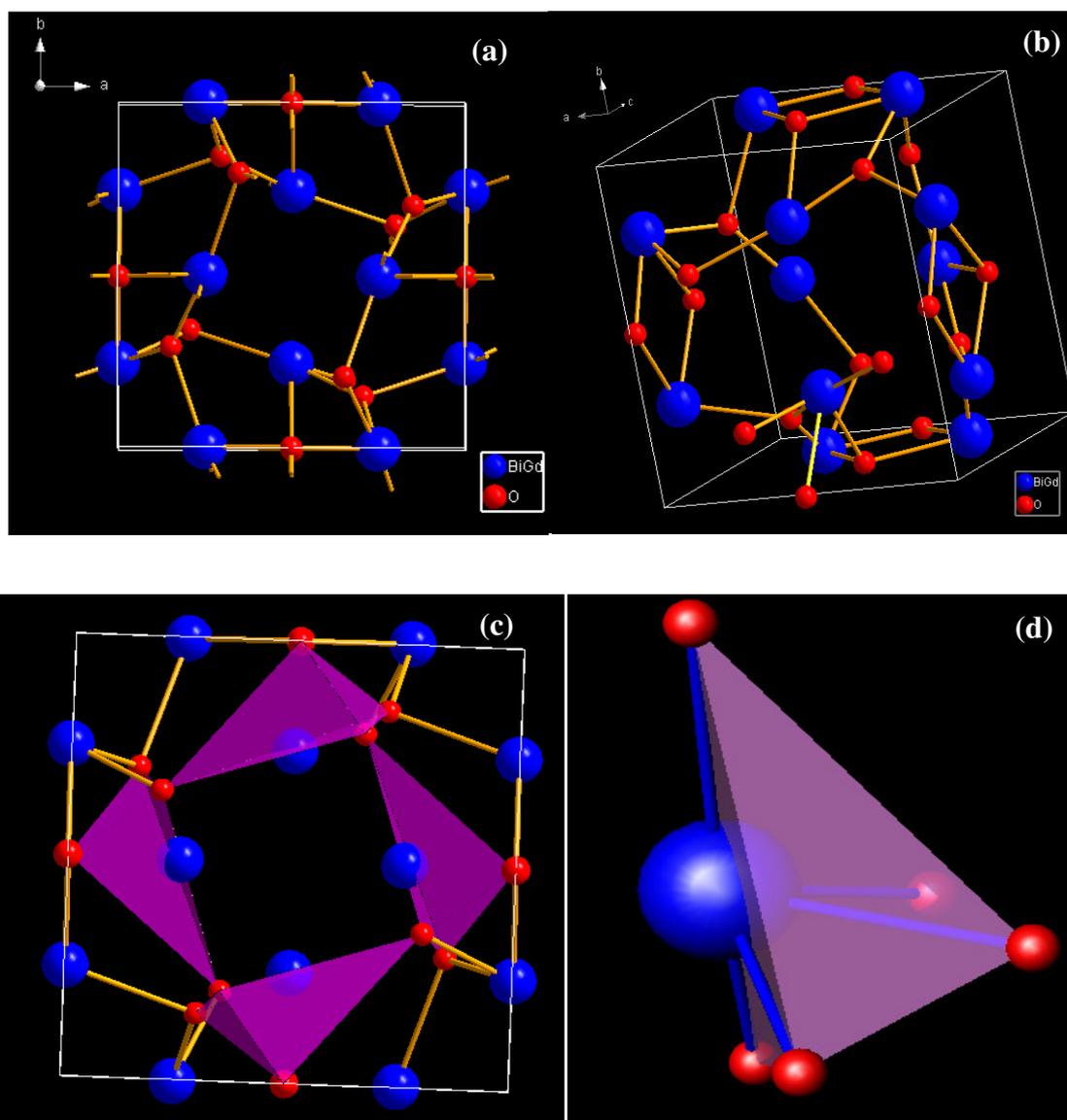


Figura 4.16. Estrutura cristalina tetragonal (β) mostrada com diferentes orientações (a) e (b); poliedros (c) e sítio de coordenação cinco para Bi^{3+} (d).

b) Estrutura Cúbica (δ)

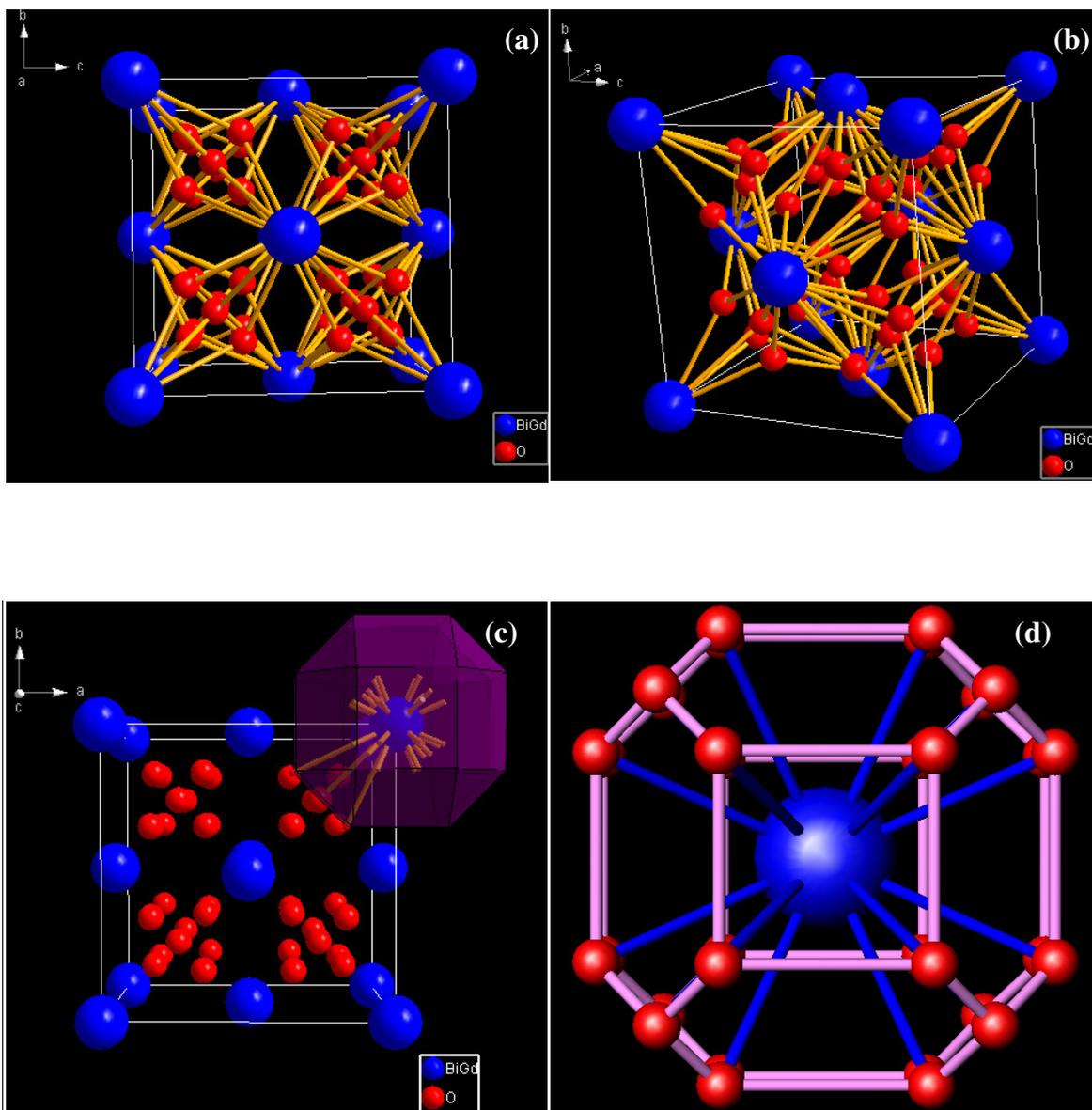
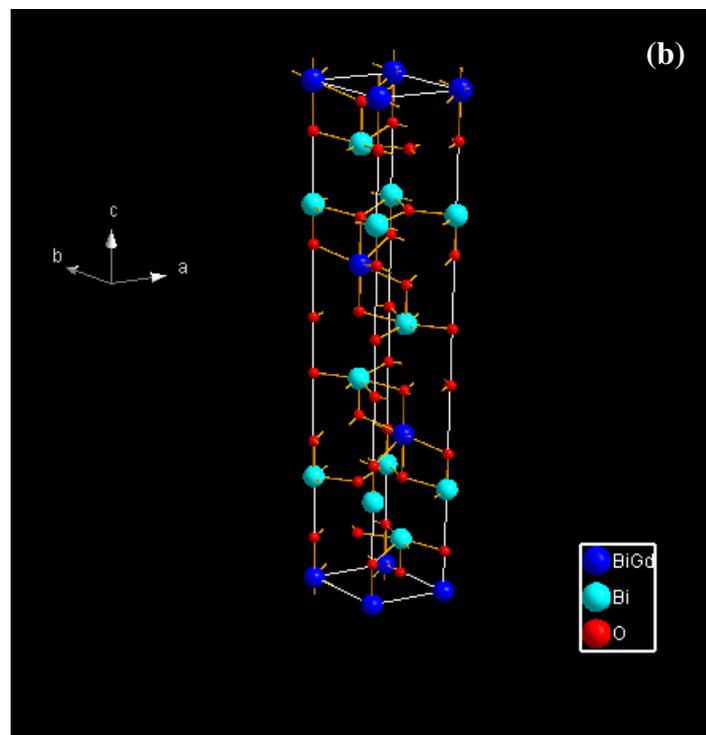
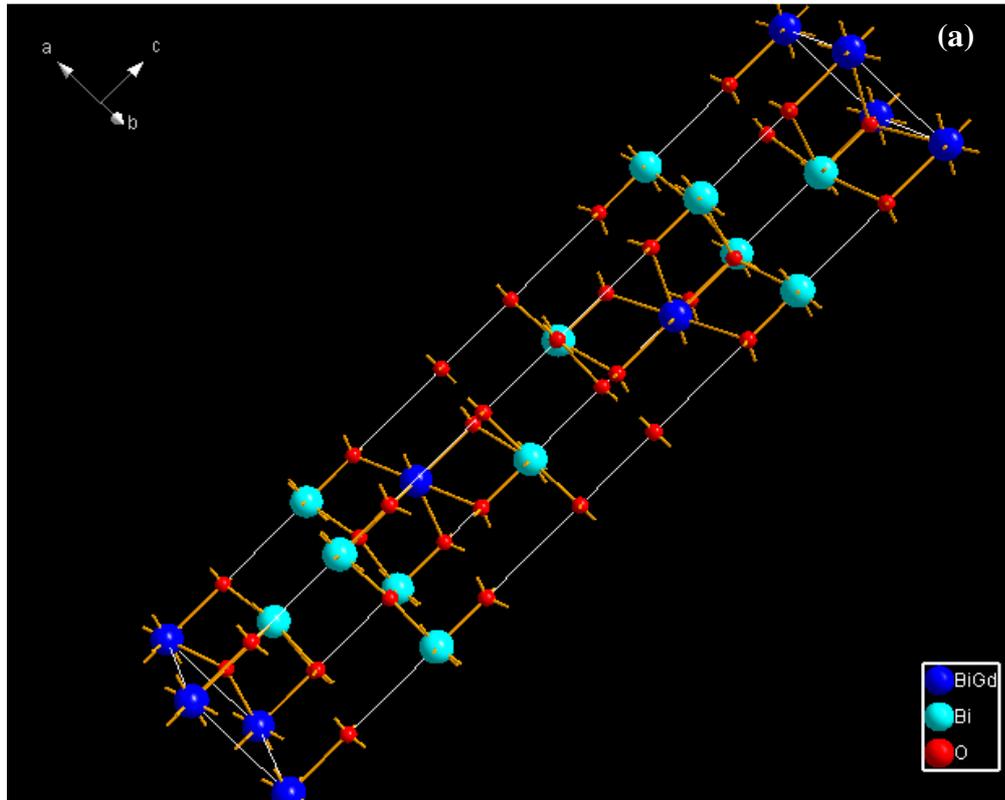


Figura 4.17. Estrutura cristalina cúbica (δ) mostrada com diferentes orientações (a) e (b), poliedro (c) e sítio de coordenação 32 (d).

c) Estrutura Romboédrica (R)



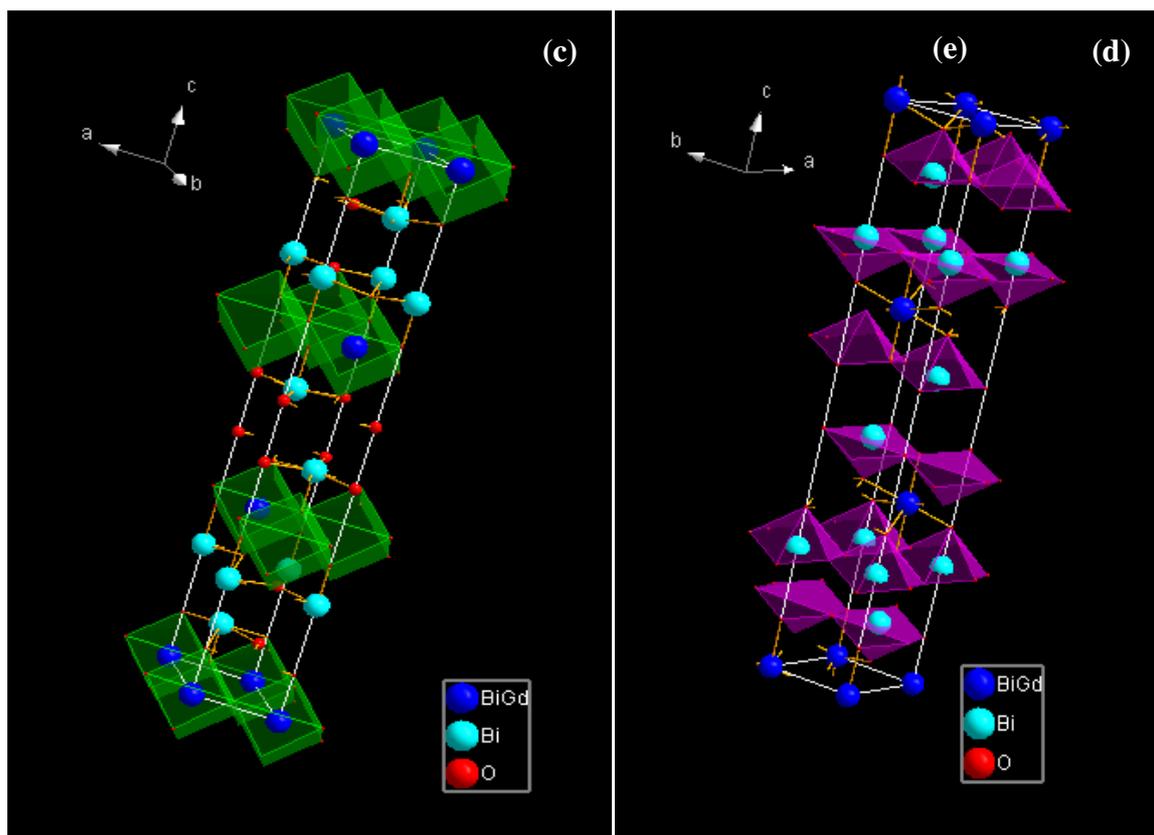


Figura 4.18. Estrutura cristalina romboédrica (R) mostrada com diferentes orientações (a) e (b) sítio cúbico para Bi/Gd (c) e sítio de coordenação V para o Bi (d).

4.2.6. Análise Difratométrica

Nos difratogramas das Figuras 4.7, 4.9, 4.11 e 4.13, a fase monoclinica (α) não foi observada. Tudo indica que sistemas do tipo $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ com estrutura α não aceitam dopagem com terra rara, com concentração em torno ou acima de $x = 0,05$, pelo menos no tipo de reação de estado sólido usado para processar as amostras. Isto é consistente com os resultados de Turkoglu *et al.* [94], que verificaram um limite máximo de solubilidade de substituição do Bi por terra rara da ordem de $x = 0,1$.

Por outro lado, as fases β , δ e R, foram efetivamente estabilizadas à temperatura ambiente, quando o Bi_2O_3 , sob as condições de processamento enunciadas no capítulo 2, foi dopado com os elementos terras raras Yb, Gd, Eu e Nd. Para as menores concentrações de TR (i.e. $x = 0,05$) a fase β foi sempre detectada.

Pelo conjunto dos resultados, percebe-se que a concentração do elemento dopante é determinante na sequência de formação das diversas fases. À medida que a concentração aumenta, a partir de $x = 5$, transições de fases, $\beta \rightarrow \delta$, são observadas para todos os elementos terras raras. A fase δ se mantém predominante em todas as concentrações acima de $x = 5$, para a maioria dos elementos terras raras empregados aqui como dopantes, constituindo-se como fase única entre $x = 0,15$ e $0,50$, dependendo do cátion dopante. A fase romboédrica tem lugar em concentrações médias, desaparecendo para as maiores concentrações dos dopantes. Em todos os casos (exceto para o Nd) verificou-se a existência de limite de solubilidade para o TR em δ , o que foi indicado pelo excesso de precursor TR_2O_3 . Além disto, ainda para as maiores concentrações de TR, fases não claramente identificadas também ocorrem minoritariamente [por exemplo, nos compostos BiGd_{75} e BiEu_{75} / Figuras 4.9g e 4.11g, e parecem ser relativas aos precursores com estrutura monoclinica, Gd_2O_3 e Eu_2O_3 , respectivamente]. Eventualmente, estas fases não-

identificadas aparecem e contribuem para que o erro (χ^2) no refinamento seja considerável (p.ex. difratograma da Figura 4.9g).

Especialmente, a fase δ tem preferência de formação no sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Yb}_x\text{O}_{1,5}$, no qual é a fase única em três concentrações. Isso reflete o efeito do menor raio iônico dos cátions dopantes estudados nesse trabalho. Comparando as Figuras 4.8, 4.10, 4.12 e 4.14, é perceptível que, à medida que a concentração dos dopantes aumenta, o parâmetro de rede da estrutura cúbica diminui, o que é consistente com o fato de todos os elementos usados na dopagem (Yb, Gd, Eu e Nd), que têm raios iônicos menores do que o Bi^{3+} entram efetivamente na estrutura δ .

Por outro lado, quanto maior for o raio iônico, mais precocemente aparece a fase romboédrica, mantendo-se eventualmente até $x = 0,50$. Esse estudo está de acordo com os dados da literatura, onde trabalhos reportados para a fase romboédrica foram encontrados usando os elementos de maiores raios iônicos, com destaque para o lantânio [60, 97]. Consistentemente, não há aqui a presença da fase romboédrica para nenhuma concentração de itérbio, enquanto que para os sistemas BiGd, BiEu e BiNd, a fase R não foi encontrada isolada, avançando nas concentrações.

Na Figura 4.19 é possível observar um mapa no plano raio iônico do TR vs. concentração de TR, varrendo a faixa de raios iônicos do La (1,032Å) ao Yb (0,868 Å), incluindo os dos elementos terras raras que não foram processados neste trabalho. Mostra-se, no mapa, as possíveis fases formadas em função desses parâmetros. Saliente-se que esse diagrama é esquemático e foi aqui proposto baseado, principalmente, nos dados deste trabalho, mas também levando em conta os resultados de outros autores. Existem regiões onde os compostos monofásicos são encontrados. Por exemplo, na região em rosa, para $x =$

0, o Bi_2O_3 puro tem estrutura α . Possivelmente, essa fase deve se estender um pouco mais, para $x \approx 0,01$.

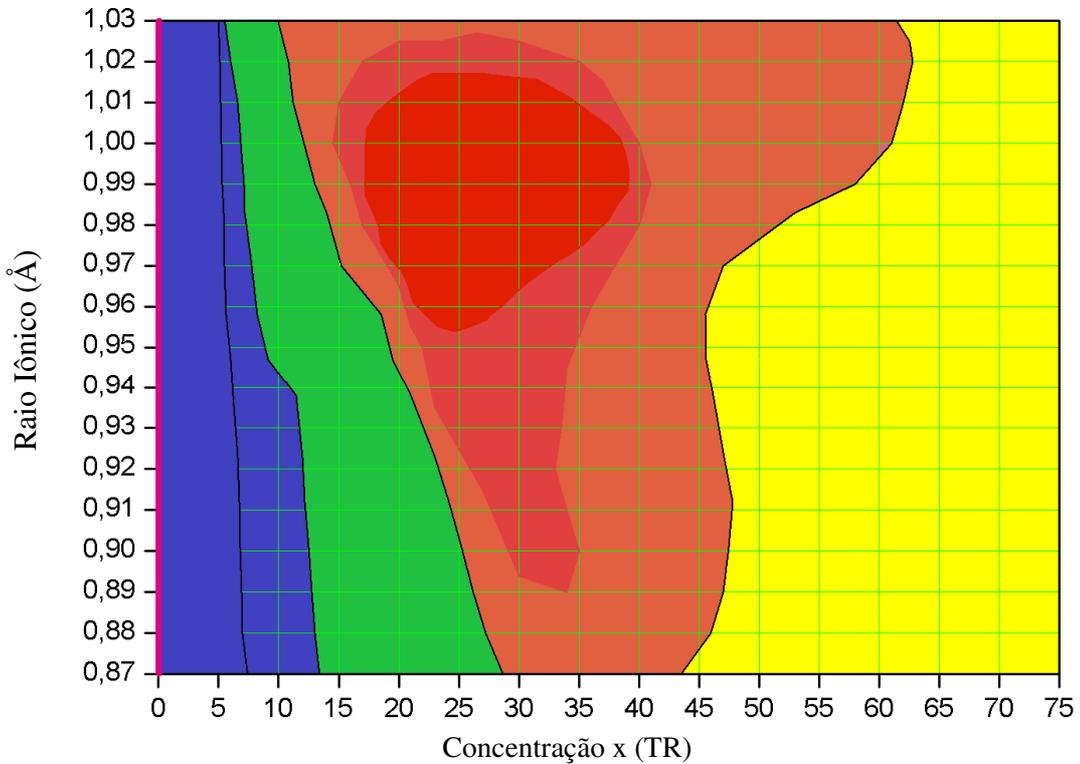


Figura 4.19. Diagrama de fases esquemático para o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$. — α ; — β ; — δ ; — R e — TR_2O_3 . A região em vermelho mais escuro representa um maior percentual da fase R. Em toda região verde quadriculada a fase δ coexiste com as outras fases indicadas pelas cores.

A fase β se forma para todos os elementos com concentração $x = 0,05$ (área azul), entretanto tem uma leve preferência por elementos de menor raio iônico. Essa estrutura ainda aparece junto com a fase δ em uma estreita faixa em azul quadriculada. A região de cor verde representa a estrutura a estrutura cúbica (δ), sendo favorecida preferência para elementos TR de raios iônicos menores. A fase R existe na região em vermelha (todos os tons) sendo majoritária na região em vermelho mais escuro, com concentrações entre $x = 0,20$ e $x = 0,35$, aproximadamente, e tem preferência por cátions maiores e sempre coexiste com a fase δ . A região em amarelo demarca o limite de solubilidade do TR na fase δ do Bi_2O_3 . Este mapa será progressivamente aperfeiçoado, à medida que novas amostras forem sendo analisadas.

4.3. Sillenitas

4.3.1. Sistema $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$

A Figura 4.20 apresenta os difratogramas das amostras com fórmula nominal $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$ [76, 19, 109].

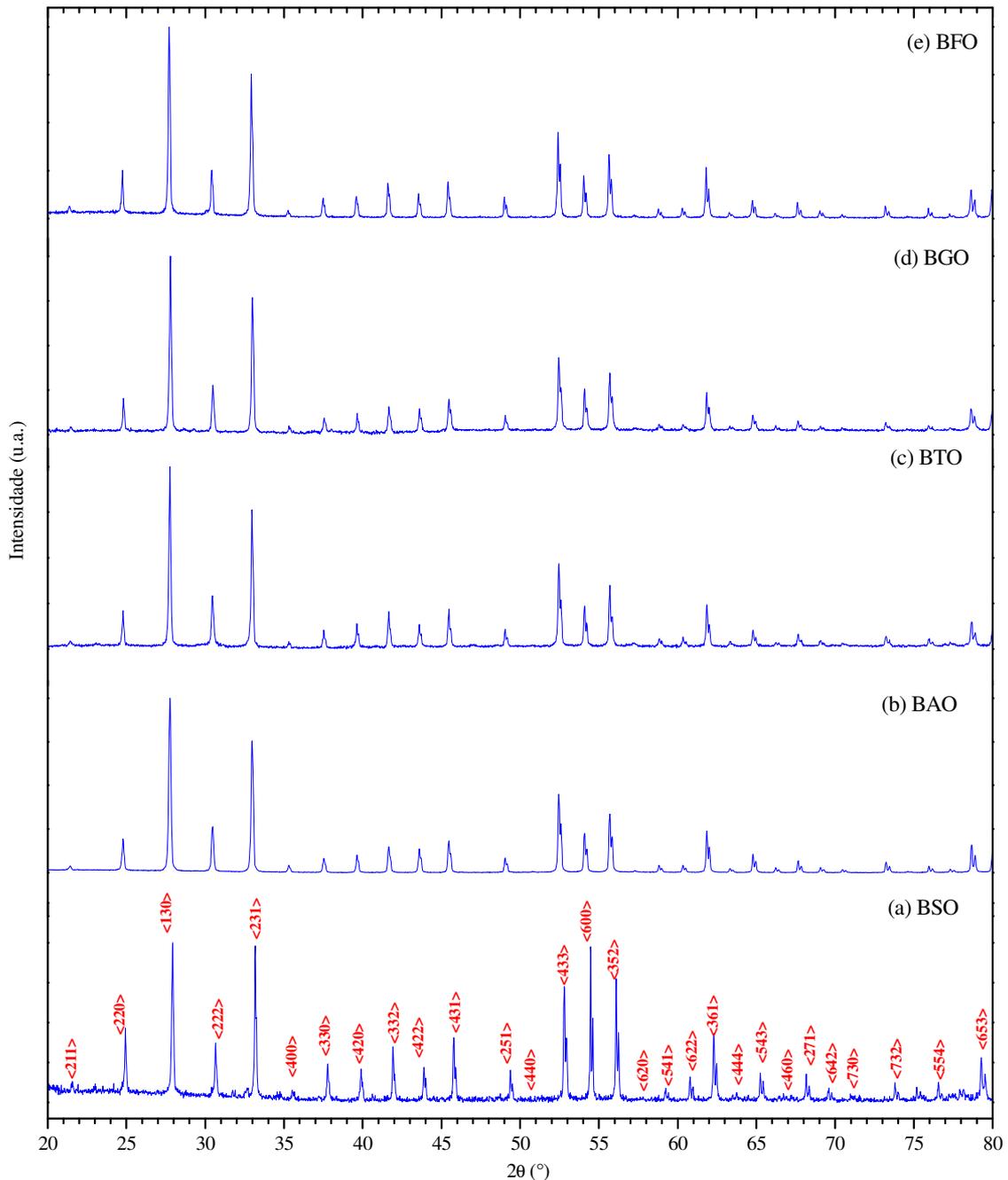


Figura 4.20. Difratogramas das sillenitas $\text{Bi}_{12}\text{M}_x\text{O}_{20\pm\Delta}$; M = Si (a), M = (Al,Bi) (b), M = Ti (c), M = (Ga,Bi) (d) e M = (Fe,Bi) (e).

Verifica-se na Figura 4.20 que, independentemente do tipo de cátion substituinte do sítio B (Fe^{3+} , Ga^{3+} , Ti^{4+} , Al^{3+} ou Si^{4+}), estes compostos foram estabilizados em uma única estrutura cúbica do tipo γ (i.e. sillenita). Isto é consistente com o trabalho de Sillén [16], o qual reportou que dopantes atuam como um estabilizador da $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ em temperatura ambiente. Os refinamentos dos padrões (ver apêndice B) confirmam a estrutura cúbica γ e o grupo espacial $I23$. A tabela 4.6 resume alguns dados dos refinamentos dos difratogramas destas sillenitas.

Tabela 4.6. Parâmetros refinados para as sillenitas $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20\pm\Delta}$ (M=Si, Al, Ti, Ga e Fe).

Sillenita	Raio Iônico do cátion (M)* (Å)	Parâmetros de Rede (Å)
BSO	0,26 (Si)	a = 10,1118
BAO	0,39 (Al)	a = 10,1739
BTO	0,42 (Ti)	a = 10,1842
BGO	0,47 (Ga)	a = 10,1751
BFO	0,49 (Fe)	a = 10,1757

* para coordenação IV.

O gráfico da Figura 4.21 apresenta o parâmetro de rede da sillenita em função do raio iônico do cátion M que ocupa o sítio B.

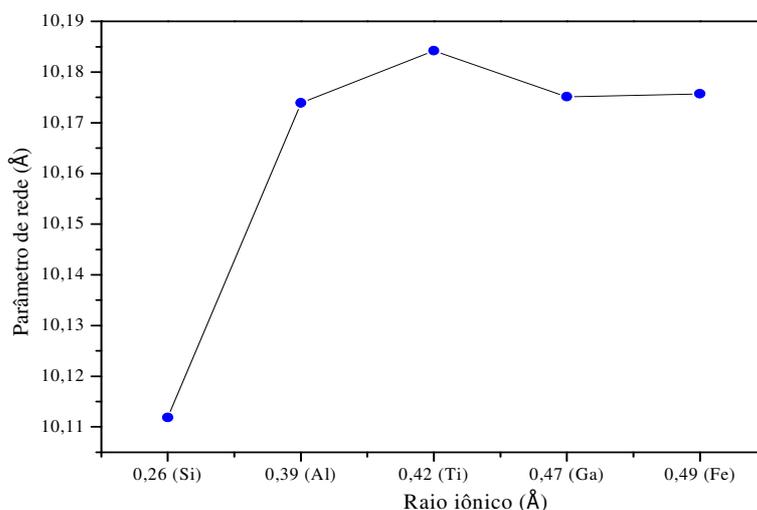


Figura 4.21. Parâmetro de rede das sillenitas vs. raio iônico de M.

Pela Figura 4.21 nota-se que o parâmetro de rede das sillenitas aumenta com o aumento do raio iônico. Observe-se que o cátion Ti^{4+} possui raio iônico menor que o Fe^{3+} e, no entanto, o seu parâmetro de rede se apresentou maior. Isso pode ser atribuído ao fato de cátions com valência 4+ ocuparem todos os sítios tetraedrais, eliminando vacâncias na estrutura e mantendo os 4 oxigênios ligantes, o que não acontece com os cátions de valência 3+, como sugere Radaev e Simonov (1992) [33]. Esses trivalentes, por sua vez, dividem o sítio B com cátions Bi^{3+} , que formam grupos $[BiO_3E]$. Dessa forma, o BTO tem mais oxigênios em sua estrutura, levando esta sillenita a apresentar um parâmetro de rede maior do que os outros sistemas com valência 3+ (e de maior raio iônico). Estas situações estão ilustradas nas estruturas cristalinas desenhadas na Figura 4.22.

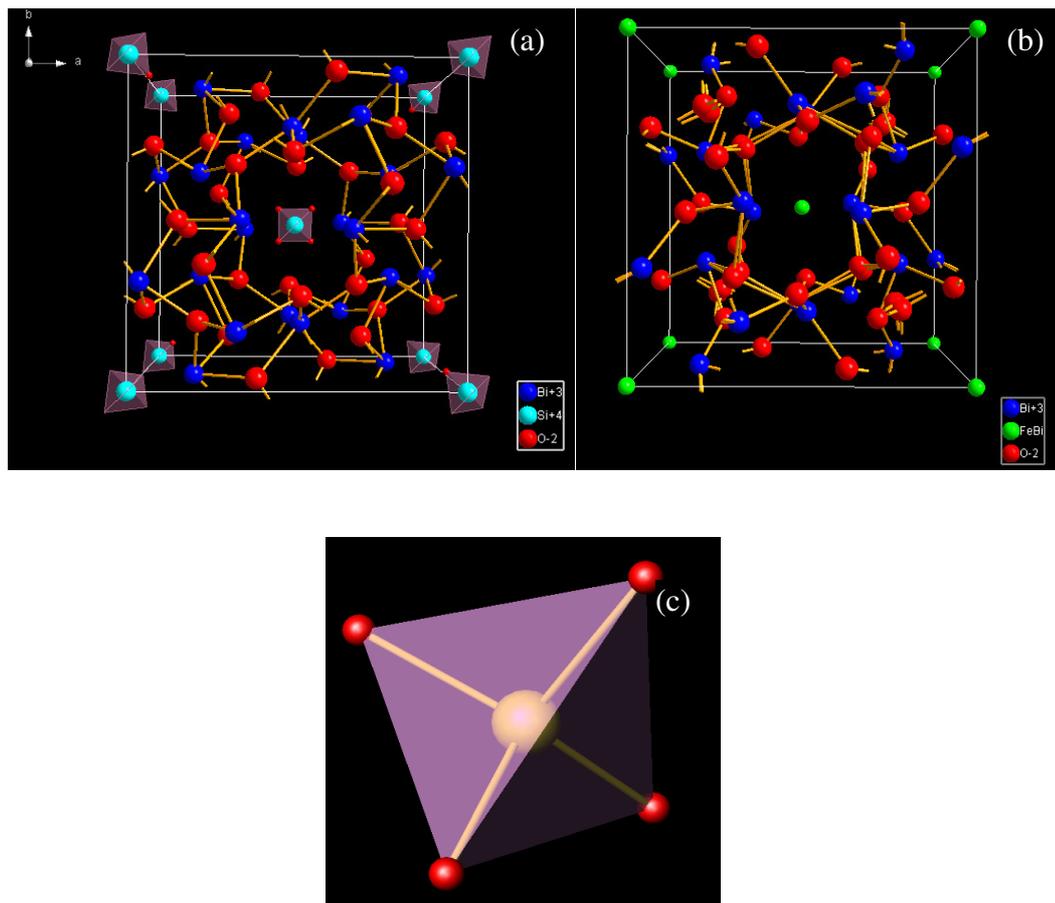
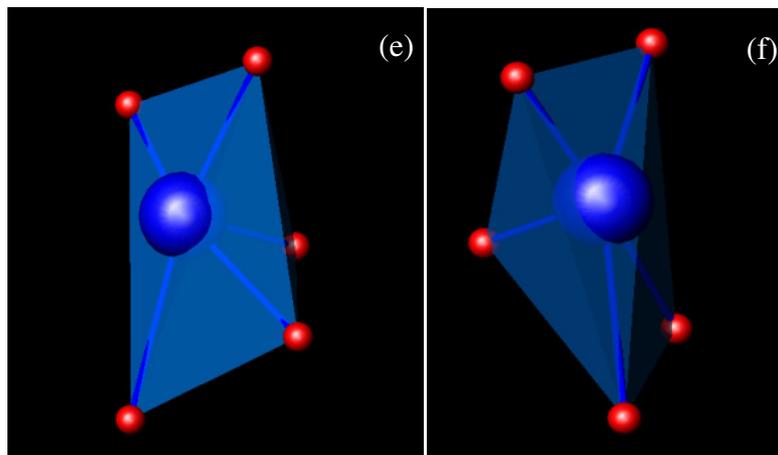
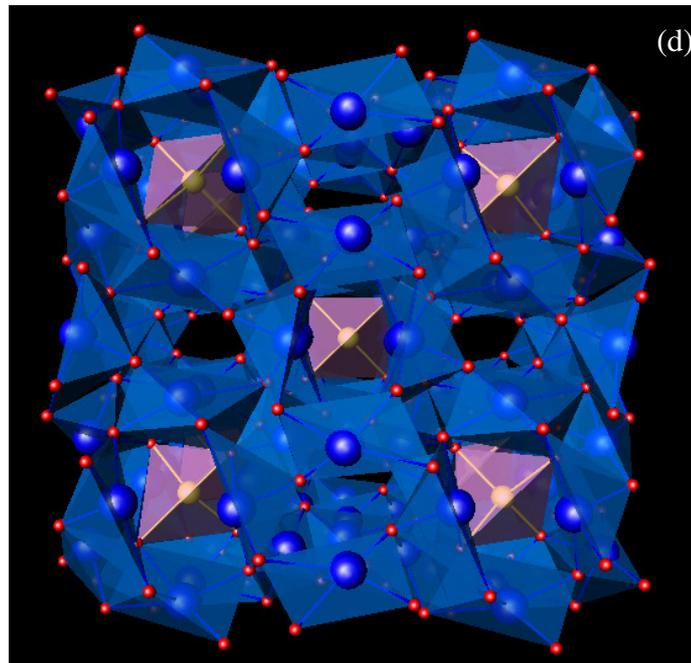


Figura 4.22. Estruturas cristalinas das sillenitas BSO (a) e BFO (b), sítio B (c), estrutura BTO com os respectivos sítios (d) e sítio A visto de dois ângulos (e) e (f).

Continuação da Figura 4.22.



O caso do BSO, menor entre os parâmetros aqui determinados, é explicável pelo fato de o silício possuir um raio iônico muito menor. Resumindo, o tamanho do raio iônico tem influência direta na ligação O-O. De acordo com Valant e Suvorov [83], para raio iônico menor do que o ideal ($0,31\text{\AA}$), como o Si^{4+} , é possível acomodar os cátions nos interstícios tetraédricos sem qualquer alteração dos comprimentos de ligação O-O, tendo um efeito direto no parâmetro de rede.

4.3.2. Sistema $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

A Figura 4.23 mostra os difratogramas das amostras BFO dopadas com diferentes concentrações de itérbio, i.e., de amostras cuja fórmula nominal é $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

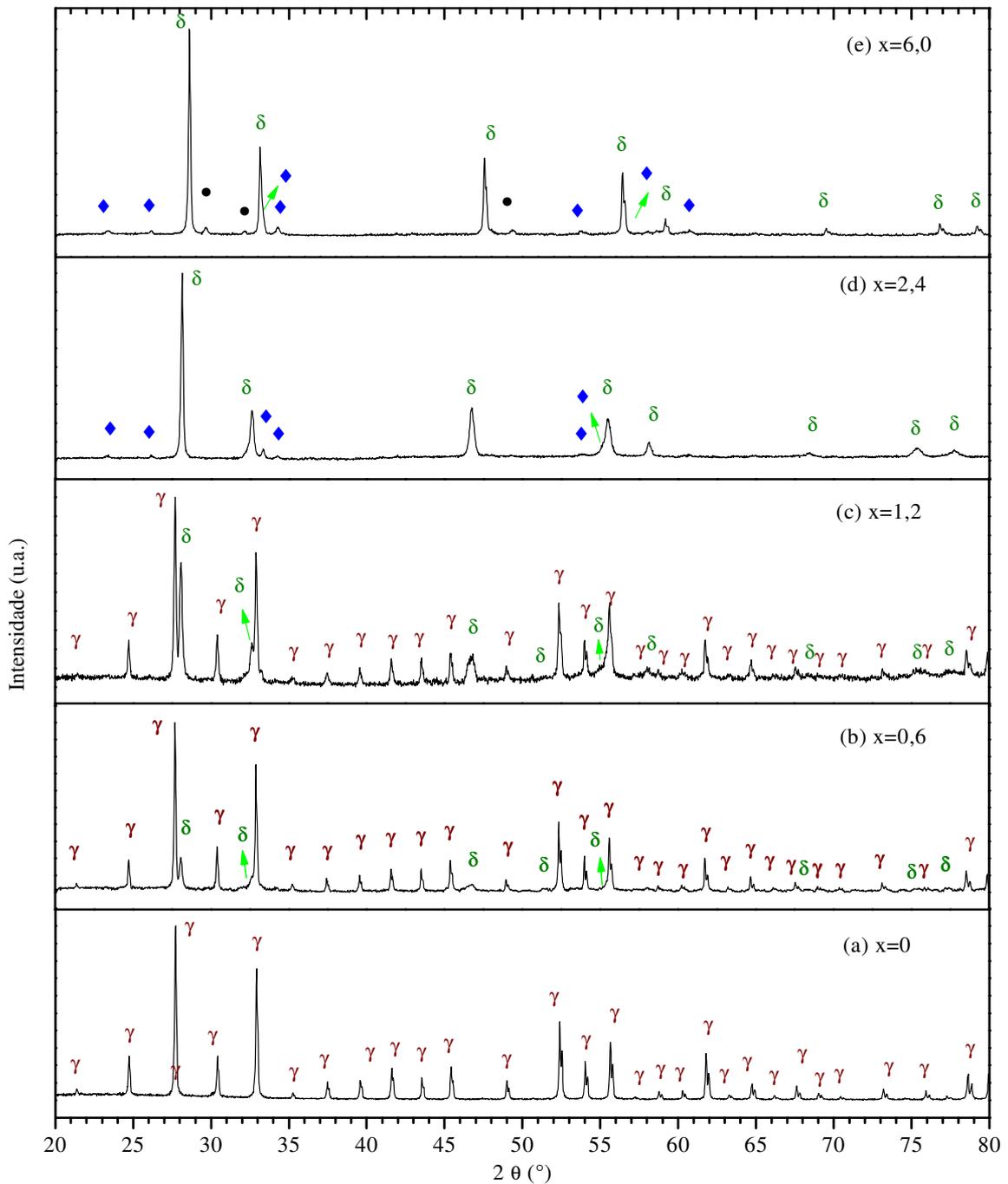


Figura 4.23. Sillenitas BFO dopadas com Yb: (a) $x=0$, (b) $x=0,6$, (c) $x=1,2$ (d) $x=2,4$ e (e) $x=6,0$;

♦ = YbFeO_3 e • = Yb_2O_3 .

Na Figura 4.23b é possível observar a ocorrência de novos picos (além daqueles de fase γ), evidenciando uma fase secundária, do tipo δ , que se torna mais intensa à medida que a concentração de itérbio aumenta. A fase sillenita persiste, coexistindo com a fase δ , até a concentração de $x = 1,2$ (Figura 4.23c), quando a quantidade percentual da fase δ atinge 44%. A partir de $x = 2,4$ (Figura 4.23d) δ é majoritária (com 6% da perovskita YbFeO_3). Para $x = 6,0$ (Figura 4.23e), além das fases δ e YbFeO_3 , surge a fase Yb_2O_3 , indicando claramente um limite de solubilidade para a dopagem com Yb do sistema BFO. Nessa última concentração, os picos referentes à fase δ se tornam mais deslocados, o que indica a possibilidade de que átomos de Yb tenham entrado nessa estrutura.

A tabela 4.7 mostra os parâmetros dos refinamentos dos difratogramas da Figura 4.23 (ver refinamentos no Apêndice A).

Tabela 4.7. Dados do refinamento para o sistema $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

x	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
0	γ	a = 10,1757	2,5	100
0,6	γ	a = 10,1858	4,9	75
	δ	a = 5,5023		25
1,2	γ	a = 10,1884	2,9	56
	δ	a = 5,5027		44
2,4	δ	a = 5,4922	2,7	94
	YbFeO_3	a = 5,5576 b = 7,5728 c = 7,5728		6
6,0	δ	a = 5,4045	2,3	73
	YbFeO_3	a = 5,5702 b = 7,5745 c = 5,2367		16
	Yb_2O_3	a = 10,4373		11

Saliente-se que o parâmetro de rede da fase γ aumentou com a dopagem, o que é um indício de que cátions Yb^{3+} não entraram no sítio A dessa estrutura. Por outro lado, o sítio B tende a não aceitar o cátion terra-rara, uma vez que um TR não se acomoda ordinariamente em coordenação IV. Entretanto, mesmo que a estrutura γ seja capaz de acomodar uma variedade de diferentes átomos M, pois o tetraedro composto de oxigênios em torno do átomo M pode alterar o seu tamanho, não há como inferir se essa substituição foi no sítio B (seja no lugar do Fe^{3+} , seja no lugar do próprio Bi^{3+}). A formação de uma fase secundária (δ) torna esta análise muito complexa e seriam necessárias medidas complementares (p.ex., de espectroscopia Mössbauer (ver Capítulo 6) para descrever de forma inequívoca a distribuição dos cátions nas fases e seus respectivos sítios.

4.3.3. Sistema $(\text{Bi}_{11,4}\text{Yb}_{0,6})\text{MO}_{20\pm\delta}$

A Figura 4.24 apresenta os difratogramas obtidos para as sillenitas dopadas com 5% de Yb.

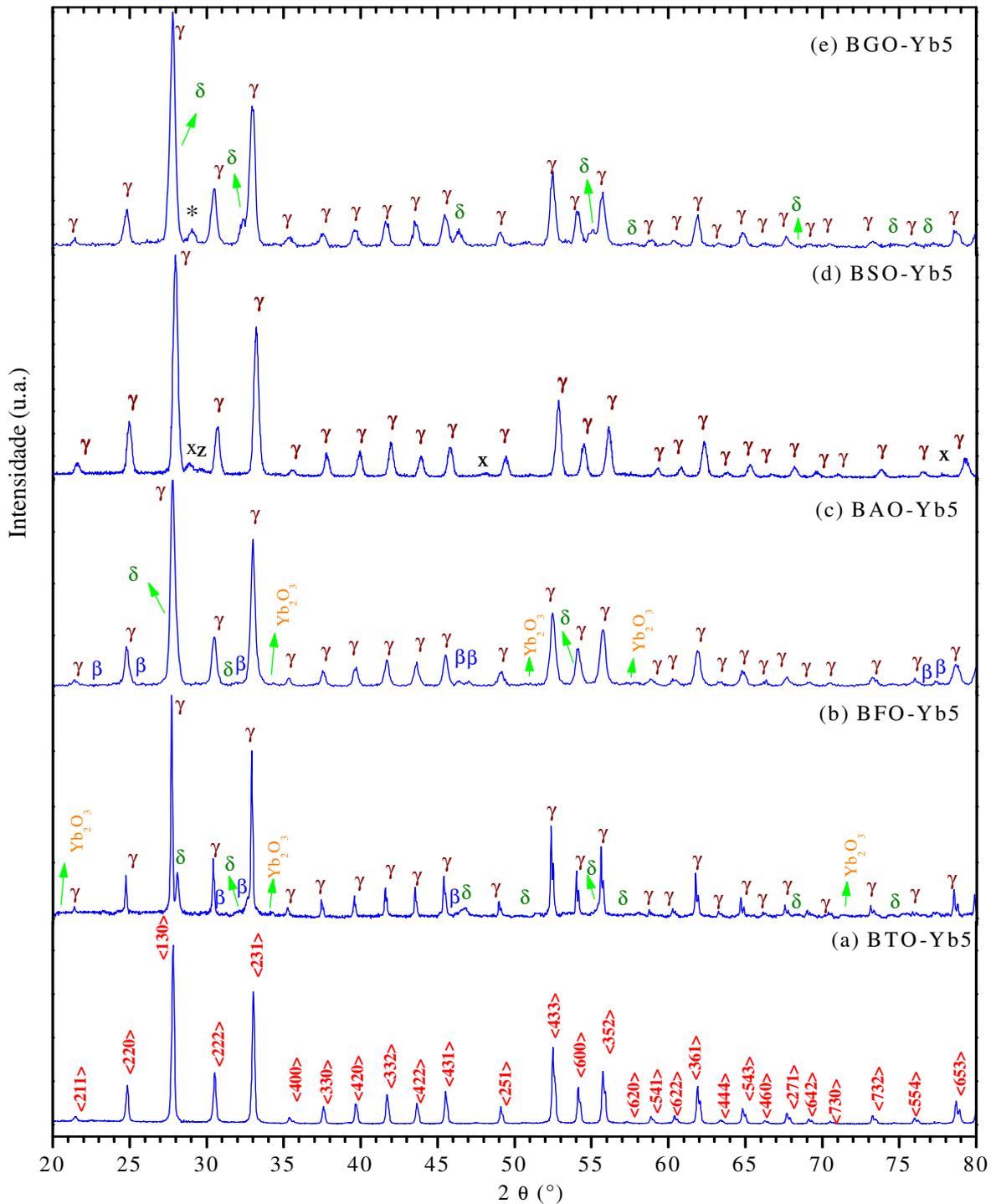


Figura 4.24. Sillenitas dopadas com $x = 0,5$ de itérbio: (a) BTO-Yb5, (b) BFO-Yb5, (c) BAO-Yb5, (d) BSO-Yb5 e (e) BGO-Yb5.

De acordo com a Figura 4.24, a fase γ está presente em todas as amostras. No entanto, apenas o difratograma da amostra BTO-Yb5 (Figura 4.24a) apresentou a sillenita como fase única, não sendo notados neste perfil, picos referentes a outras fases. Por outro lado, os outros difratogramas apresentaram fases secundárias como β e δ , em pequenas quantidades. Para a amostra BGO-Yb5 (Figuras 4.24e) surgiu, ainda, um pico (identificado por *) de fase ainda não determinada, porém em fração relativa muito baixa.

Não há tendência clara nesse grupo de amostras, mas os resultados mostraram que para cátions com valência 3+ o limite de solubilidade do itérbio é menor. Os cátions com valência 4+ apresentaram os melhores resultados, sendo que no BSO-Yb5 fases secundárias foram observadas (x e z), mas em quantidades menores em comparação com as outras amostras.

4.3.4. Sistema $(\text{Bi}_{11,4}\text{TR}_{0,6})\text{TiO}_{20}$

A Figura 4.25 apresenta os difratogramas e refinamentos do sistema BTO-TR.

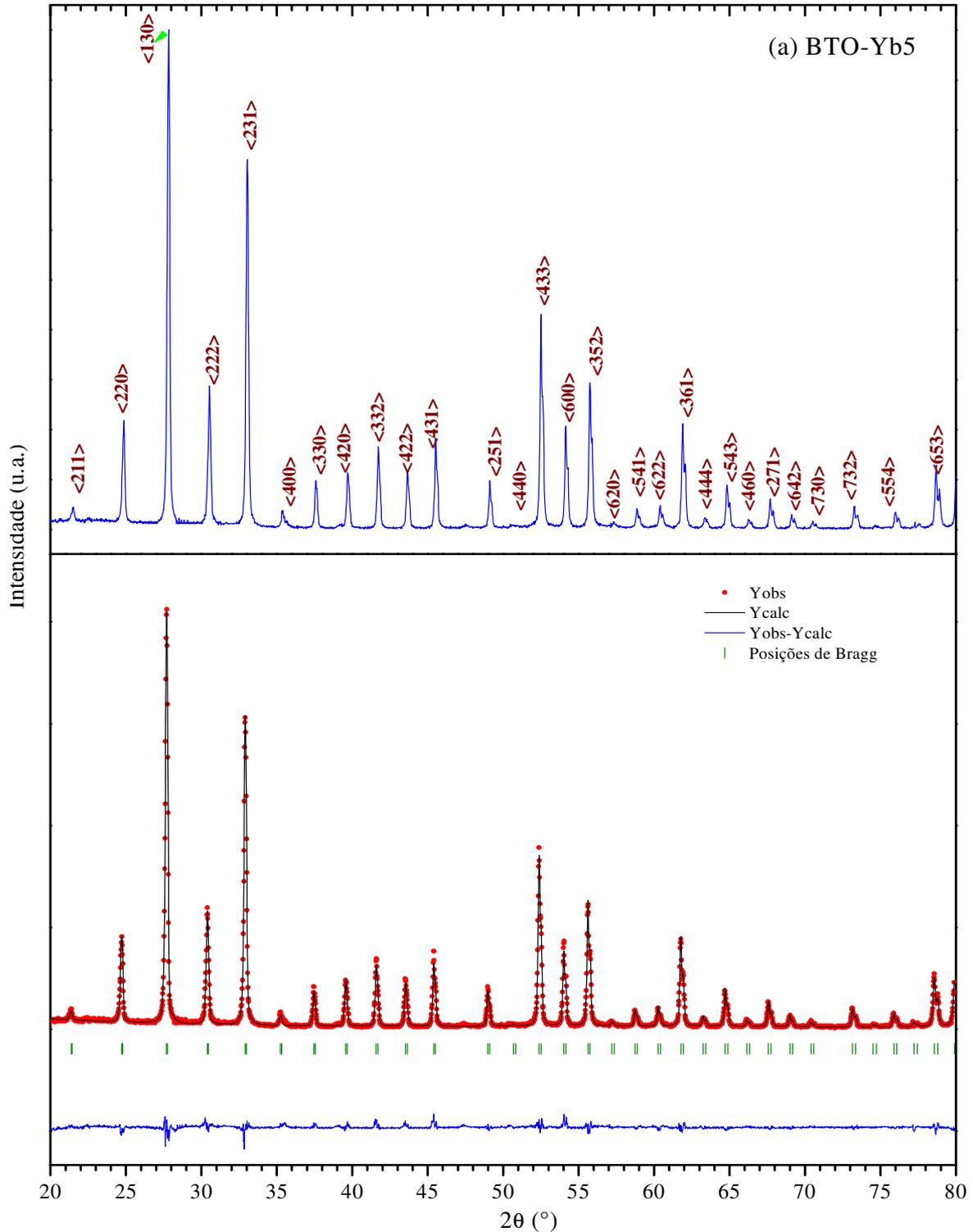


Figura 4.25. Difratogramas e refinamentos Rietveld para as amostras (a) BTO-Yb5, (b) BTO-Ho5, (c) BTO-Dy5, (d) BTO-Gd5, (e) BTO-Eu5, (f) BTO-Sm5 e (g) BTO- Nd5.

Figura 4.25 – continuação.

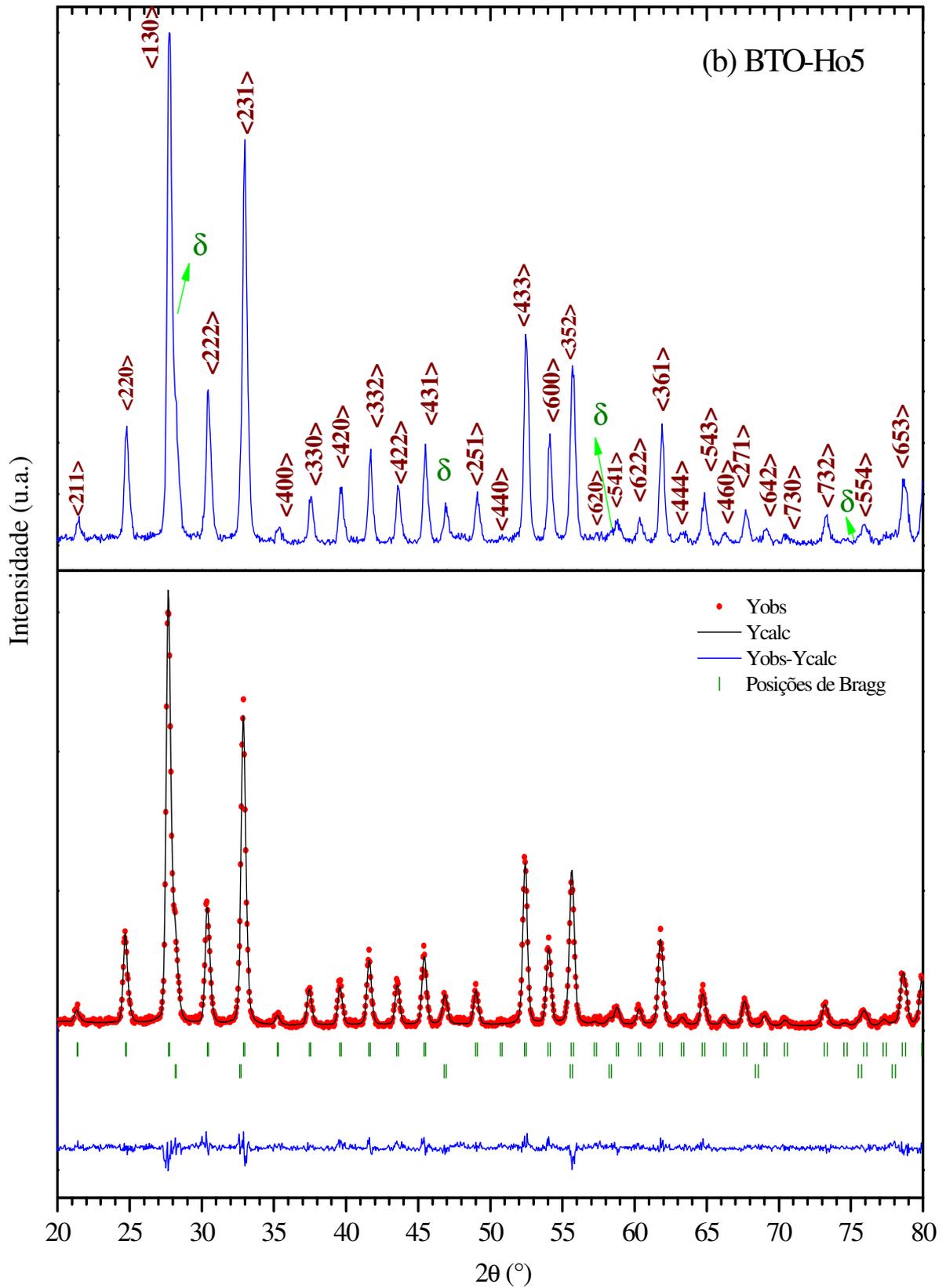


Figura 4.25 – continuação.

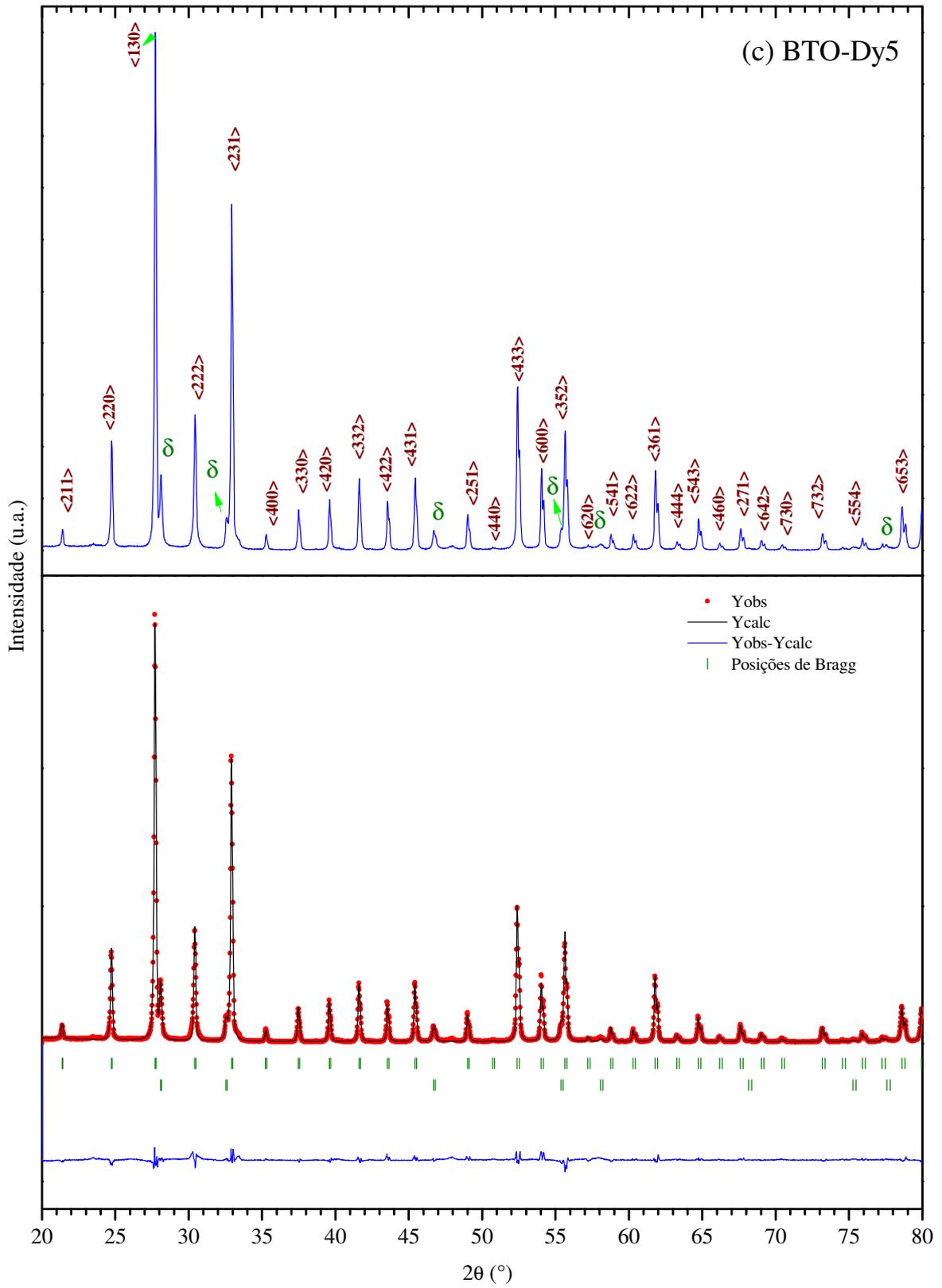


Figura 4.25 – continuação.

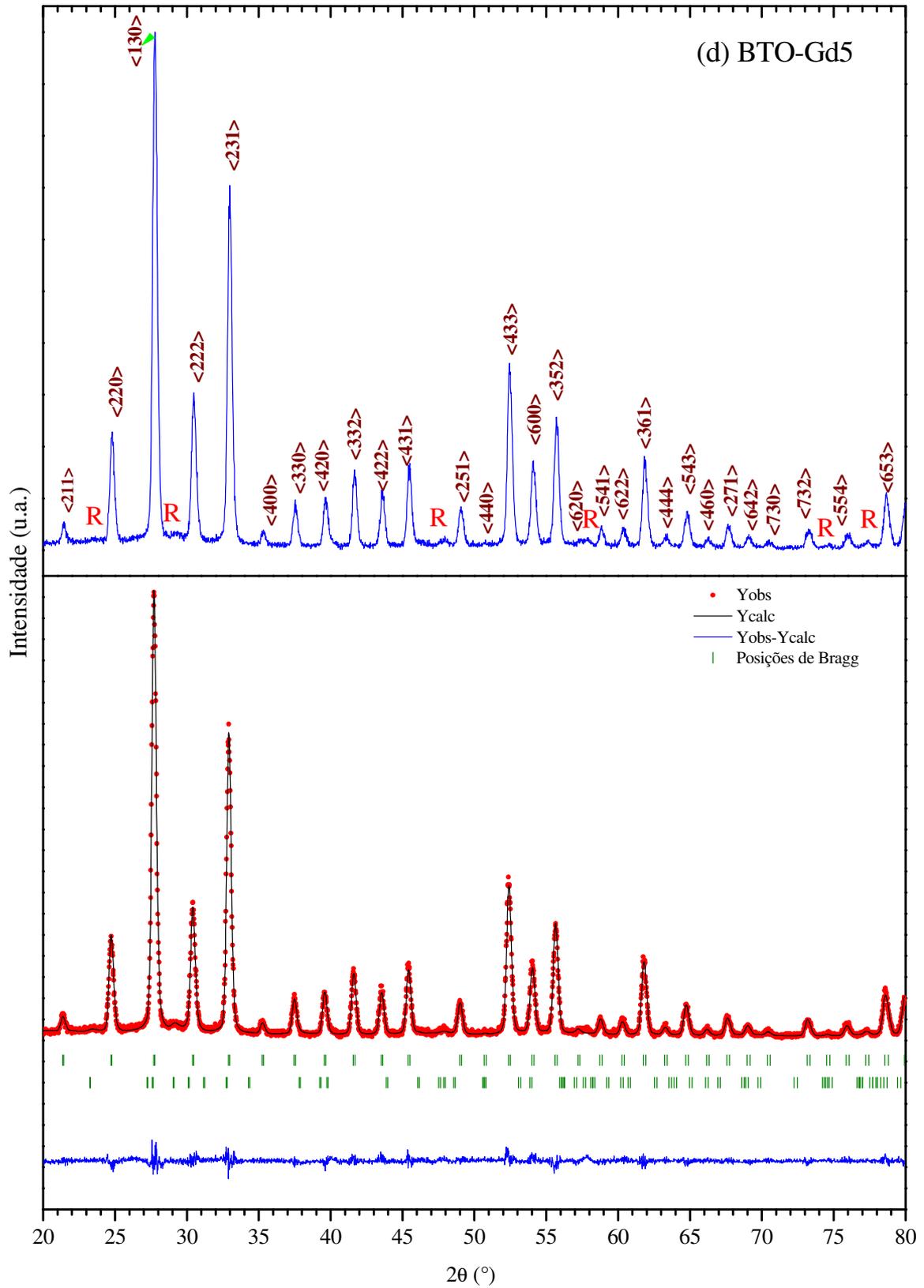


Figura 4.25 – continuação.

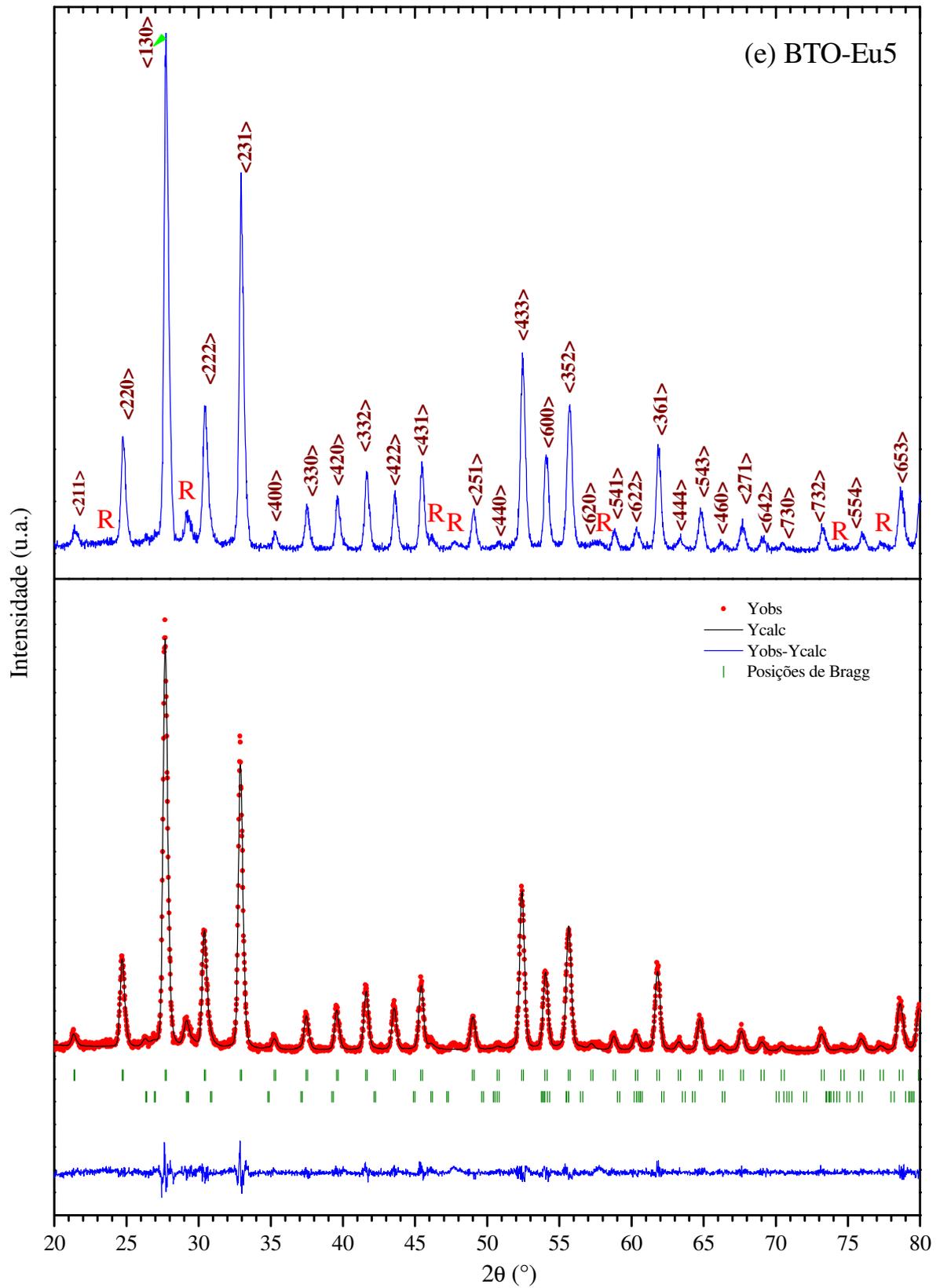


Figura 4.25 – continuação.

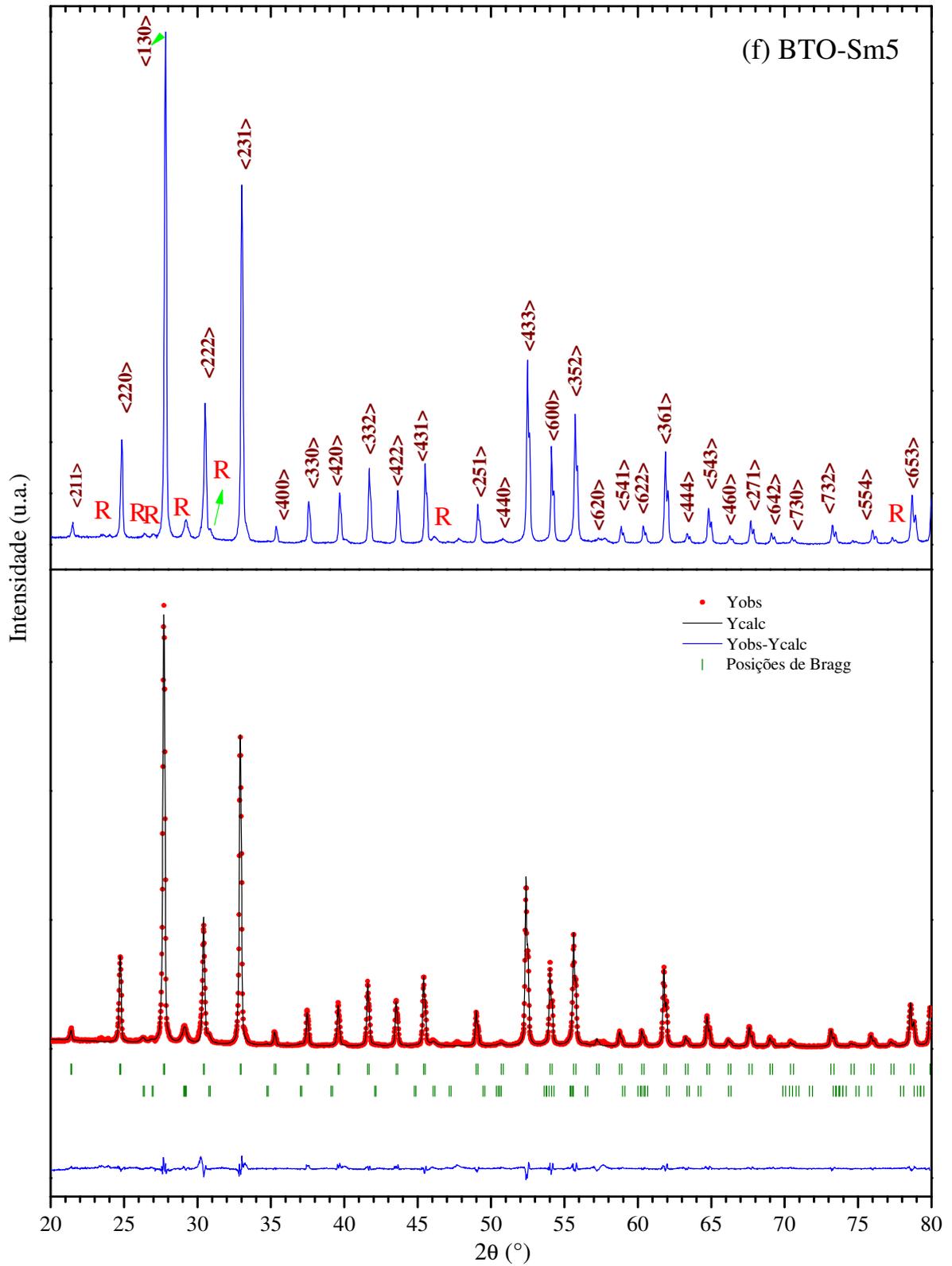
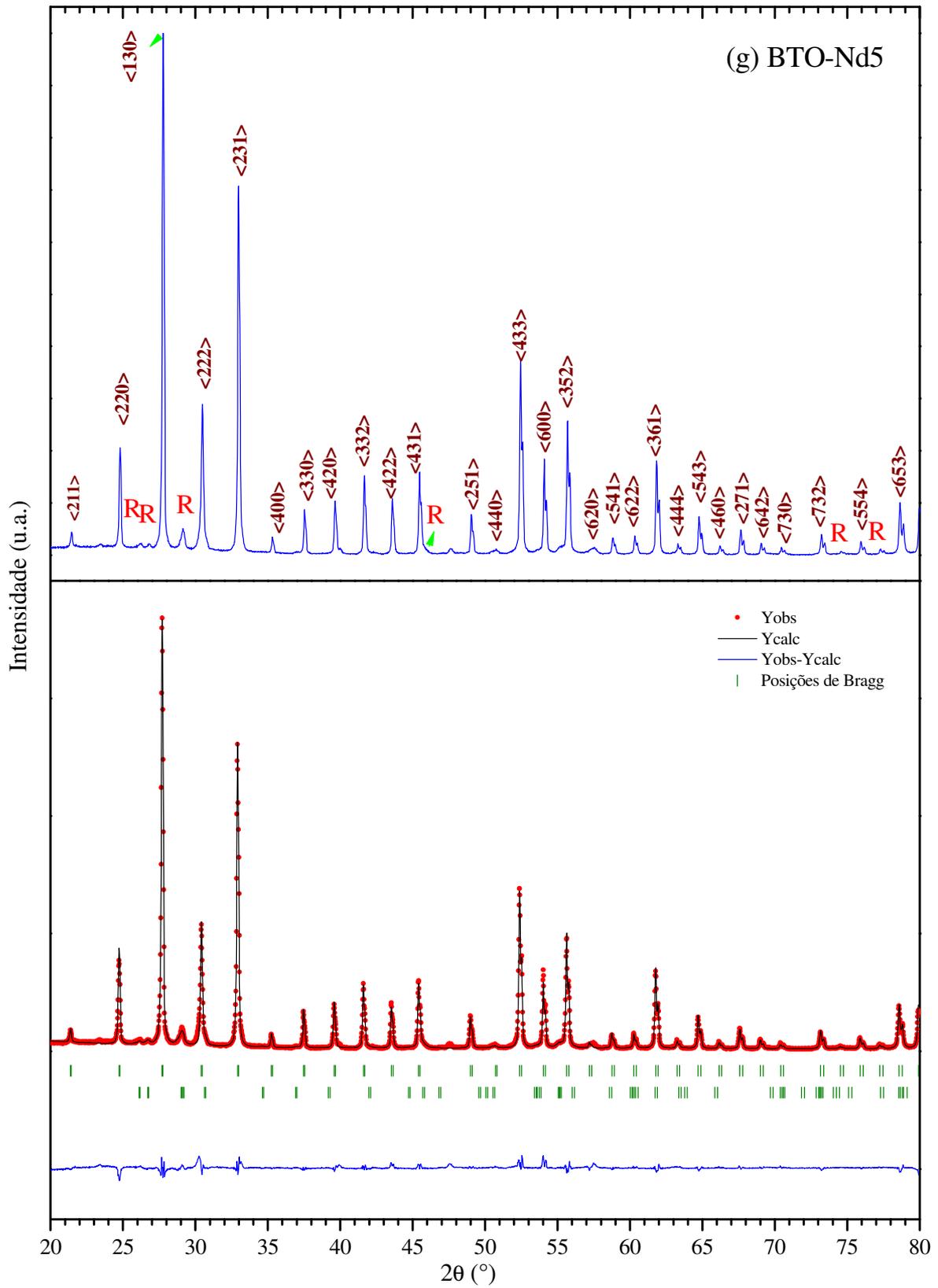


Figura 4.25 – continuação.



A tabela 4.8 mostra os parâmetros dos refinamentos dos difratogramas da Figura 4.25.

Tabela 4.8. Dados dos refinamentos para os BTO-TR5.

Amostra	Fase (Tipo)	Parâmetros de Rede (Å)	χ^2	Quantidade Relativa (%)
BTO-Yb5	γ	a=10,1781	2,6	100
BTO-Ho5	γ	a=10,1780	1,5	78
	δ	a=5,4826		22
BTO-Dy5	γ	a=10,1754	3,8	91
	δ	b= 5,4984		9
BTO-Gd5	γ	a=10,1788	1,3	94
	R	a = 3,7982 c = 34,4159		6
BTO-Eu5	γ	a=10,1792	1,5	92
	R	a = 3,9358 c = 27,5389		8
BTO-Sm5	γ	a = 10,1777	2,9	92
	R	a = 3,9386 c = 27,6239		8
BTO-Nd5	γ	a = 10,1770	3,9	98
	R	a = 3,9675 c = 27,5695		2

De acordo com os difratogramas da Figura 4.25 e os dados da tabela 4.8, nota-se que a única amostra que se revelou monofásica, pelo menos dentro da resolução da técnica, foi a sillenita BTO-Yb5 (Figura 4.25a). Todas as outras amostras têm a fase γ como fase majoritária e δ ou R como fase secundária, dependendo do TR. As fases δ e R aparecem em quantidades que vão de 22% a 9% e de 8% a 2%, respectivamente, e sua formação responde ao tamanho do TR substitucional: para cátions de menores raios iônicos, a fase

secundária formada foi a δ (Figuras 4.25b e 4.25c), enquanto que para raios iônicos maiores, houve uma formação da fase R.

A Figura 4.26 mostra um gráfico que relaciona o parâmetro de rede da estrutura sillenita em função do raio iônico do TR, para todas as amostras deste grupo, incluindo, para efeitos de comparação, a amostra BTO.

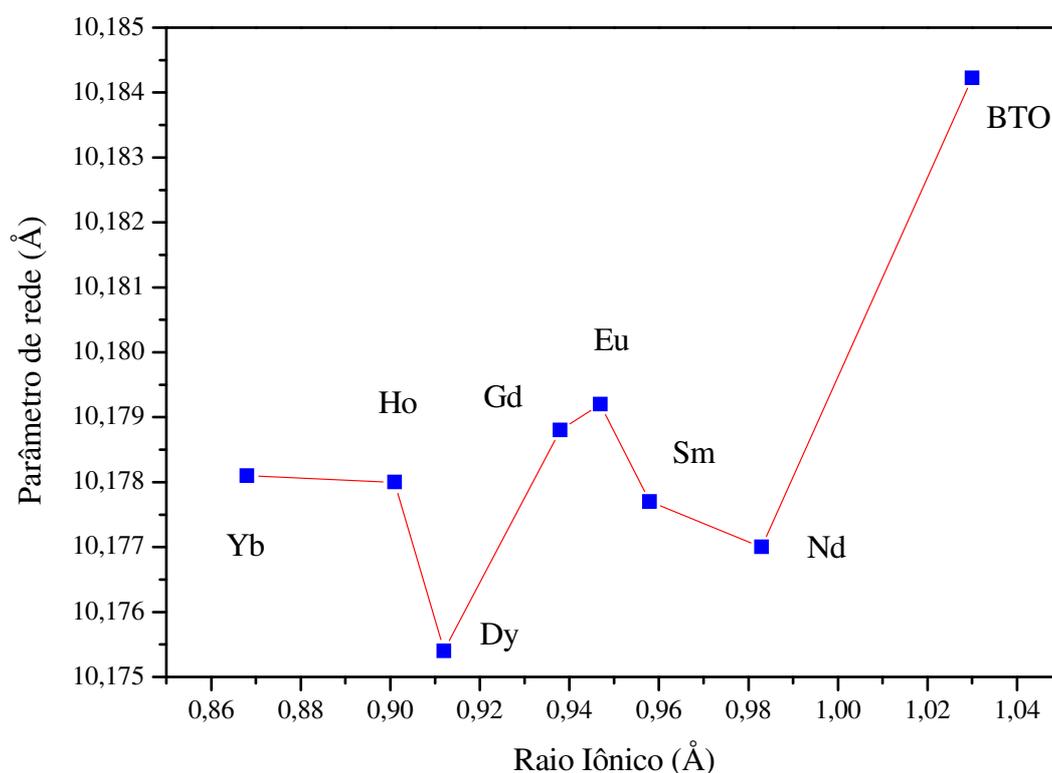


Figura 4.26. Parâmetro de rede da fase γ vs. raio iônico do TR, determinado para as amostras BTO-TR5. O valor na abscissa considerado para a amostra BTO é o raio iônico do Bi^{3+} .

Os parâmetros de rede da fase γ presente nas amostras do sistema BTO-TR5 são inequivocamente menores em comparação com o da sillenita sem dopagem, a BTO. Esse fato indica que um percentual dos cátions terras raras ocupou o sítio A da sillenita em substituição ao bismuto, uma vez que todos eles possuem o raio iônico menor que o Bi^{3+} , gerando, conseqüentemente, menores parâmetros de rede.

O aparecimento de uma fase secundária repete o que foi reportado por Valant *et al.* [20], o qual não obtendo sucesso em similar substituição, concluiu que apenas elementos quimicamente semelhantes (p.ex., Pb^{3+}) poderiam ser usados como substitucionais ao bismuto no sítio A. Ressalte-se o caso da sillenita BTO-Yb_5 , cujo difratograma (Figura 4.25a) indica que, efetivamente, todo o Yb^{3+} foi incorporado substitucionalmente ao bismuto na estrutura γ (sítio A). Para o restante dos TR, a fase γ é majoritária, havendo preferência da fase secundária para a estrutura δ para os menores raios iônicos e para estrutura R para os maiores raios iônicos.

5.0. Conclusões

5.1. Sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$

1. A incorporação de íons terras raras na estrutura do Bi_2O_3 possibilita a estabilização, à temperatura ambiente, de fases metaestáveis para o Bi_2O_3 -CR, como β e δ , e da fase R, em frações que dependem do raio iônico e da concentração do TR;
2. O tipo de processamento usado, i.e., tratamento térmico a 800°C , seguido de resfriamento rápido, foi determinante para a estabilização das fases β , δ e R;
3. As fases γ e α não são formadas para $x \geq 0,5$, mostrando a tendência dessas estruturas a não aceitar a incorporação de cátions TR;
4. Pequenas concentrações de TR's sempre conduzem à formação de uma única fase β ;
5. A fase δ aparece em todos os sistemas, para concentrações $x > 0,5$ e o parâmetro de rede dessa estrutura diminui linearmente com a concentração de TR;
6. A formação da fase R é favorecida quando cátions maiores são incorporados na rede, e com concentrações em torno de c;
7. Os sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$ apresentam um limite de solubilidade do TR na estrutura δ em torno de $x = 0,50$, quando passa a sobrar TR_2O_3 ;

5.2. Sistema Sillenitas

1. A fase γ (i.e., as sillenitas) pode ser formada e estabilizada à temperatura ambiente com ou sem a adição de cátions de valências diversas, com um tratamento térmico na temperatura de 750 °C, seguido de um resfriamento lento;
2. A estabilização monofásica da estrutura γ no sistema $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ não é possível, mesmo para pequenas concentrações de TR;
3. Na tentativa de substituição do Bi por Yb na sillenita BFO, a segunda fase formada é a δ , e para crescentes teores de Yb aparecem fases como YbFeO_3 e Yb_2O_3 ;
4. É possível dopar a sillenita BTO com pequenos teores de terras raras, mantendo uma única estrutura γ , com um parâmetro de rede que depende do raio iônico do TR;
5. A fase secundária formada para o sistema BTO-TR5 é a δ para os TR de menor raio iônico e a R para os TR de maior raio iônico.

6.0. Perspectivas de continuidade do trabalho

- Investigar as propriedades elétricas de todos os sistemas, em especial realizar medidas de espectroscopia de impedância;
- Dopar o sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ em quantidades menores que $x = 0,5$ de modo a determinar o limite de solubilidade da fase monoclínica;
- Introduzir variáveis no processamento dos materiais, tais como temperatura e tempo de tratamento térmico, buscando obter amostras monofásicas do sistema $\text{Bi}_{12-x}\text{TR}_x\text{TiO}_{20}$ e também romboédricas do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$;
- Acompanhar a evolução das amostras monofásicas, realizando difração de raios X sistematicamente, com o objetivo de investigar uma possível tendência de mudança para a fase mais estável do sistema, com o tempo;
- Realizar medidas de difração de raios X em alta temperatura nos sistemas $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{O}_{1,5}$ e $\text{Bi}_{12-x}\text{TR}_x\text{TiO}_{20}$, traçando um mapa de estabilidade dessas fases e comparando com $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-CR}$;
- Sintetizar sillenitas BFO com ferro enriquecido no isótopo ^{57}Fe , com o intuito de realizar medidas de espectroscopia Mössbauer .

Apêndice A - Difratomogramas Refinados

Aqui serão apresentados os refinamentos Rietveld para os precursores e algumas sillenitas ditas puras.

1) Yb_2O_3 - Precursor

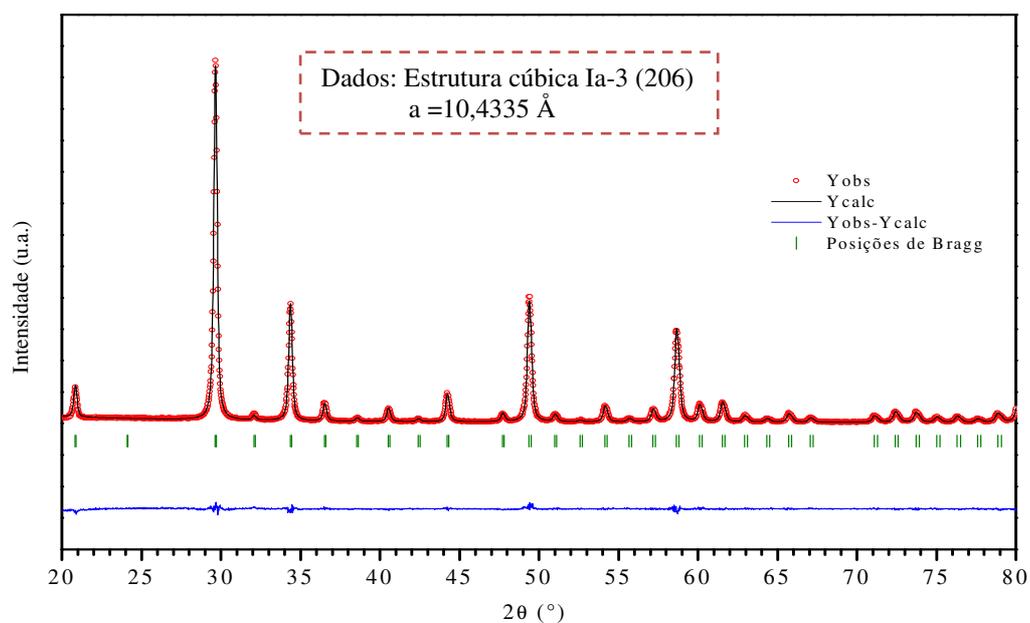


Figura A-1. Difrátograma refinado para o Yb_2O_3 - precursor.

2) Gd_2O_3 - Precursor

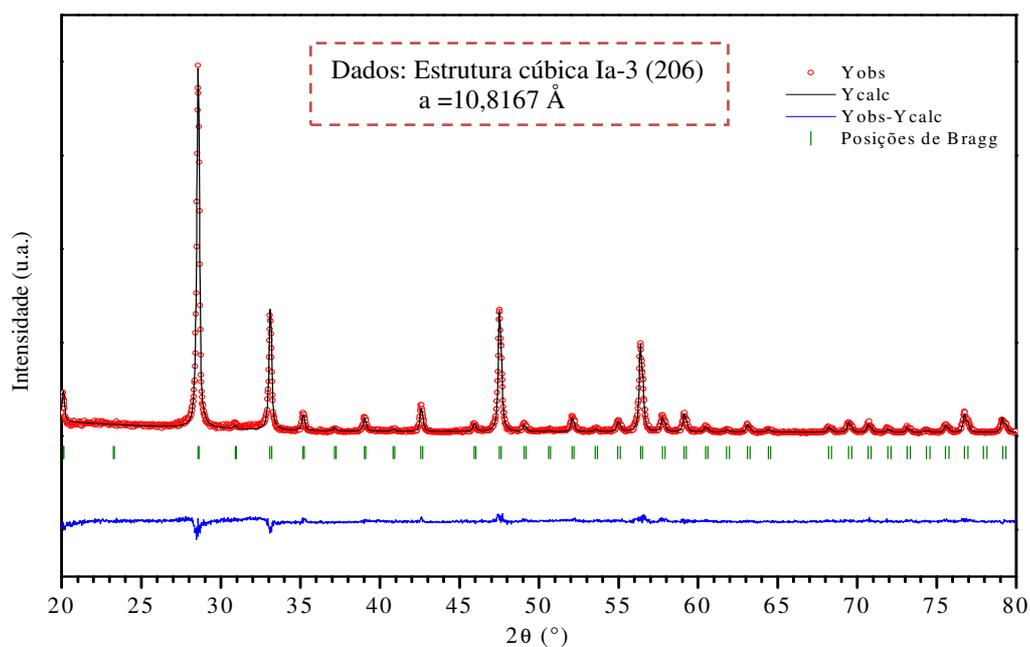


Figura A-2. Difrátograma refinado para o Gd_2O_3 - precursor.

3) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

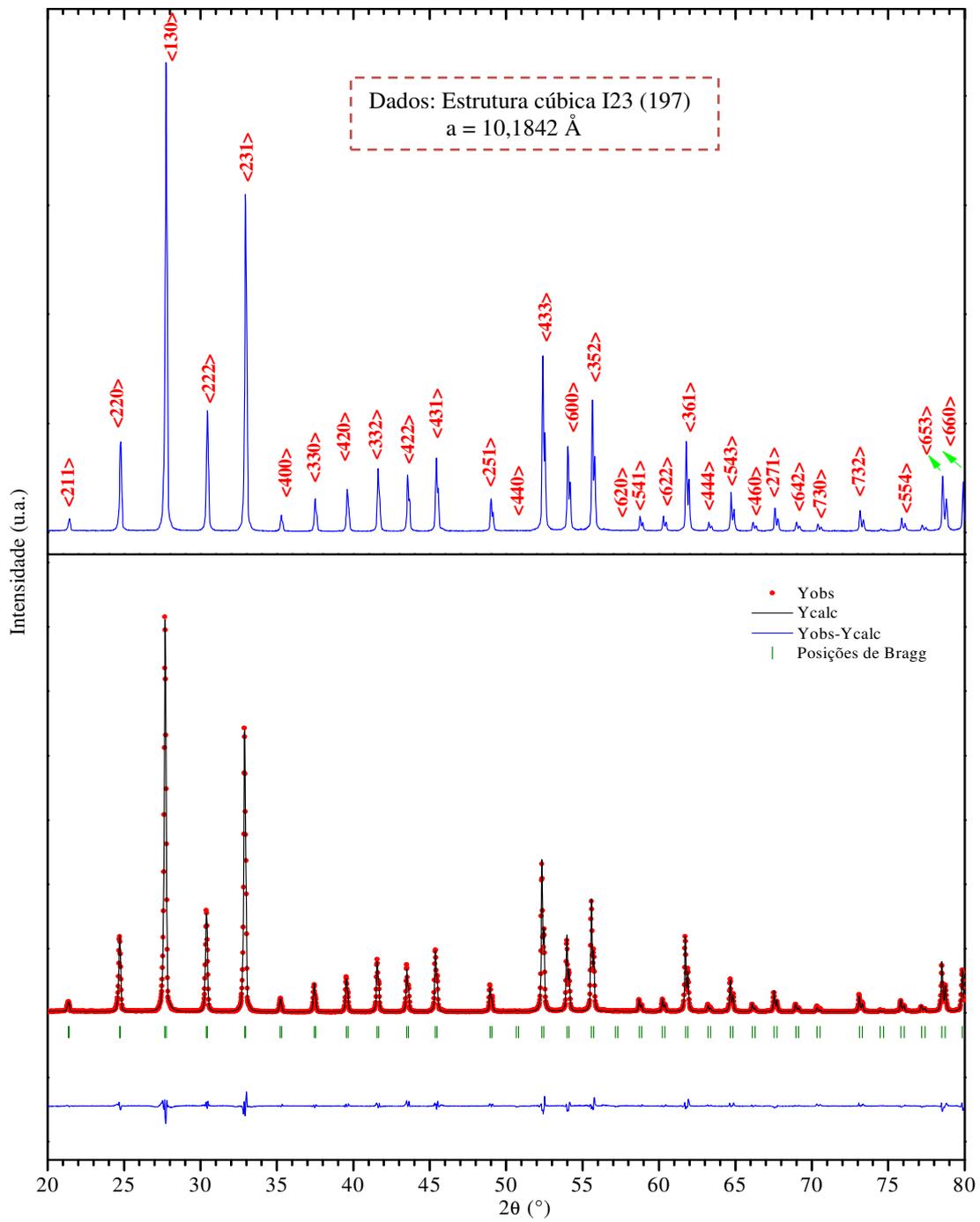


Figura A-3. Difratoograma e refinamento Rietveld para a amostra $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

4) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

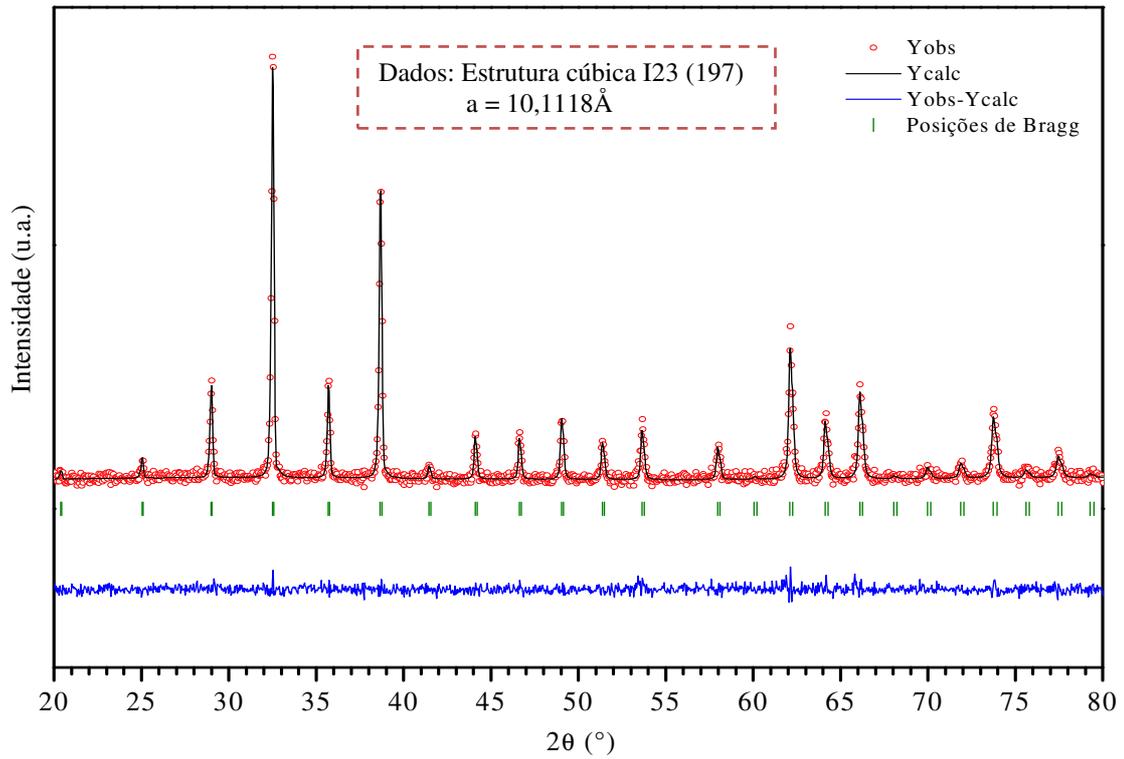


Figura A-4. Difratoograma refinado para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

5) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

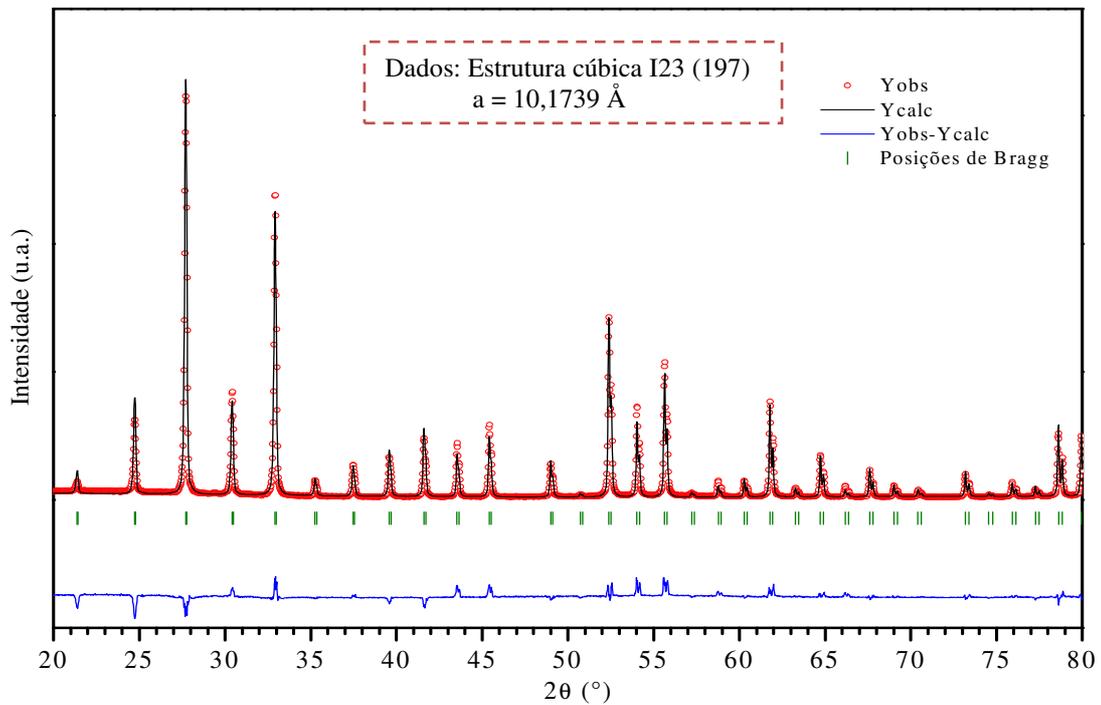


Figura A-5. Difratoograma refinado para $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

6) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

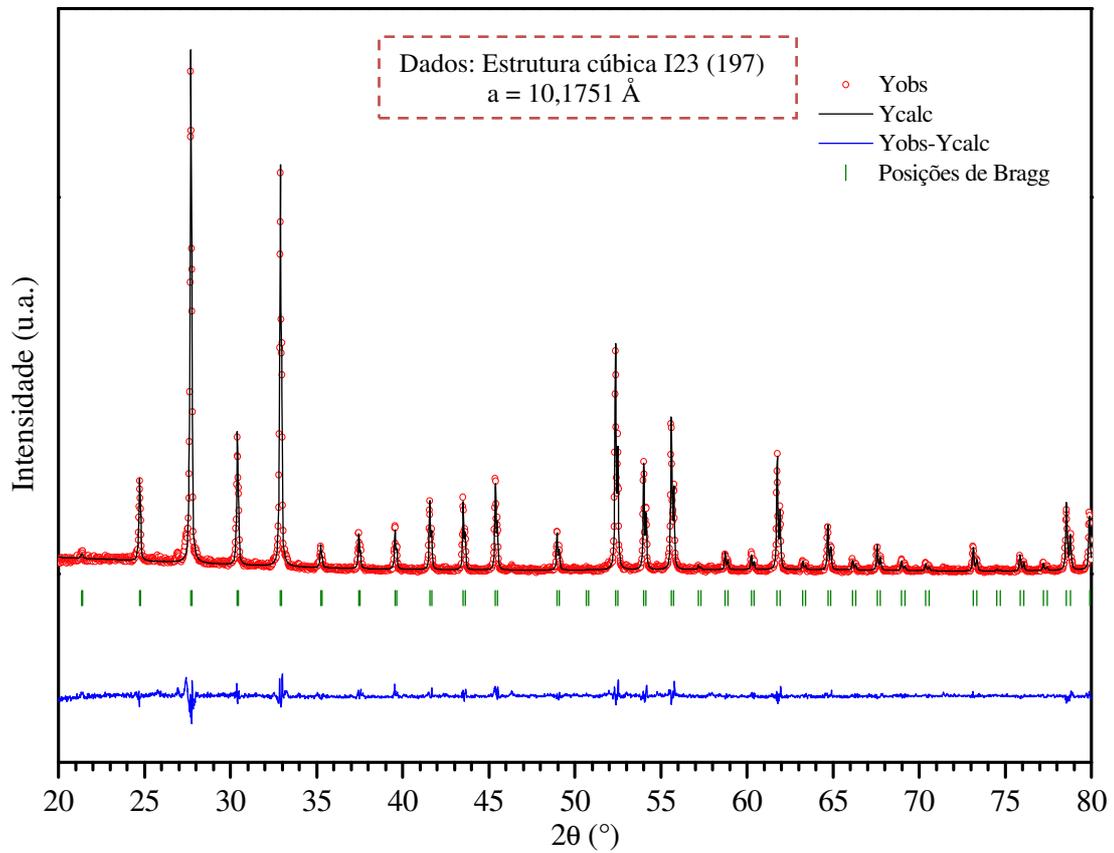


Figura A-6. Difratoograma refinado para $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Ga}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

7) $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

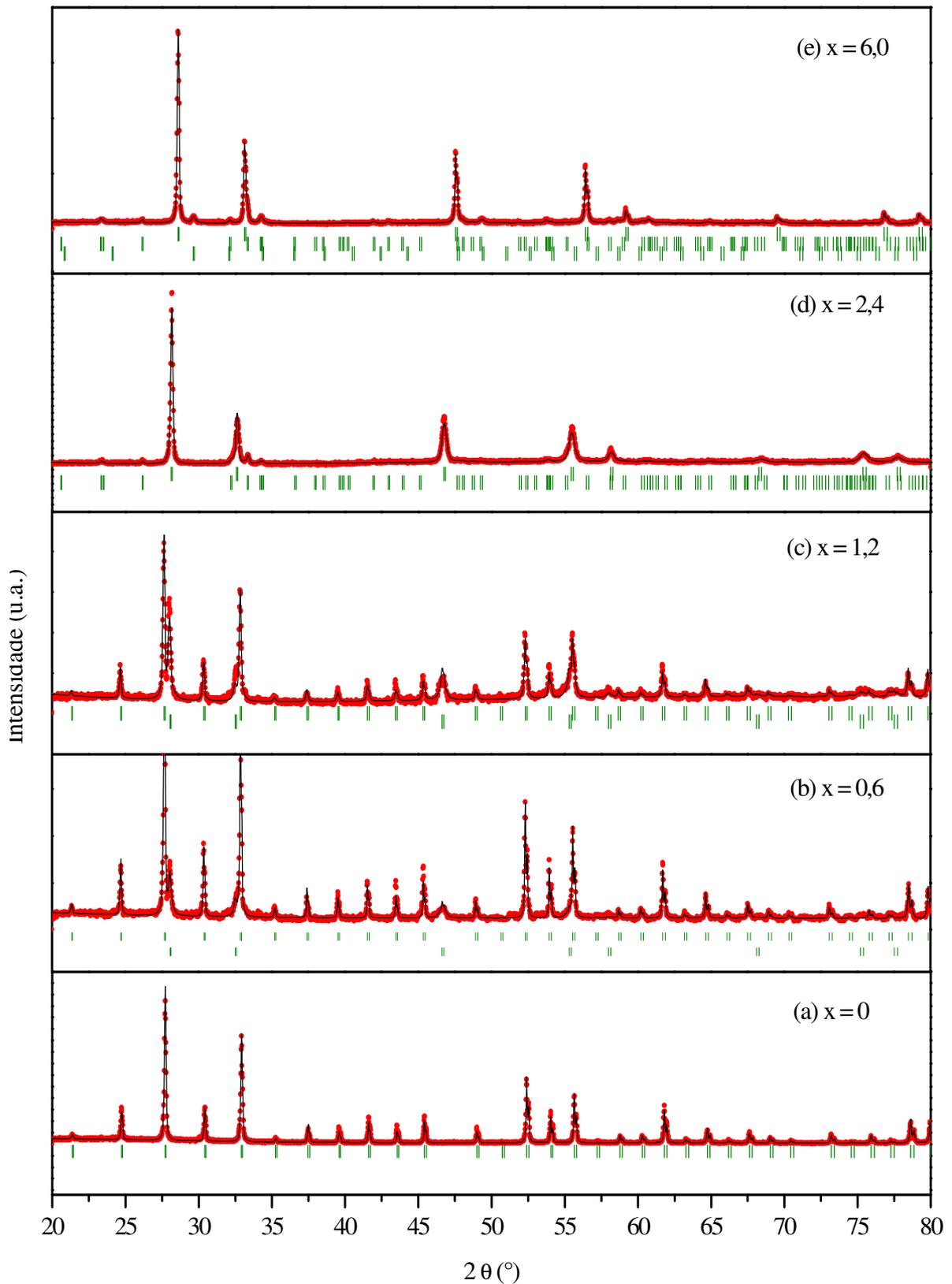


Figura A-7. Refinamento dos padrões da sillenita $\text{Bi}_{12-x}\text{Yb}_x(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ para (a) $x = 0$, (b) $x = 0,6$, (c) $x = 1,2$ (d) $x = 2,4$ e (e) $x = 6,0$ concentração de itérbio

Apêndice B – Medidas de Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS) para as Sillenitas.

1) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

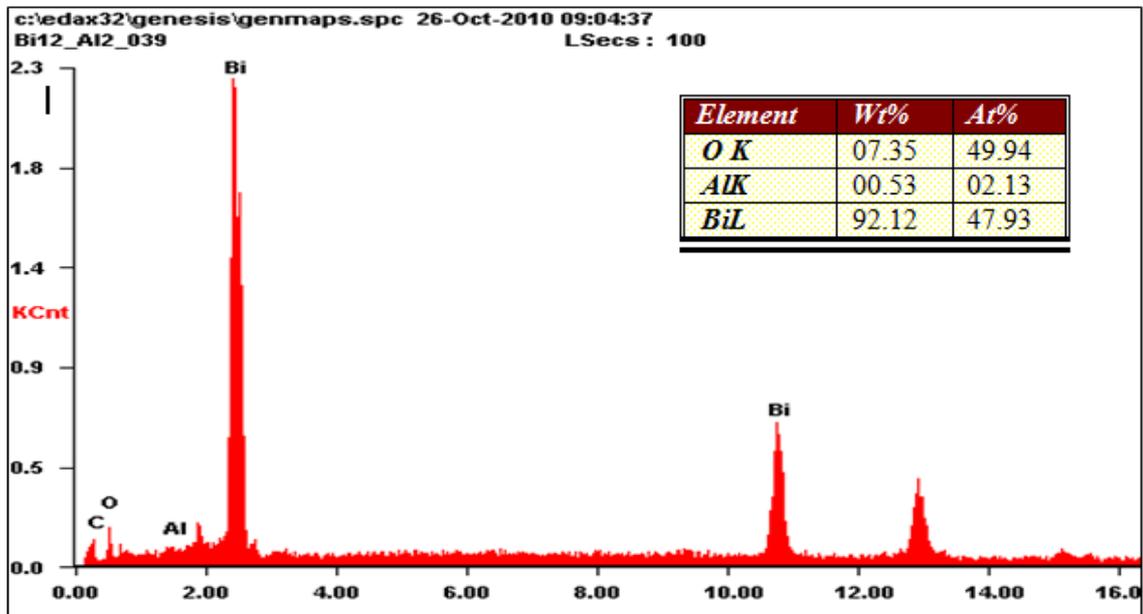


Figura B-1. Medida de EDS para $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

2) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

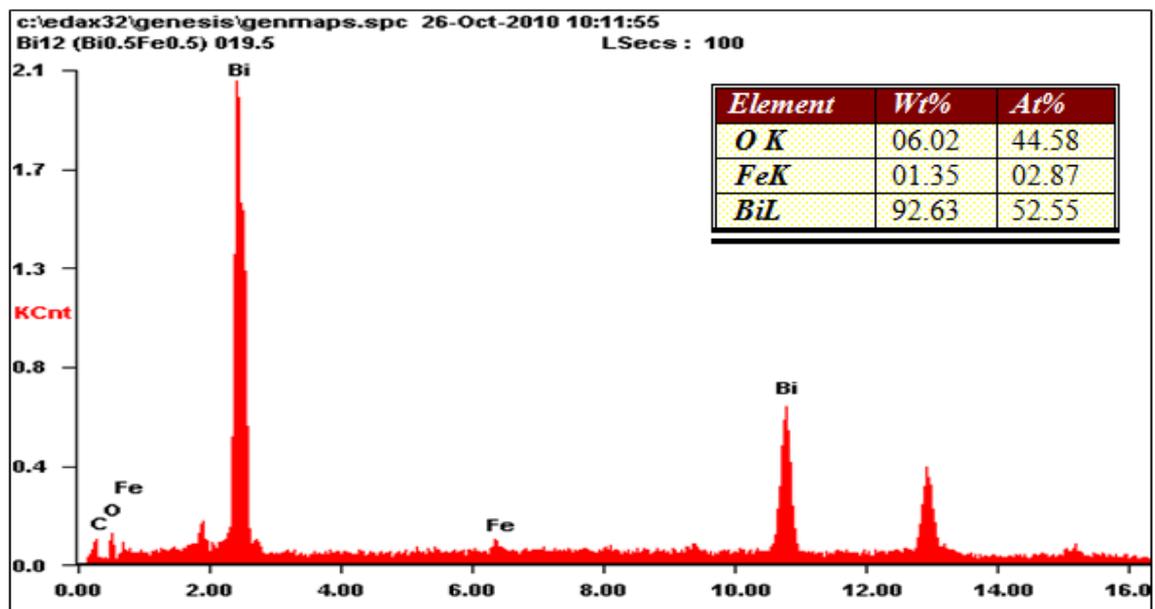


Figura B-2. Medida de EDS para $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$.

3) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

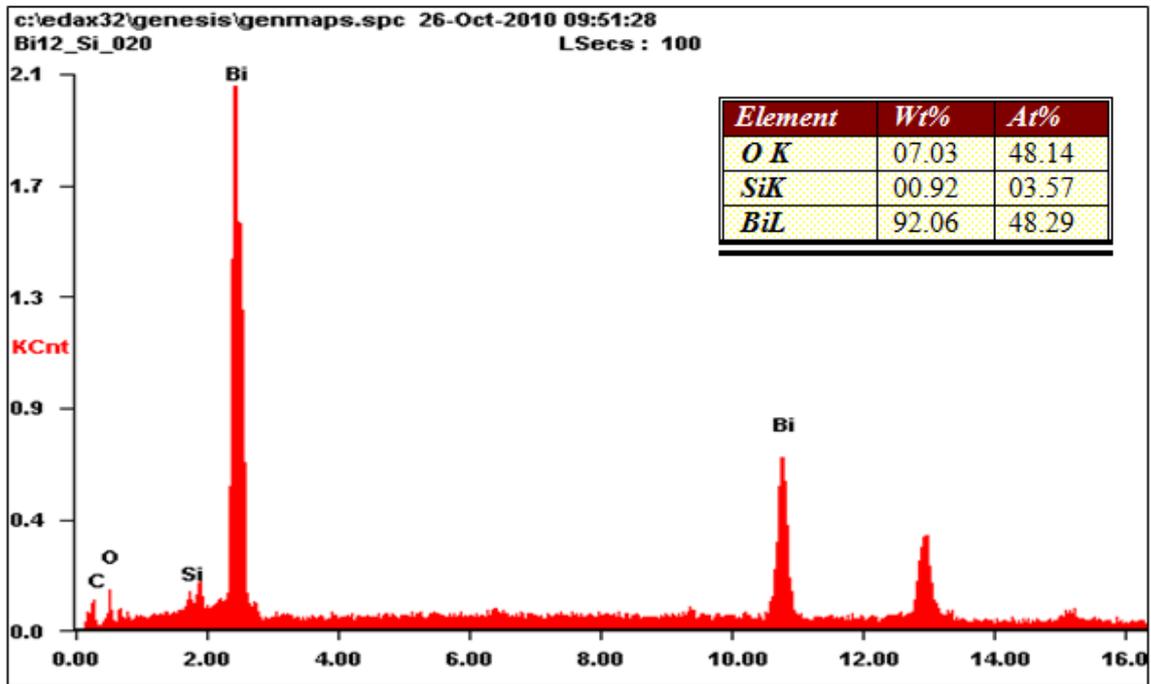


Figura B-3. Medida de EDS para $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

4) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

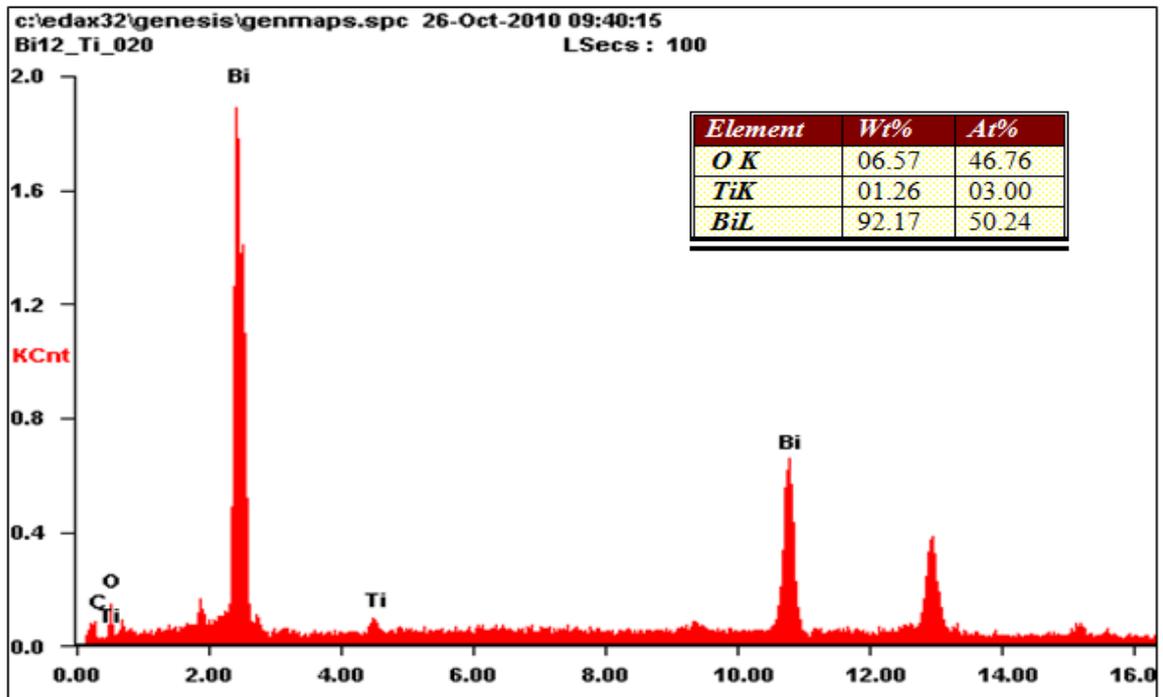


Figura B-4. Medida de EDS para $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$.

Apêndice C – Coordenação e Raios Iônicos dos Elementos Usados nesse Trabalho.

Tabela C-1. Coordenação e raios iônicos [113].

Íon	Valência	Coordenação	Raio iônico (Å)
Bi	3+	V	0,96
		VI	1,03
		VIII	1,17
Al	3+	IV	0,39
		V	0,48
		VI	0,535
Fe	3+	IV	0,49
		V	0,58
		VI	0,645
Ga	3+	IV	0,47
		V	0,55
		VI	0,62
Si	4+	IV	0,26
		VI	0,4
Ti	4+	IV	0,42
		V	0,51
		VI	0,605
Yb	3+	VI	0,868
		VII	0,925
		VIII	0,985
Ho	3+	VI	0,91
		VII	1,015
		VIII	1,072
Dy	3+	VI	0,912
		VII	0,97
		VIII	1,027
Gd	3+	VI	0,938
		VII	1,000
		VIII	1,053
Eu	3+	VI	0,947
		VII	1,01
		VIII	1,066
Sm	3+	VI	0,958
		VII	1,02
		VIII	1,079
Nd	3+	VI	0,983
		VII	1,109
		VIII	1,163

Apêndice D – Espectros Mössbauer

As Figuras D-1, D-2, D-3, D-4 e D-5 mostram os espectros Mössbauer para as amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$, medidos à temperatura de 4,2 K.

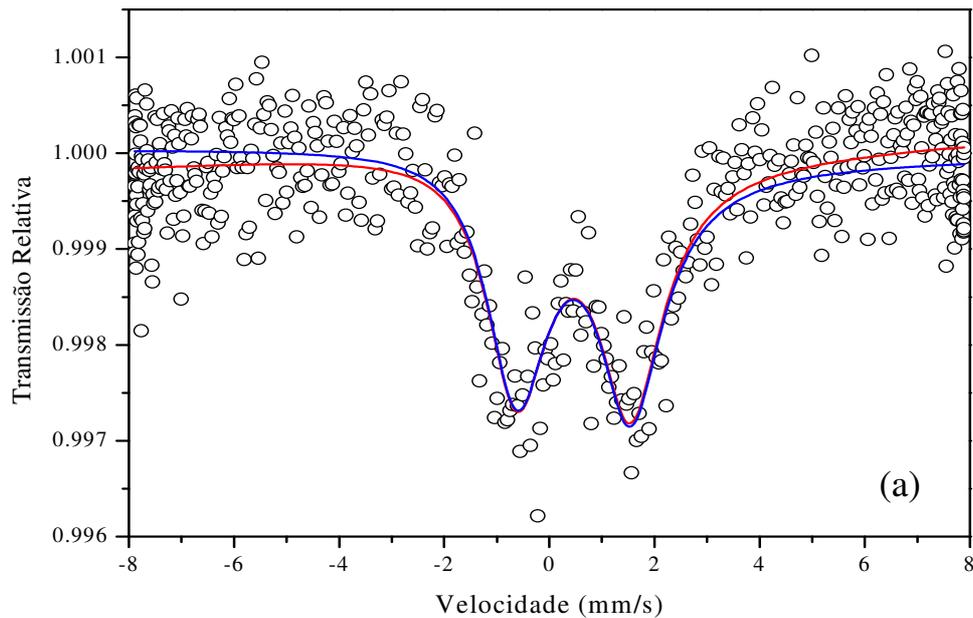


Figura D-1. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$.

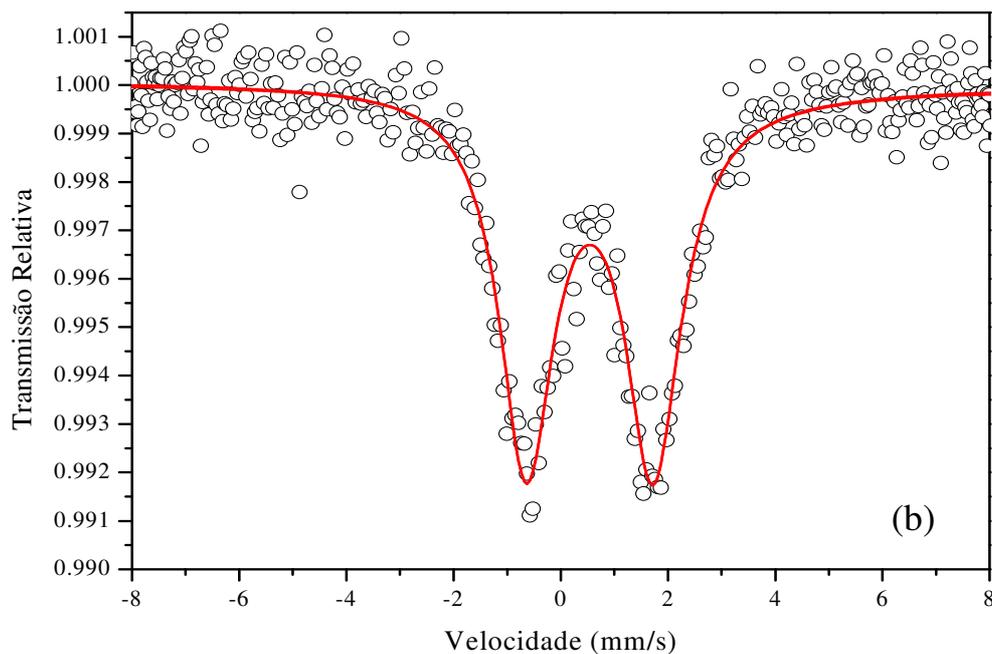


Figura D-2. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,5}$.

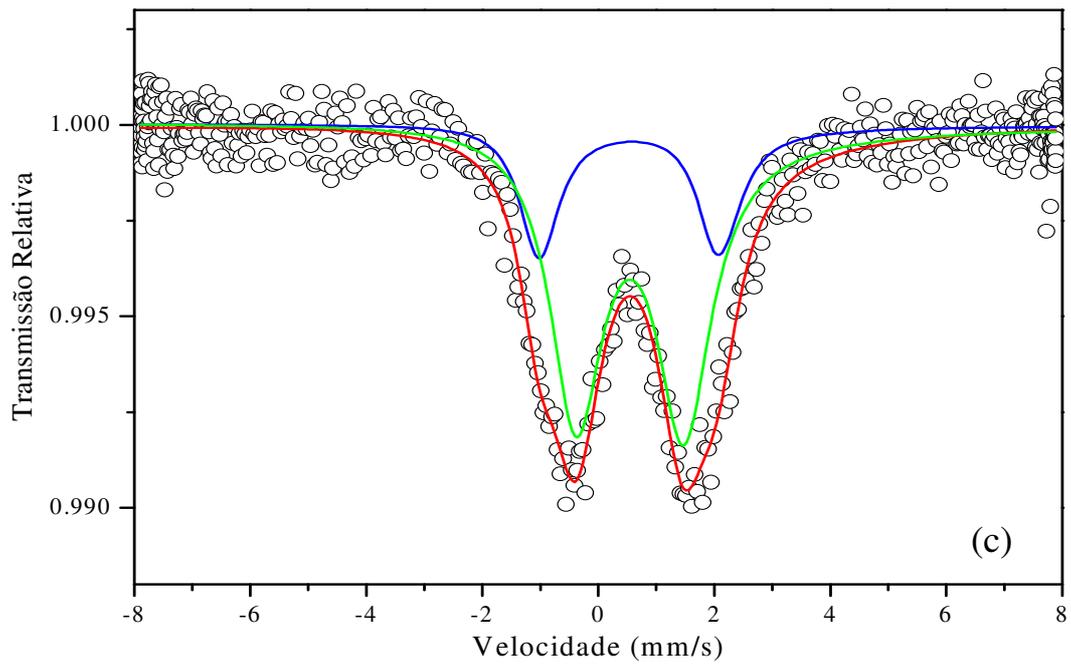


Figura D-3. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$.

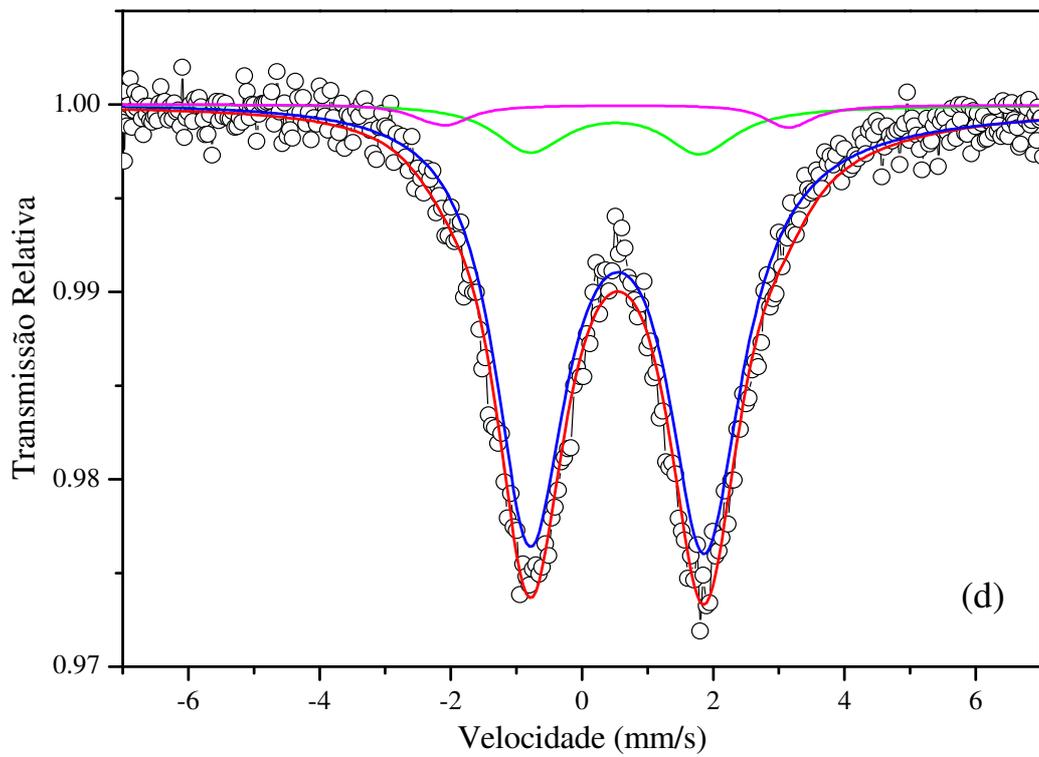


Figura D-4. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}\text{O}_{1,5}$.

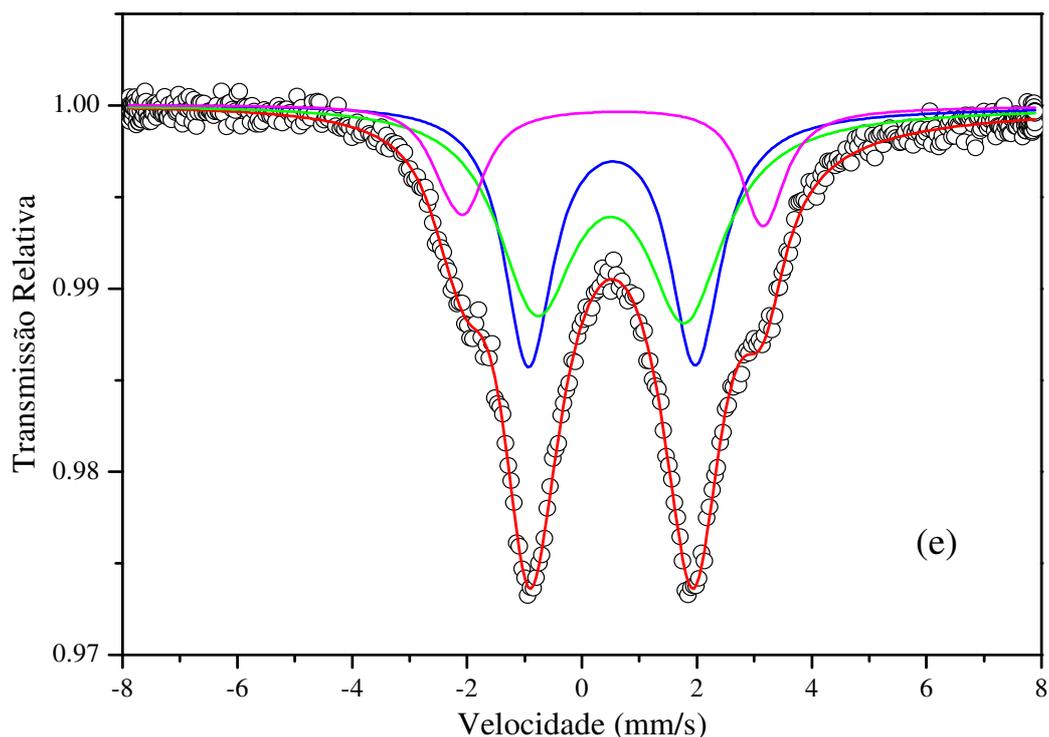


Figura D-5. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{O}_{1,5}$.

Os parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$ estão apresentados na tabela D-1.

Tabela D-1: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{1,5}$.

Amostra	δ^a (mm/s)	Δ^b (mm/s)	Γ^c (mm/s)	η^d	Ar ^e (%)
$\text{Bi}_{0,25}\text{Gd}_{0,75}\text{O}_{1,5}$	0,51	-3,08	1,01	0,00	38,1
	0,48	2,55	1,62	0,00	46,4
	0,50	5,59	0,86	0,00	15,5
$\text{Bi}_{0,50}\text{Gd}_{0,50}\text{O}_{1,5}$	0,52	-2,82	1,32	0,00	87,6
	0,48	2,56	1,28	0,00	9,3
	0,49	5,59	0,85	0,00	3,1
$\text{Bi}_{0,75}\text{Gd}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	0,52	-3,28	0,80	0,00	24,8
	0,53	-1,96	1,11	0,00	75,2
$\text{Bi}_{0,80}\text{Gd}_{0,20}\text{O}_{1,5}$	0,53	-2,50	1,22	0,00	100,0
$\text{Bi}_{0,95}\text{Gd}_{0,05}\text{O}_{1,5}$	0,42	-2,29	1,43	0,00	100,0

^a = Deslocamento isomérico; ^b = Desdobramento quadrupolar; ^c = Largura de linha; ^d = Parâmetro de assimetria; ^e = Área.

As Figuras D-6, D-7 e D-8 mostram os espectros Mössbauer para as amostras do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$, medidos à temperatura ambiente.

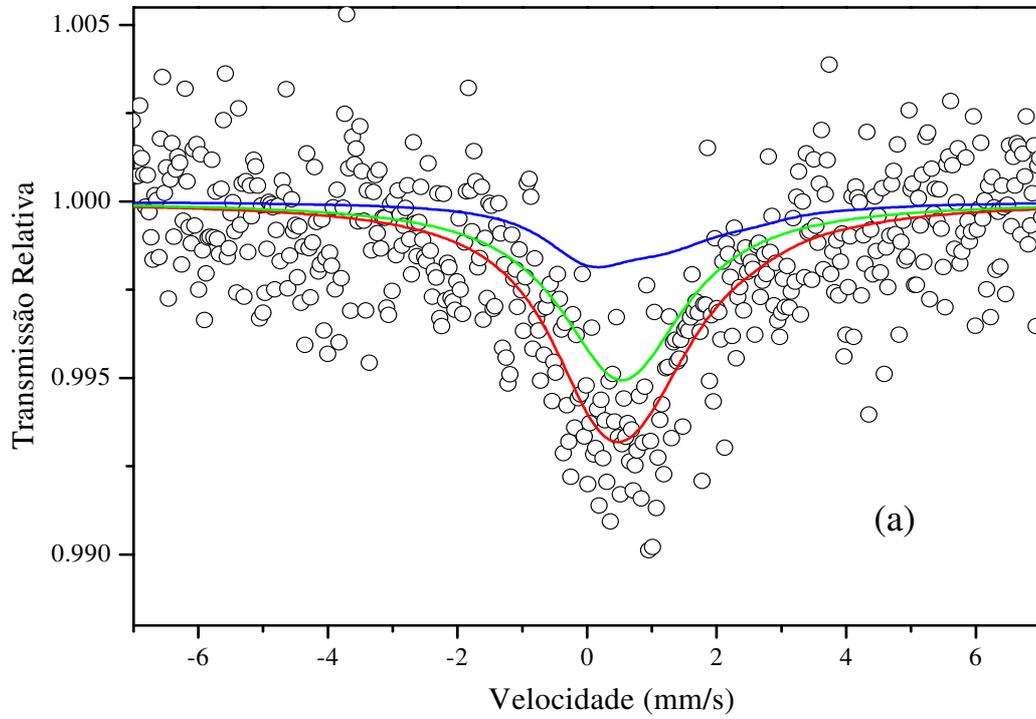
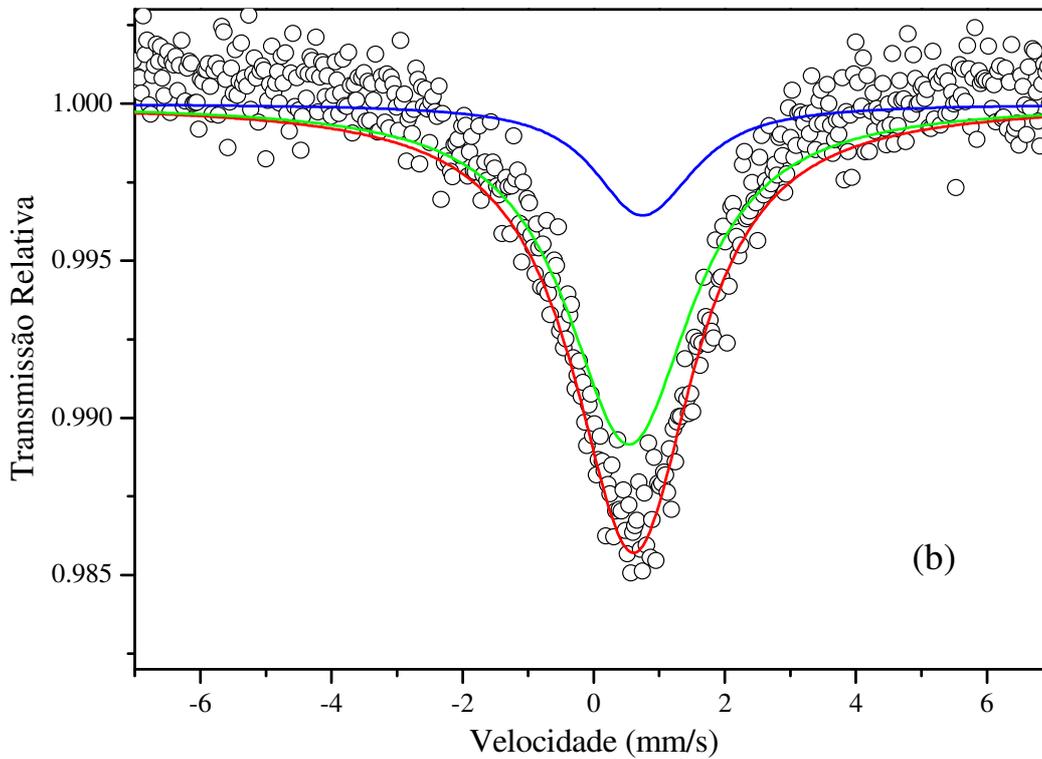


Figura D-6. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,80}\text{Eu}_{0,20}\text{O}_{1,5}$.



D-7. Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{1,5}$.

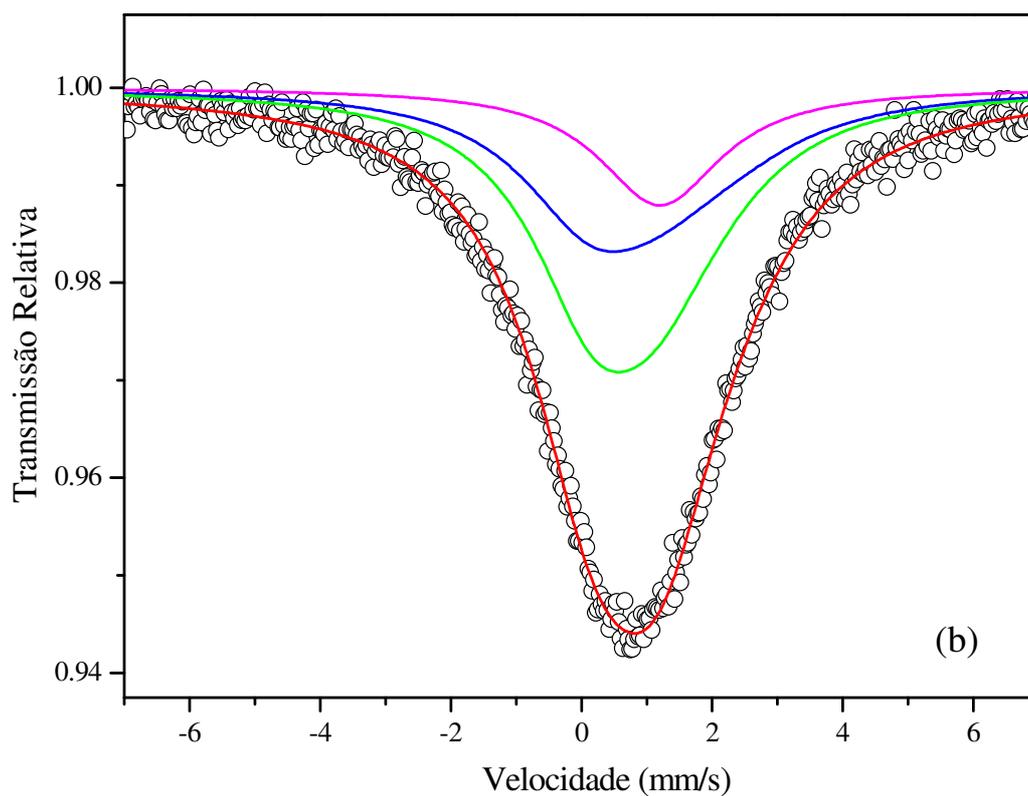


Figura D-8: Espectro Mössbauer do sistema $\text{Bi}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{O}_{1,5}$.

Os parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$ estão apresentados na tabela D-2.

Tabela D-2: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Bi}_{1-x}\text{Eu}_x\text{O}_{1,5}$.

Amostra	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	η	Ar (%)
$\text{Bi}_{0,25}\text{Eu}_{0,75}\text{O}_{1,5}$ c001e-13	0,83	-4,16	2,62	0,00	33,5
	0,73	-3,11	2,30	0,50	49,9
	1,20	0,00	2,30	0,00	16,6
$\text{Bi}_{0,75}\text{Eu}_{0,25}\text{O}_{1,5}$	1,68	-1,08	1,68	0,00	19,9
	0,54	0,00	2,35	0,00	80,1
$\text{Bi}_{0,8}\text{Eu}_{0,2}\text{O}_{1,5}$	0,77	-4,50	1,68	0,00	28,3
	0,54	0,00	2,35	0,00	71,7

A Figura D-9 mostra os espectros Mössbauer para as amostras dos sistemas $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$, medidos à temperatura ambiente [113, 114].

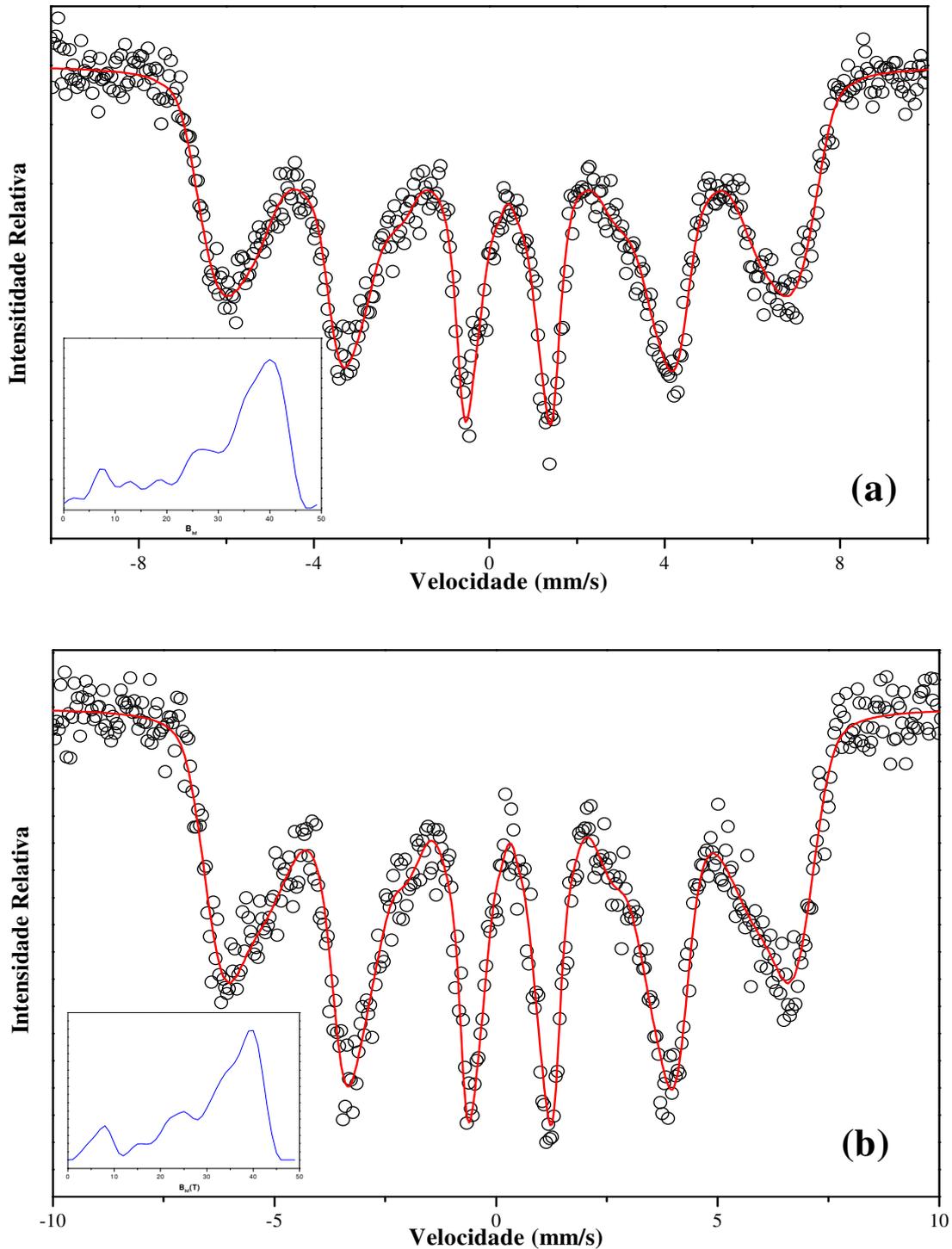


Figura D-9: Espectros Mössbauer do sistema $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ para $x = 0$ (a), $x = 0,1$ (b), $x = 0,2$ (c), $x = 0,3$ (d), $x = 0,4$ (e) e $x = 0,5$ (f) [113,114].

Figura D-9 – continuação.

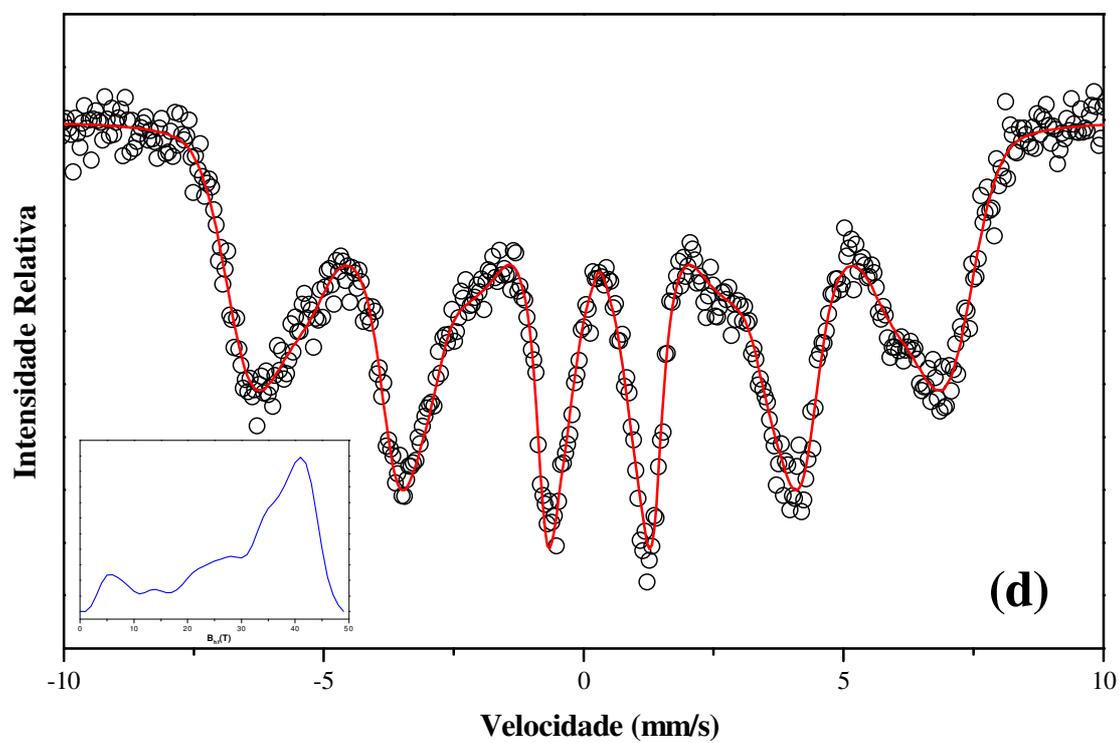
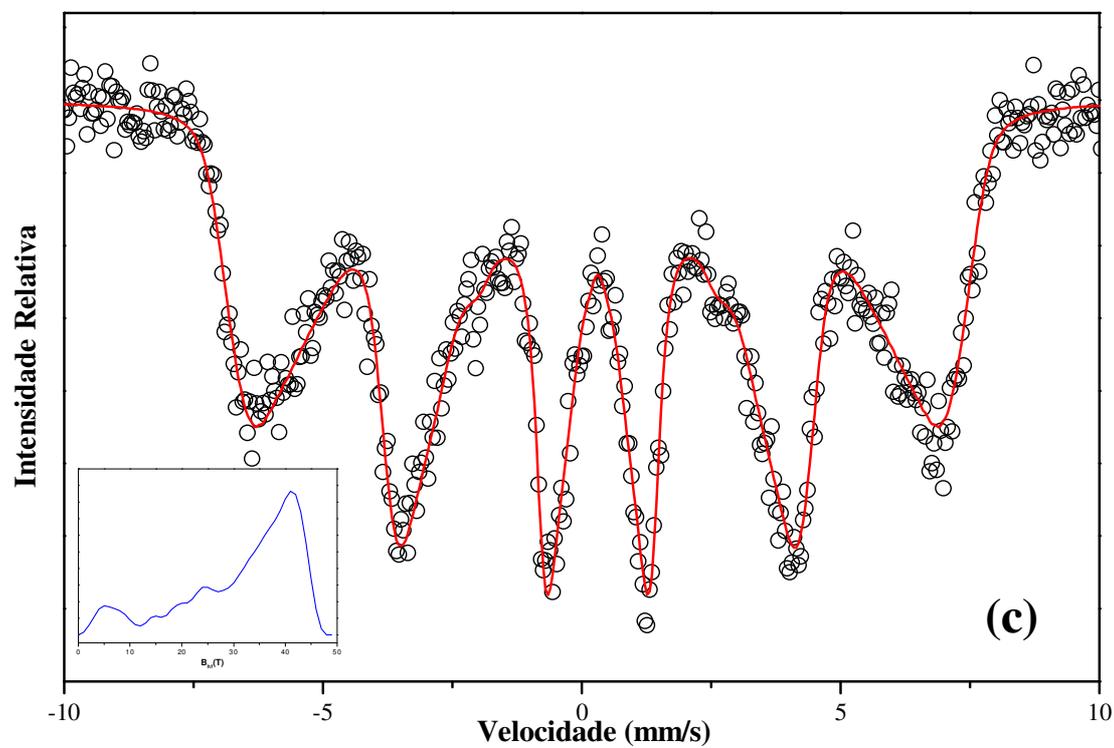
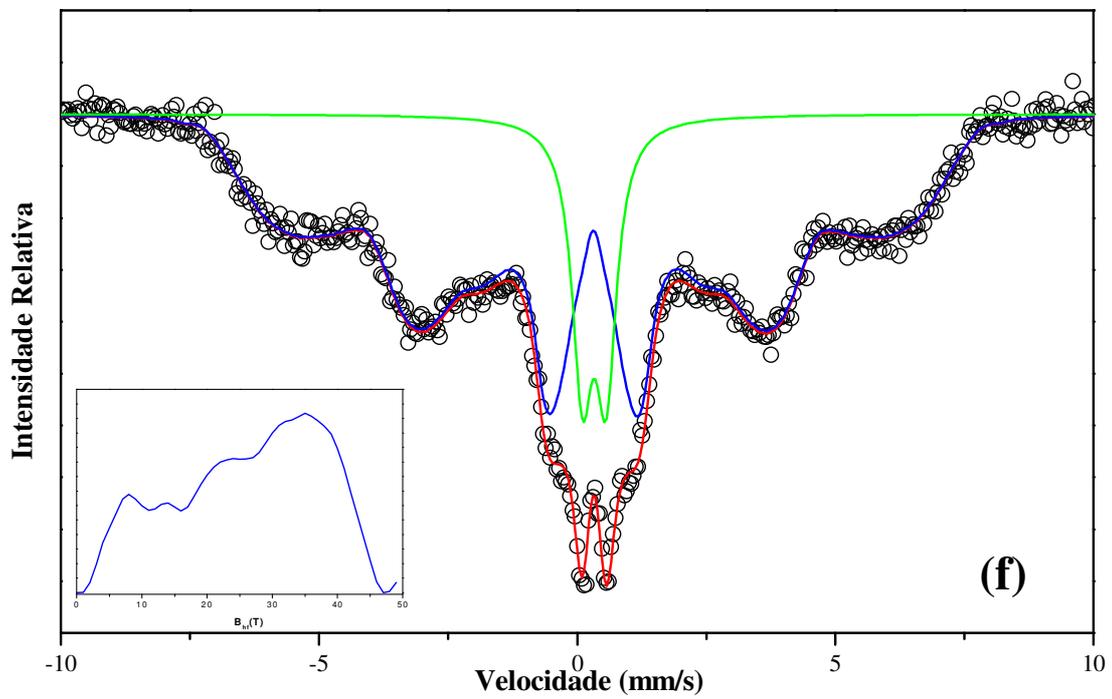
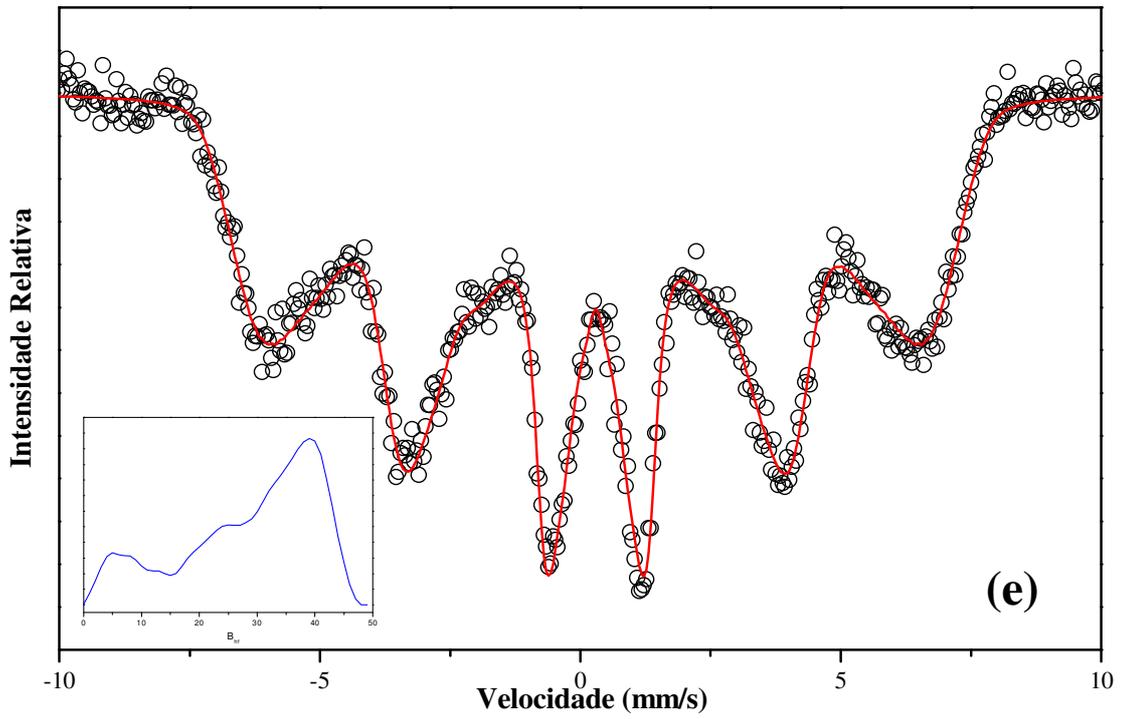


Figura D-9 – continuação.



Os parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ estão apresentados na tabela D-3 [114].

Tabela D-3: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Cu}_x\text{Mg}_{0,5-x}\text{Zn}_{0,5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ [113,114].

Concentração (x)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	$B_{\text{hf}}(\text{T})$	Ar (%)
0,0	0,33	0,46	0,49	-	16,2
	0,30	-0,03	0,30	26,3	85,8
0,1	0,29	-0,02	0,32	28,9	100
0,2	0,30	-0,03	0,36	31,6	100
0,3	0,30	-0,02	0,34	31,9	100
0,4	0,30	-0,03	0,35	30,7	100
0,5	0,31	-0,03	0,36	31,0	100

A Figura D-10 mostra os espectros Mössbauer para as amostras dos sistemas $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0,8-x)}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$, medidos à temperatura ambiente [115].

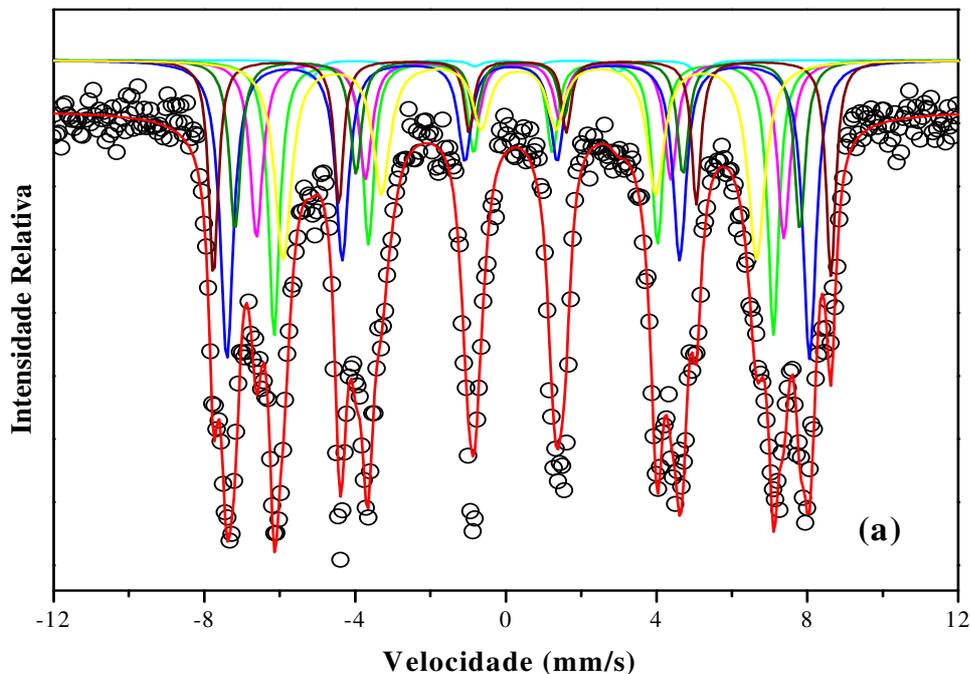


Figura D-10: Espectros Mössbauer do sistema $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0,8-x)}\text{Mn}_{0,4}\text{Ni}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ para $x = 0$ (a), $x = 0,05$ (b), $x = 0,1$ (c), $x = 0,15$ [115].

Figura D-10 – continuação.

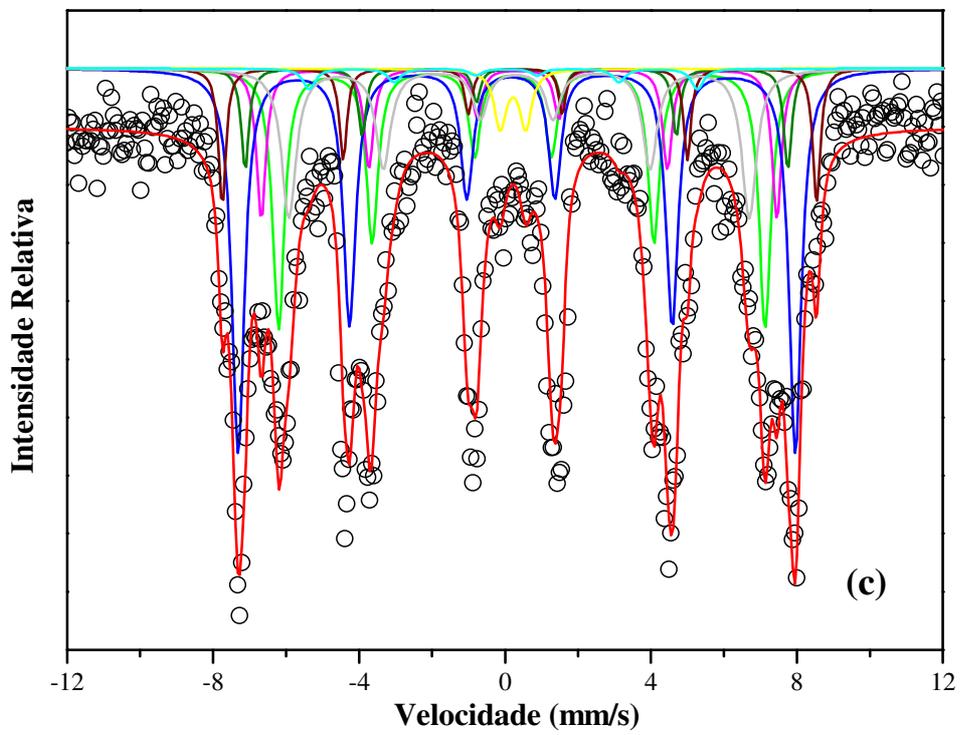
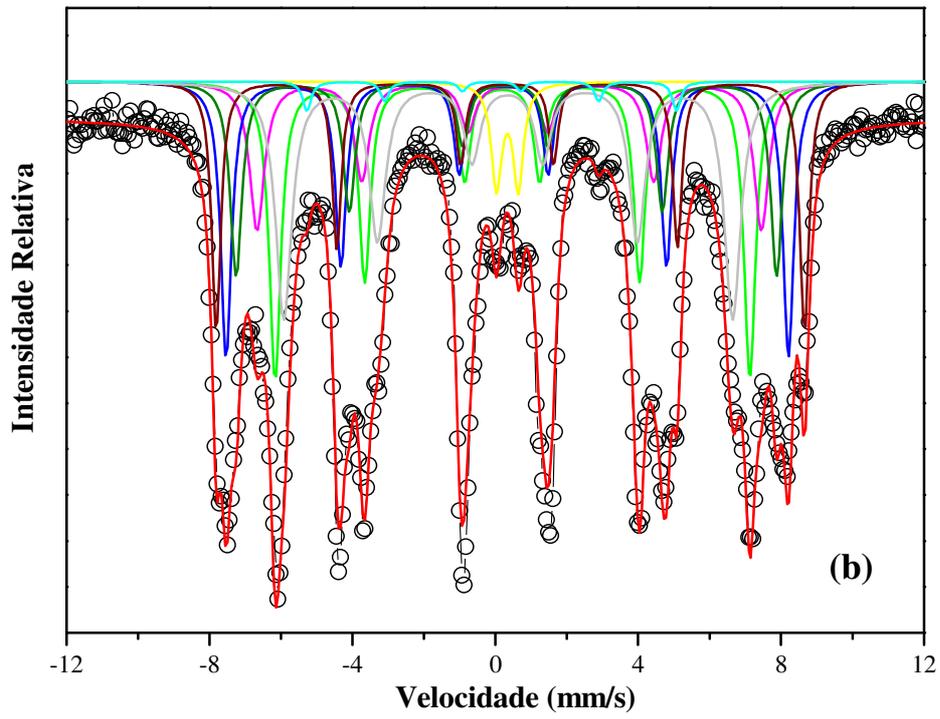
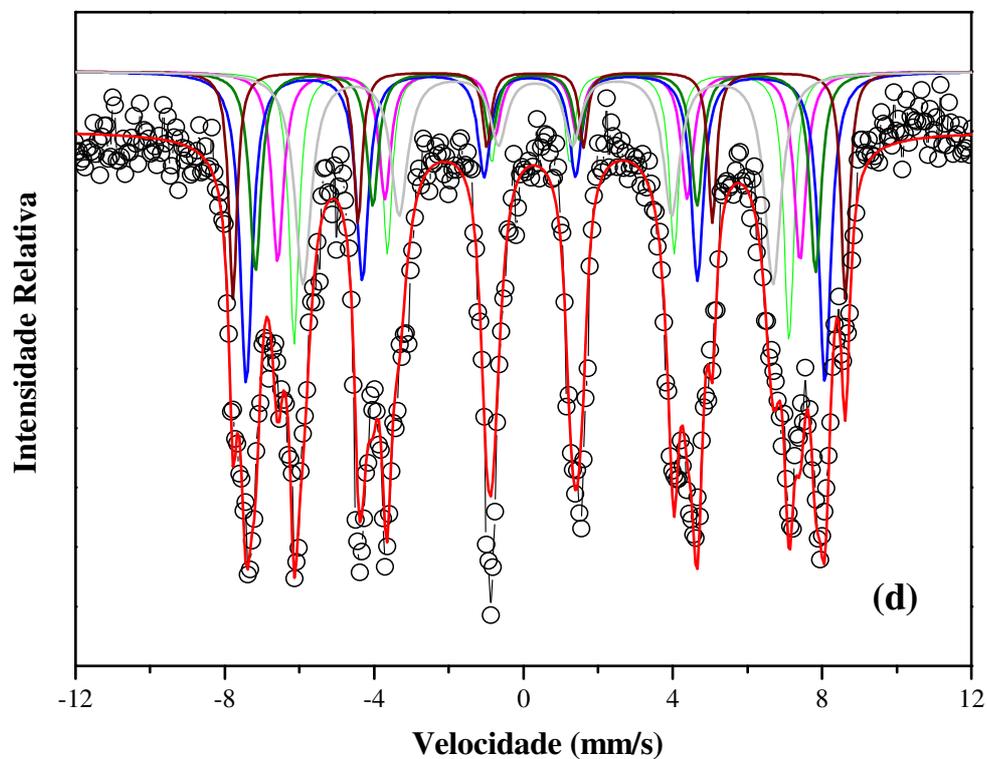


Figura D-10 – continuação.



Os parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Ba}_3\text{Co}_2(0.8-x)\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ estão apresentados na tabela D-3.

Tabela D-4: Parâmetros hiperfinos do sistema $\text{Ba}_3\text{Co}_{2(0.8-x)}\text{Mn}_{0.4}\text{Ni}_{2x}\text{Fe}_{24}\text{O}_{41}$ [116].

Concentração (x)	B_{hf} (T)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Ar (%)
0	41.0	0.33	0.28	0.36	18.2
	43.3	0.35	0.05	0.40	13.5
	47.9	0.23	0.19	0.42	23.4
	46.4	0.33	-0.05	0.35	11.3
	50.8	0.37	0.12	0.3	12.2
	38.9	0.35	0.03	0.54	20.0
	32.0	0.0	0.0	0.44	1.4
0.05	41.2	0.33	0.28	0.39	19.4
	43.7	0.37	0.04	0.49	12.2
	48.8	0.28	0.1	0.36	16.8
	46.9	0.30	0.02	0.4	12.9
	51.0	0.37	0.09	0.31	12.9
	38.9	0.35	0.02	0.55	21.4
	-	0.34	0.6	0.35	3.0
	32.7	0.0	0.0	0.23	1.4
0.1	41.3	0.34	0.25	0.39	22.2
	43.8	0.37	0.05	0.35	10.3
	47.5	0.21	0.16	0.31	34.5
	46.5	0.32	-0.18	0.33	5.7
	50.5	0.35	0.09	0.27	7.4
	39.1	0.35	0.08	0.49	15.6
	-	0.22	0.7	0.4	2.5
	33.0	0.0	-0.09	0.4	1.8
0.15	41.1	0.34	0.29	0.31	16.0
	43.3	0.37	0.08	0.39	13.8
	48.0	0.24	0.15	0.4	23.4
	46.5	0.31	0.01	0.4	14.0
	50.8	0.37	0.1	0.27	11.5
	39.0	0.36	0.07	0.53	21.3

Apêndice E – Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

1) $\text{Bi}_{1-x}\text{TR}_x\text{O}_{1,5}$

a) $\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 1000 vezes

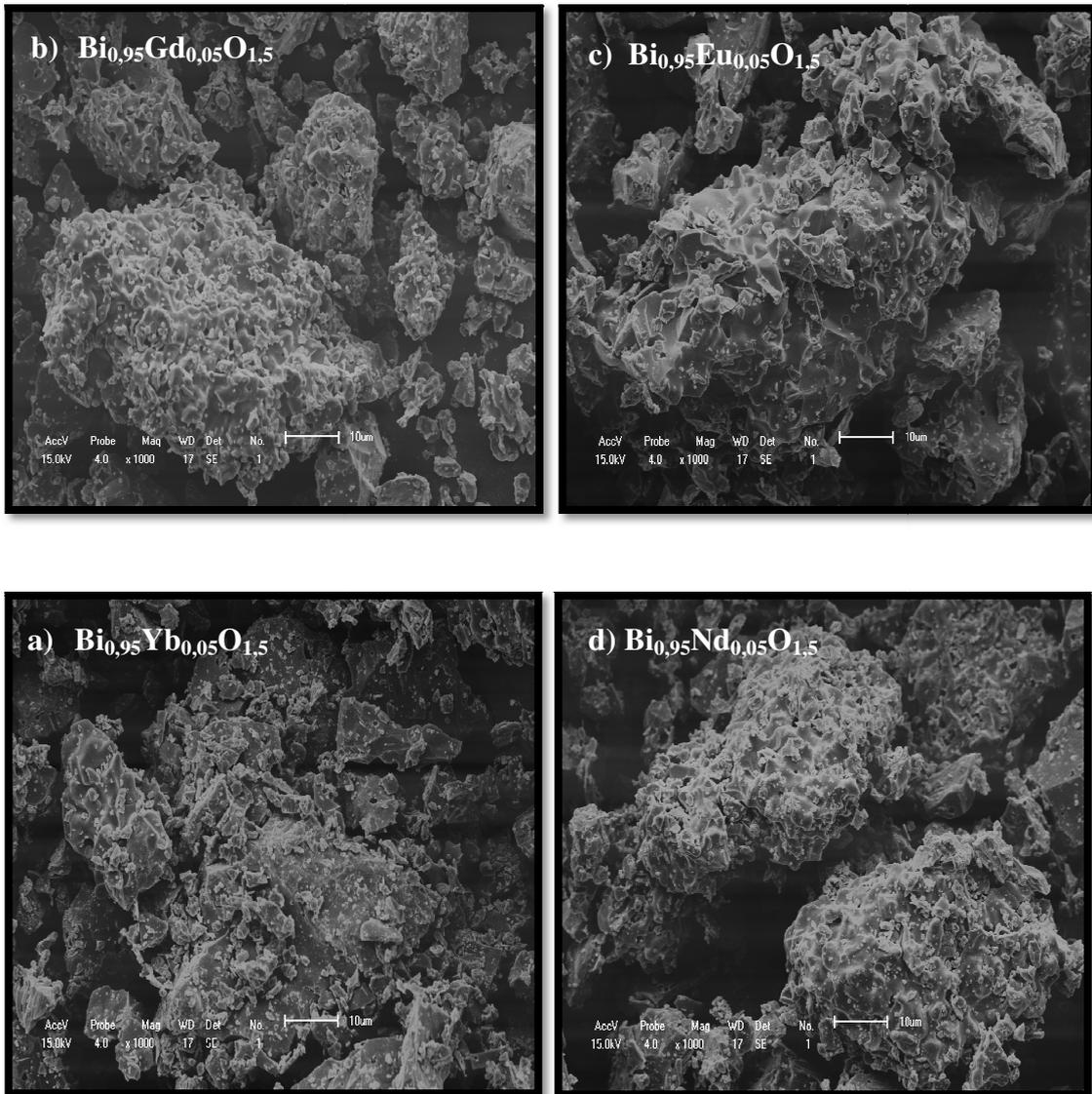


Figura E-1. Microestrutura das amostras com ampliação de 1000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

b) $\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 20000 vezes

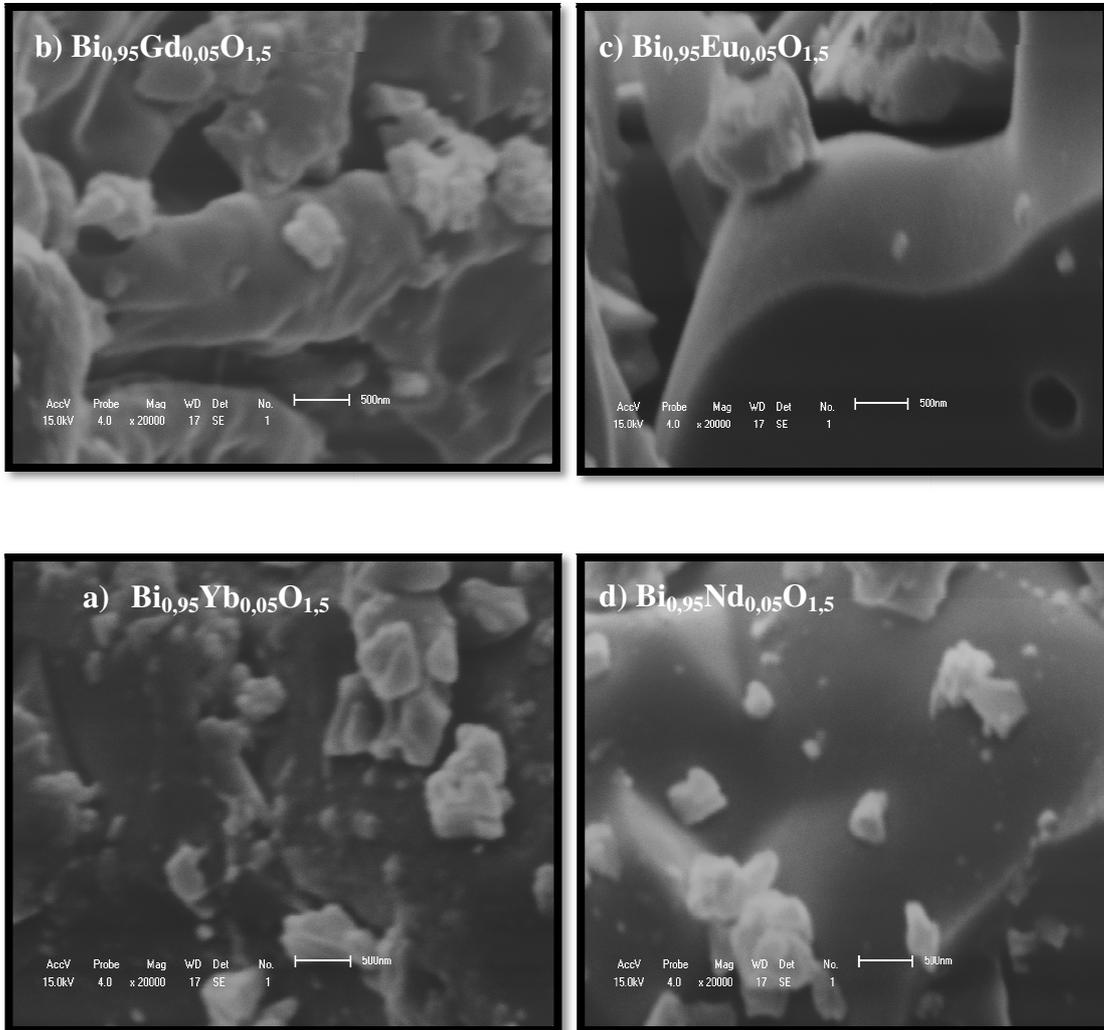


Figura E-2. Microestrutura das amostras com ampliação de 20000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,95}\text{TR}_{0,05}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

As micrografias mostram que existe uma semelhança entre as microestruturas das quatro amostras, mesmo com diferentes elementos terras raras. Pode-se notar nas imagens de menor ampliação a presença de aglomerados com baixa porosidade e tamanhos maiores que $10\ \mu\text{m}$, e nas de maior ampliação, partículas de aspecto irregular, sem porosidade e de tamanhos variados, a partir de 400 nm.

c) $\text{Bi}_{0,8}\text{TR}_{0,20}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 1000 vezes

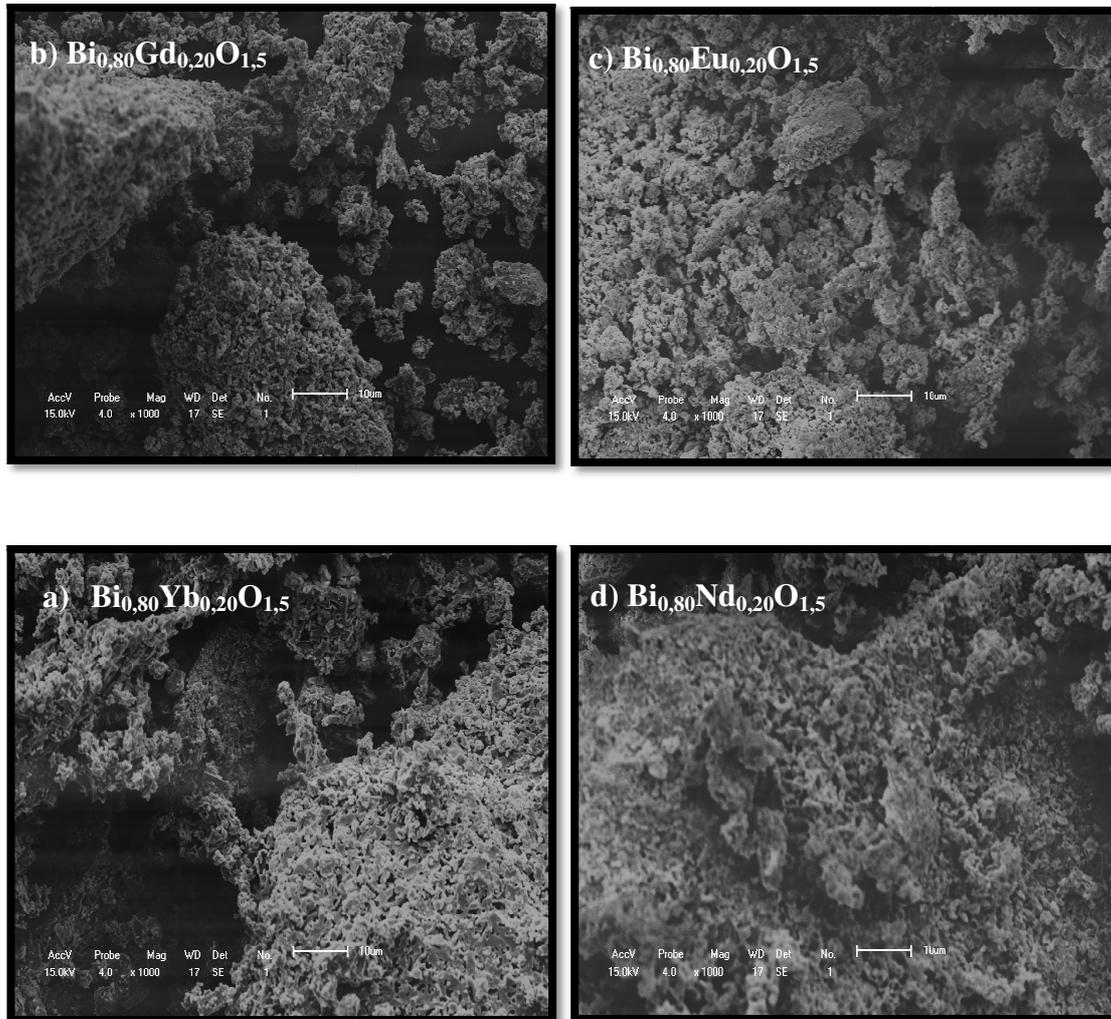


Figura E-3. Microestrutura das amostras com ampliação de 1000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,8}\text{TR}_{0,20}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

d) $\text{Bi}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 20000 vezes

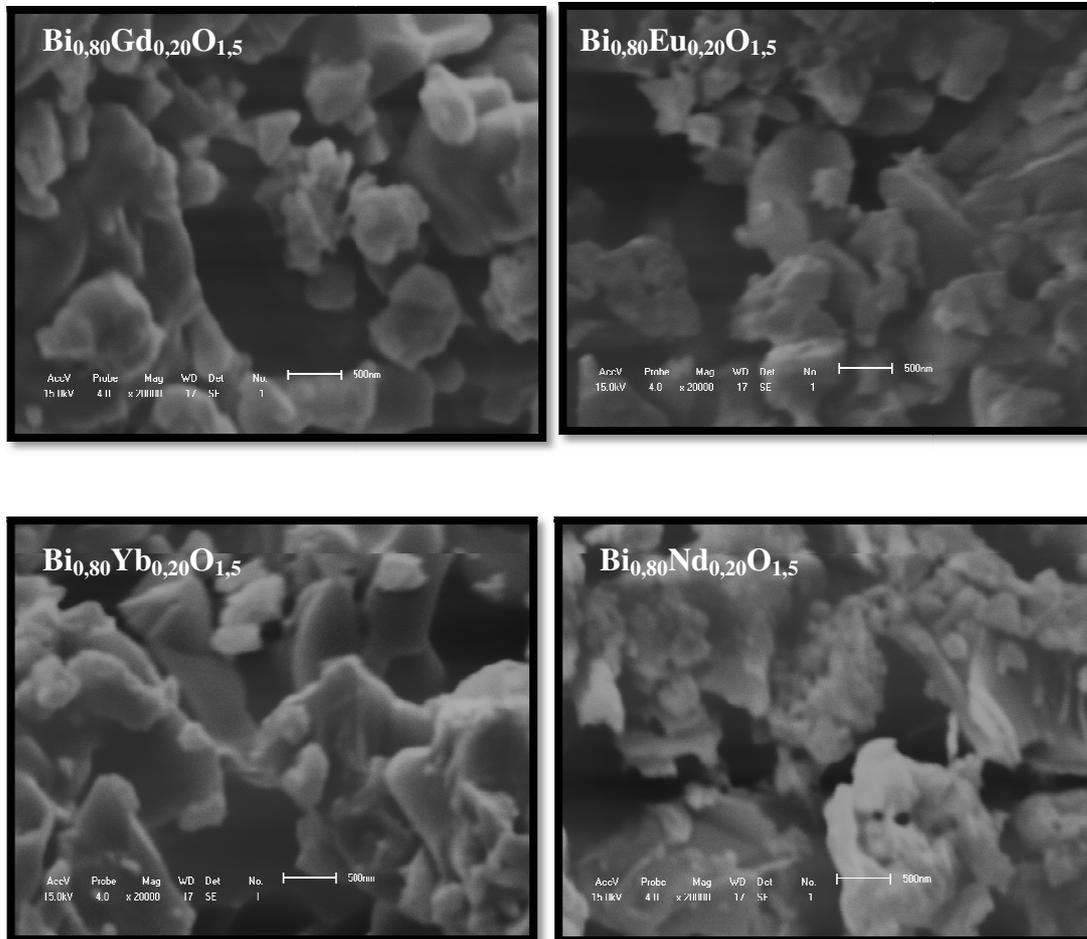


Figura E-4. Microestrutura das amostras com ampliação de 20000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,8}\text{TR}_{0,2}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

Similarmente às amostras anteriores, as micrografias realizadas para esta classe de amostras mostram microestruturas similares entre si e aglomerados, com tamanhos variados partindo de 3 μm , e alta porosidade. As partículas se apresentam com aspecto ainda mais irregulares comparados às amostras anteriores, de tamanhos variados, iniciando em 300 nm, e ausência de poros, excetuando-se a última amostra ($\text{Bi}_{0,8}\text{Nd}_{0,2}\text{O}_{1,5}$), que mostra uma pequena porosidade.

e) $\text{Bi}_{0,75}\text{TR}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 1000 vezes

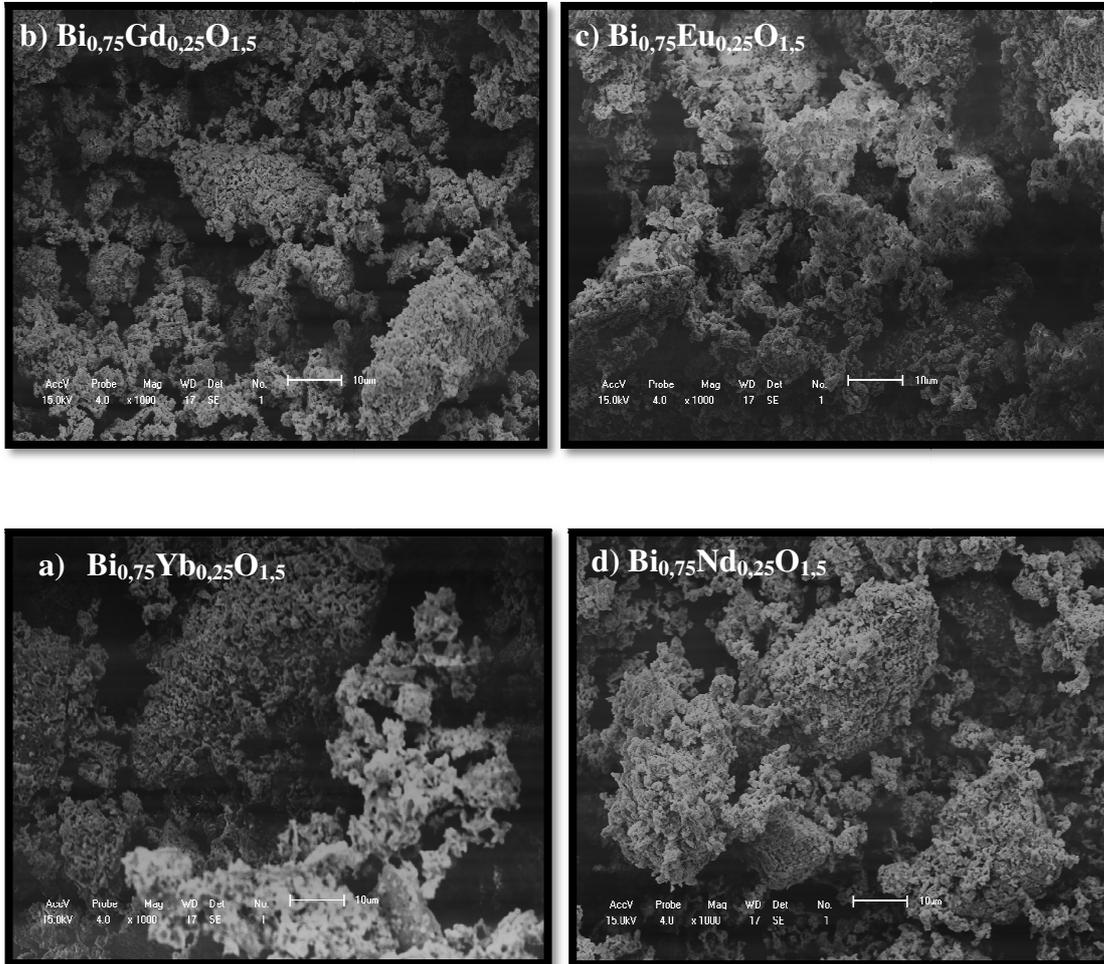


Figura E-5. Microestrutura das amostras com ampliação de 1000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,80}\text{TR}_{0,20}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

f) $\text{Bi}_{0,75}\text{TR}_{0,25}\text{O}_{1,5}$ - Ampliação de 10000 vezes

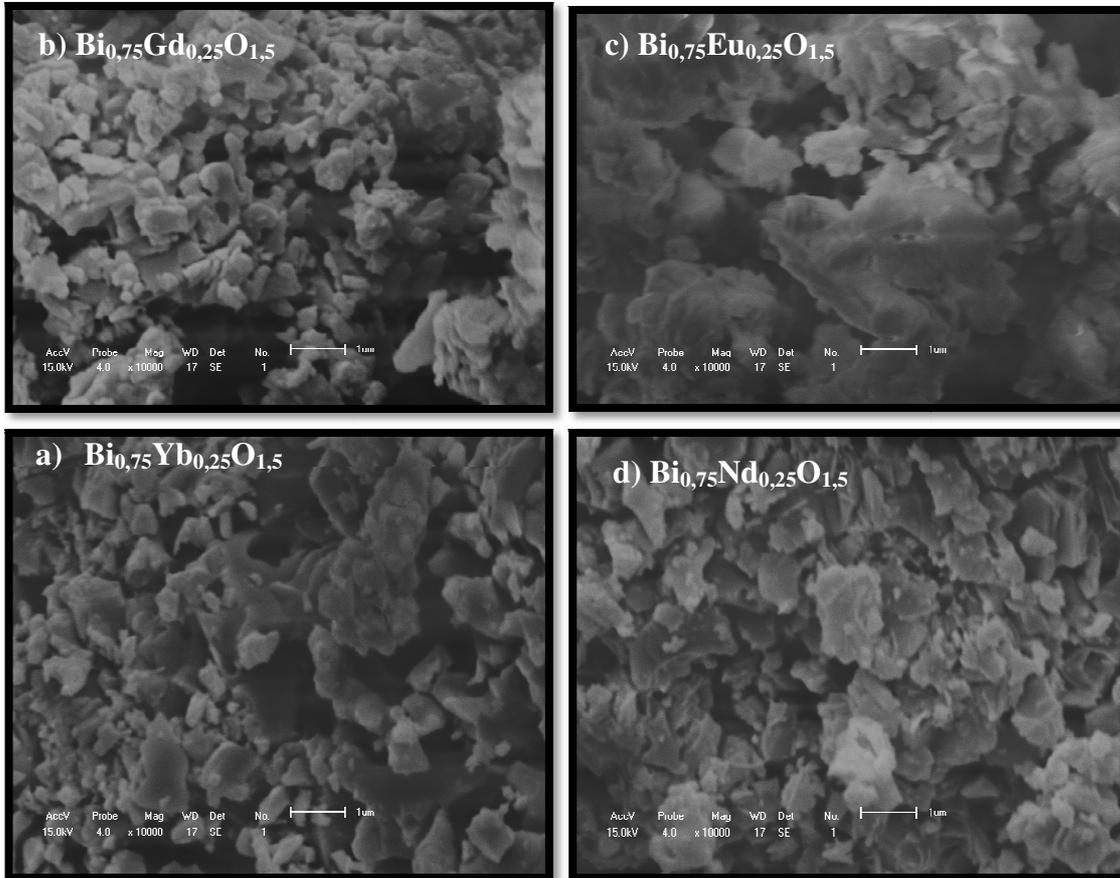


Figura E-6. Microestrutura das amostras com ampliação de 1000 vezes do sistema $\text{Bi}_{0,80}\text{TR}_{0,20}\text{O}_{1,5}$, para TR= Yb (a), Gd (b), Eu (c) e Nd (d).

As micrografias nesta classe de amostras também mostram microestruturas similares entre si e aglomerados porosos, com tamanhos variados partindo de 5 µm e, neste caso, aspecto mais regular. As partículas para estas amostras têm um aspecto lamelar e mais uniforme quando comparadas às amostras anteriores, e tamanhos que variam entre 300 nm e 5 µm e ausência de poros. Pelo formato apresentado, aproximando-se de uma estrutura bi-dimensional, além de pequeno tamanho de partículas, pode-se concluir que

esta classe de amostra deve apresentar uma área superficial maior que as amostras anteriores.

2) Sillenitas - Ampliação de 1000 vezes

a) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

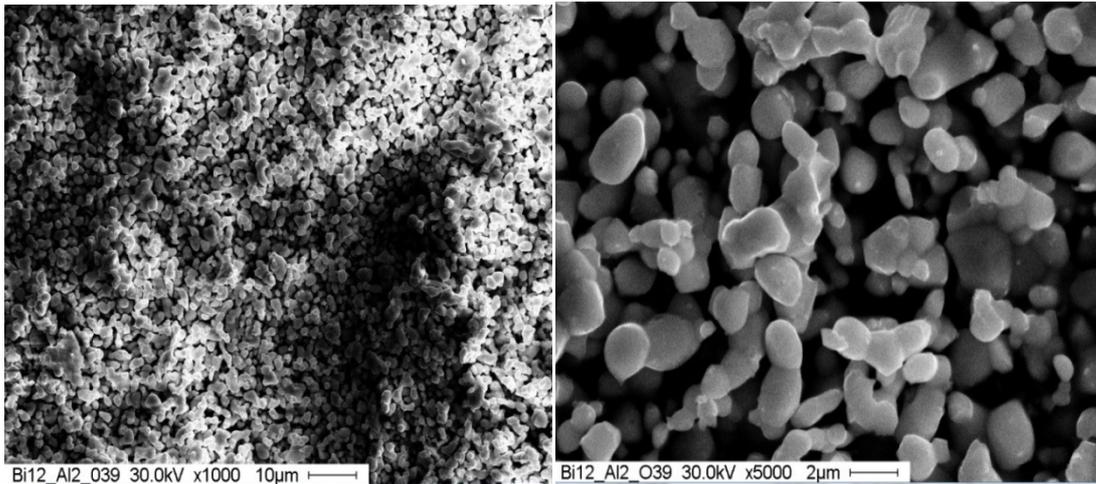


Figura E-7. Microestrutura da sillenita $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Al}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ com ampliação de 1000 vezes

b) $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$

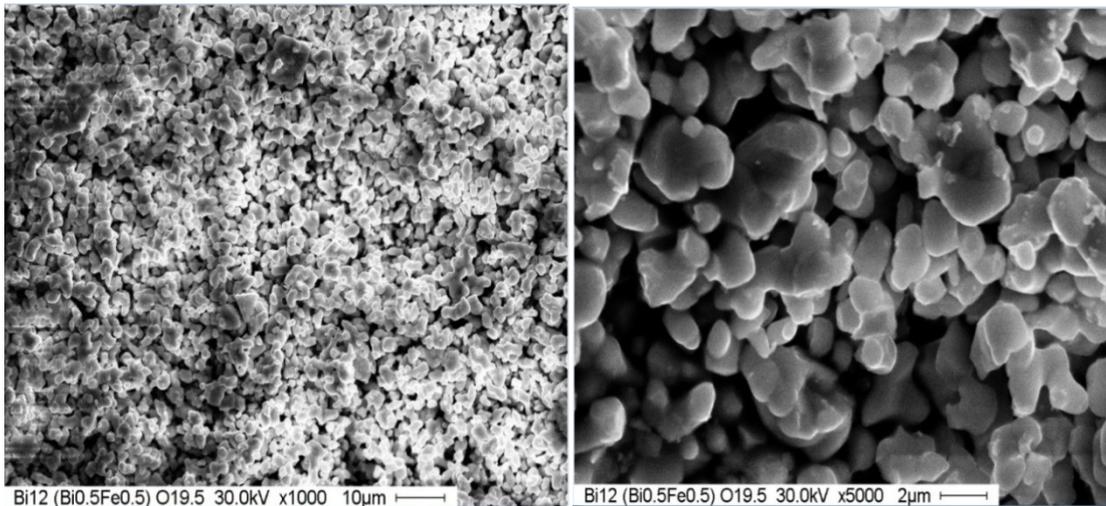


Figura E-8. Microestrutura da sillenita $\text{Bi}_{12}(\text{Bi}_{0,5}\text{Fe}_{0,5})\text{O}_{19,5}$ com ampliação de 1000 vezes

c) $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$

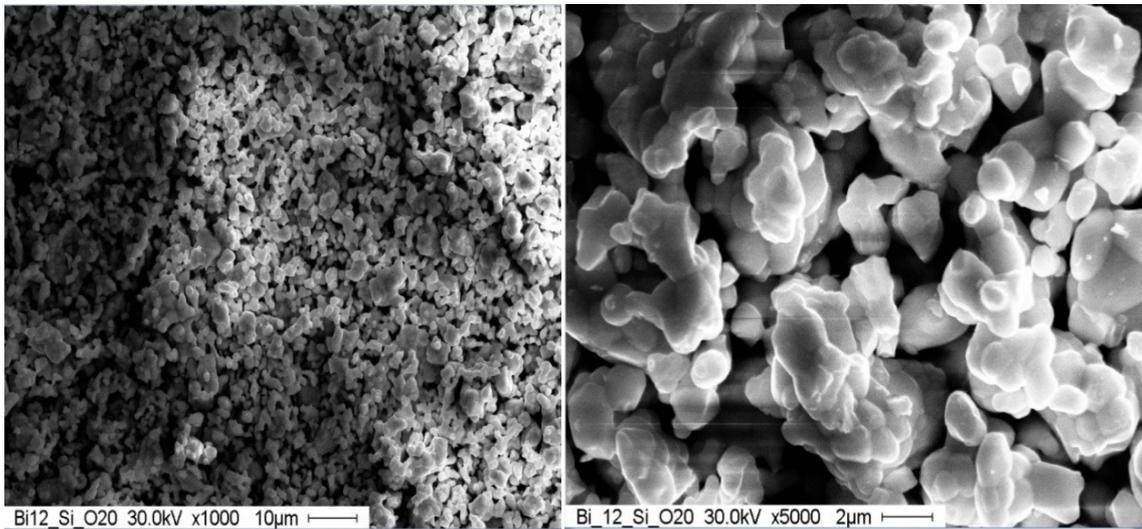


Figura E-9. Microestrutura da sillenita $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ com ampliação de 1000 vezes.

d) $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$

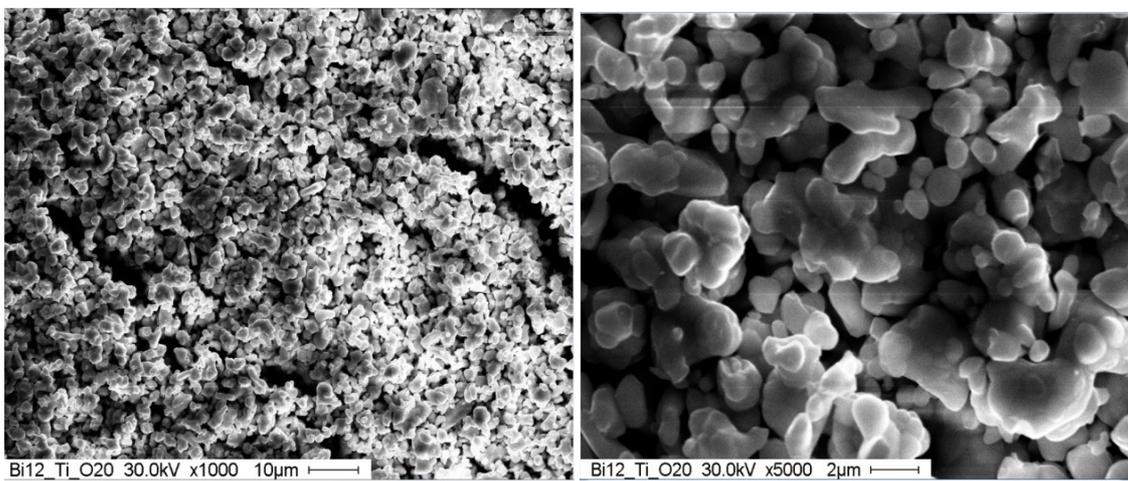


Figura E-10. Microestrutura da sillenita $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ com ampliação de 1000 vezes.

3) BTO-TR5

a) Ampliação de 1000 vezes

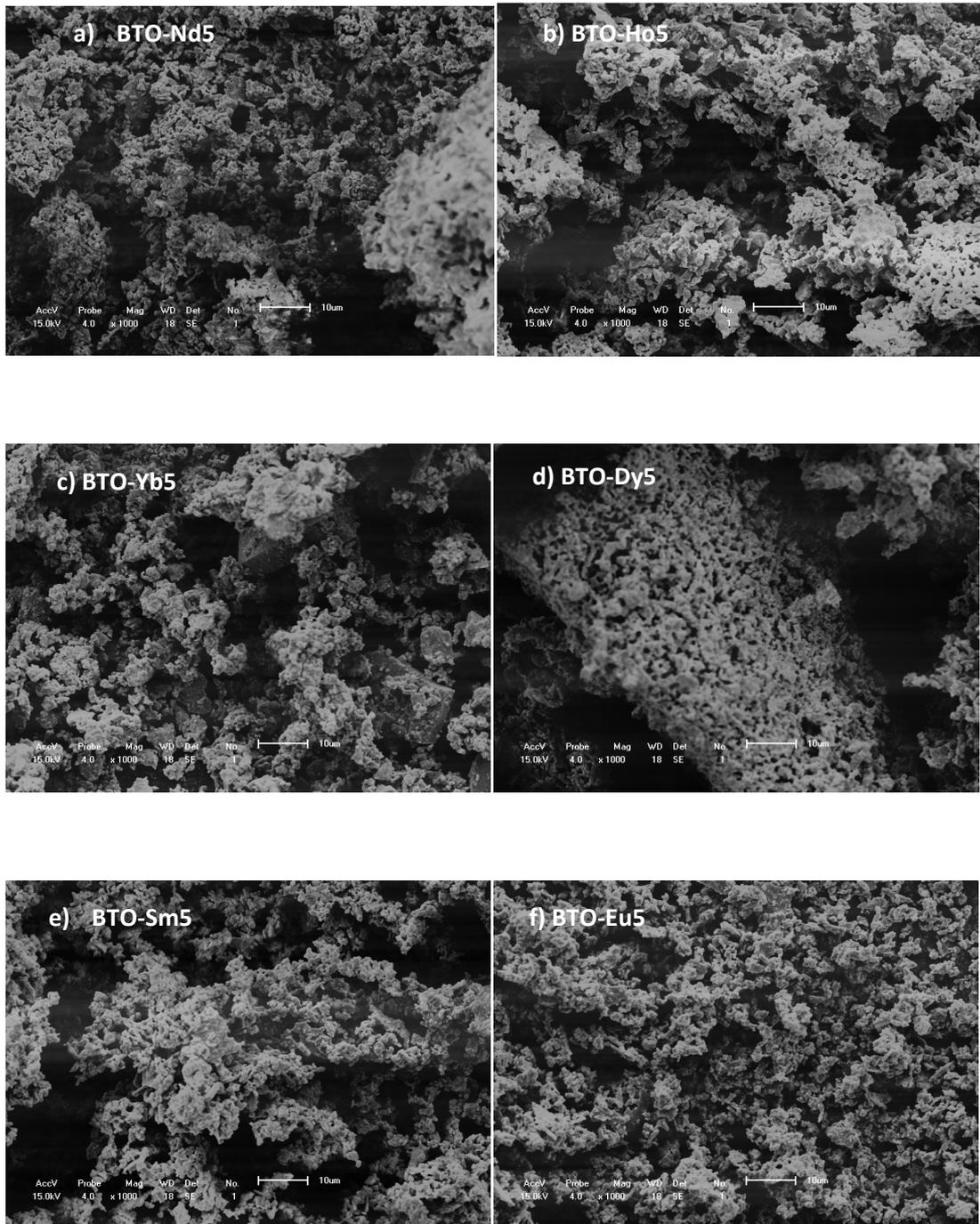


Figura E-11. Microestrutura da sillenita BTO com 5% de dopagem: BTO-Nd5 (a), BTO-Ho5 (b), BTO-Yb5 (c), BTO-Dy5 (d), BTO-Sm5 (e) e BTO-Eu5 (f).

BTO-TR5

b) Ampliação de 20000 vezes

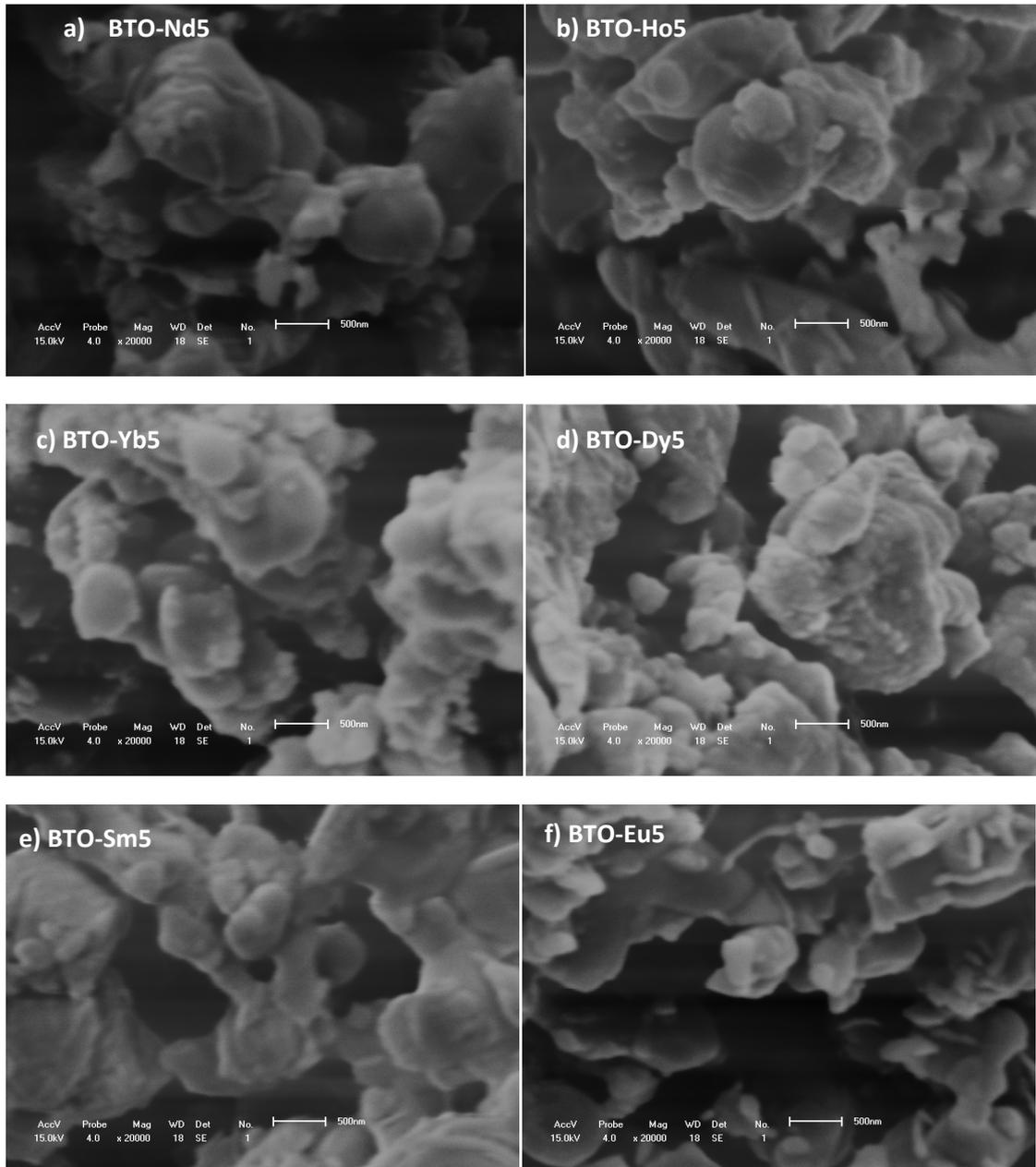


Figura E-12. Microestrutura da sillenita BTO com 5% de dopagem com ampliação de 20000 vezes: BTO-Nd5 (a), BTO-Ho5 (b), BTO-Yb5 (c), BTO-Dy5 (d), BTO-Sm5 (e) e BTO-Eu5 (f).

7.0 Referências

- [1] L. G. Sillen and Ark. Kemi, Mineral. Geol. **12A** (1937) 1.
- [2] L. Mosquera, I. de Oliveira, J. Frejlich, A. C. Hernades, S. Lanfredi, J. F. Carvalho, J. Appl. Phys. **90** (2001) 2635.
- [3] D. Poleti, L. Karanović, M. Zdujić and Č. Jovalekić, Journal of the Serbian Chemical Society. **77** (2012) 1091.
- [4] C. N. R. Rao, G. V. Subba Rao and S. Ramdas, The Journal of Physical Chemistry. **73** (1969) 672.
- [5] L. Leontie, M. Caraman, M. Delibas, G. I. Rusu, Materials Research Bulletin. **36** (2001) 1629.
- [6] M. M. Kumar, V. R. Palkar, K. Srinivas and S. V. Suryanarayana, Applied Physics Letters. **76** (2000) 2764.
- [7] F. Zavaliche, S. Y. Yang, T. Zhao, Y. H. Chu, M. P. Cruz, C. B. Eom and R. Ramesh, Phase Transitions. **79** (2006) 991.
- [8] G. L. Yuan, Y. Yang and S. W. Or, Applied Physics Letters. **91** (2007) 1.
- [9] D. Hong-Yan, H. Wei-Chang, X. Huai-Zhe, Chinese Physics Letters. **28** (2011) 56.
- [10] A. F. Gualtieri, S. Immovilli and M. Prudenziati, Powder Diffraction. **12** (1997) 90.
- [11] J. In, I. Yoon, K. Seo, J. Park, J. Choo, Y. Lee and B. Kim, Chem. Eur. J. **17** (2011) 1304.
- [12] A. V. Egorysheva, Inorganic Materials. **45** (2009) 1175.
- [13] L. A. Klinkova, V. I. Nikolaichik, N. V. Barkovskii and V. K. Fedotov, Russian Journal of Inorganic Chemistry. **52** (2007) 1822.
- [14] L. G. Sillén, Scientific Faculty of the University of Stockholm. 1940.
- [15] A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J. R. Morante, Sensors and Actuators. **B 99** (2004) 74.
- [16] S. Chehab, P. Conflant, M. Drache, J. C. Boivin and G. McDonald, Materials Research Bulletin. **38** (2003) 875.
- [17] M. Drache, P. Roussel and J. P. Wignacourt, Chemical Reviews. **107** (2007) 80.
- [18] S. Yilmaz, O. Turkoglu and I. Belenli, Research Letters in Materials Science. **2007** (2007) 1.
- [19] E. P. S. Martins, **Síntese e Estudo Termodinâmico em Adutos de Trihaletos de Antimônio e Bismuto com 2,2'-Bipiridina e 1,10-Fenantrolina**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal da Paraíba. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Departamento de Química. Programa de Pós-Graduação em Química, 2010.

- [20] W. Guerra, F. E. Alves e K. C. C. Silva, **Elemento Químico-Bismuto**, Química Nova Na Escola. **33** (2011) 3.
- [21] M. Prekajski, A. Kremenović, B. Babić, M. Rosić, B. Matović, A. Radosavljević-Mihajlović and M. Radović, *Materials Letters*. **64** (2010) 2247.
- [22] C. E. Mohn, S. Stølen, S. T. Norberg and S. Hull, *Physical Review B*. **80** (2009) 1.
- [23] S. Ghedia, T. Locherer, R. Dinnebier, D. L. V. K. Prasad, U. Wedig and M. Jansen, *Physical Review B*. **82** (2010) 1.
- [24] H. A. Harwig and A. G. Gerards, *Thermochimica Acta*. **28** (1979) 121.
- [25] H. Han-xiang, Q. Ke-qiang and X. Guo-fu, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. **16** (2006) 173.
- [26] S. Boyapati, E. D. Wachsman and B. C. Chakoumakos, *Solid State Ionics*. **138** (2001) 293.
- [27] M. Yashima and D. Ishimura, *Chemical Physics Letters*. **378** (2003) 395.
- [28] G. Gattow, H. Schroder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **318** (1962) 176.
- [29] H. A. Harwig and A. G. Gerards. *Journal of Solid State Chemistry*. **26** (1978) 265.
- [30] P. D. Battle, R. A. Catlow, J. Drennan and A. D. Murray, *Journal of Physics C*. **16** (1983) L561.
- [31] W. C. Schumb and E. S. Rittner. Contribution from the research laboratory of inorganic chemistry, Massachusetts Institute of Technology. **65** (1943) 1055.
- [32] E. M. Levin and R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A, Physics and Chemistry*. **68A** (1964) 189.
- [33] S. F. Radaev e V. I. Simonov, *Acta Cryst.* **B48** (1992) 604.
- [34] S. Simon e A. D. Udvar, *Journal of the American Ceramic Society*. **93** (2010) 2760.
- [35] R. J. Bexch and W. B. Whiter, *Spectrochimica Acta*. **34A** (1977) 505.
- [36] N. Cornei, N. Tancret, F. Abraham and O. Mentre, *Inorganic Chemistry*. **45** (2006) 4886.
- [37] J. Eberl. **Visible Light Photo-Oxidations in the Presence of Bismuth Oxides**. Tag der mündlichen Prüfung (2008).
- [38] M. Valant and D. Suvorov, *Journal of the American Ceramic Society*. **87** (2004) 1056.
- [39] T. Takahashi and H. Iwahara, *Materials Research Bulletin*. **13** (1978) 1447.
- [40] S.-F. Wang, Y.-F. Hsu, W.-C. Tsai and H.-C. Lu, *Journal of Power Sources*. **218** (2012) 106.
- [41] B. Aurivillius. *Ark. Kemi Minerul. Geol. A*. **16/17** (1943) 1.

- [42] T. Takahashi, T. Esaka and H. Iwahara, *Journal of Solid State Chemistry*. **16** (1976) 317.
- [43] I. Kusachi and C. Henmi, *Mineralogical Journal*. **15** (1991) 348.
- [44] A. V. Egorysheva, V. I. Burkov, V. S. Gorelik, Yu. F. Kargin and A. V. Chervyakov, *Crystallography Reports*. **46** (2001) 461.
- [45] X. Lin, F. X. Lin, F. Huang, W. Wang, Y. Xia, Y. Wang, M. Liua, J. Shi, *Catalysis Communications*. **9** (2008) 572.
- [46] E. M. Levin and R. S. Roth, *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A. Physics and Chemistry*. **68A** (1964) 197.
- [47] V. I. Burkov, A. V. Egoryshev and Yu. F. Kargin, *Crystallography Reports*. **46** (2001) 312.
- [48] S. C. Abrahams, P. B. Jamieson and J. L. Bernstein, *Journal of Chemical Physics*. **47** (1967) 4034.
- [49] V. I. Simonov, *Physics*. **40** (1997) 963.
- [50] V. M. Skorikov, Yu. F. Kargin, A. V. Egorysheva, V. V. Volkov, and M. Gospodinov, *Inorganic Materials*. **41** (2005) S24.
- [51] M. Valant and D. Suvorov, *Chemistry of Materials*. **14** (2002) 3471.
- [52] A. D. Murray, C. R. A. Catlow, F. Beech and J. Drennan, *Journal of Solid State Chemistry*. **62** (1986) 290.
- [53] T. V. Panchenko and K. Y. Strelets, *Physics of the Solid State*. **51** (2009) 292.
- [54] J. Žmija and M. J. Małachowski, *Archives of Materials Science and Engineering*. **3** (2008) 101.
- [55] E. Raita, O. V. Kobozev, A. A. Kamshilin and V. V. Prokofiev, *Optical Material*. **18** (2001) 107.
- [56] M. Valant, A. Meden and D. Suvorov, *Journal of the American Ceramic Society*. **87** (2004) 677.
- [57] Y. Wang, R. He, M. Yang, T. Wen, H. Zhang, J. Liang, Z. Lin, Y. Wang, G. Li and J. Lin, *Cryst. Eng. Comm*. **14** (2012) 1063.
- [58] V. Marinova, M. -L. Hsieh, S. H. Lin and K. Y. Hsu, *Optics communications*. **203** (2002) 377.
- [59] D. C. Craig and N. C. Stephenson, *Journal of Solid State Chemistry*. **15** (1975) 1.
- [60] S. Fu and H. Ozoe, *Journal of Materials Science*. **34** (1999) 371.
- [61] V. Tassev, G. Diankov and M. Gospodinov, *Materials Research Bulletin*. **30** (1995) 1263.

- [62] V. Marinova, *Optical Materials*. **15** (2000) 149.
- [63] S. F. Radaev and V. I. Simonov, Institute of Crystallography, USSR Acad. Sci., Moscow. **12** (1991) 247.
- [64] S. F. Radaev, L. A. Muradyan and V. I. Simonov, *Acta Crystallographica*. **B47** (1991) 1.
- [65] M. Valant and D. Suvorov, *Journal of the American Ceramic Society*. **84** (2001) 2900.
- [66] A. Watanabe, H. Kodama and S. Takenouchi, *Journal of Solid State Chemistry*. **85** (1990) 76.
- [67] A. Watanabe, S. Takenouchi, P. Conflant, J. P. Wignacourt, M. Drache and J. C. Boivin, *Journal of Solid State Chemistry*. **103** (1993) 57.
- [68] S. F. Radaev, L. A. Muradyan, Y. F. Kargin, V. A. Sarin, E. E. Rider, V. I. Simonov, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*. **306** (1989) 624.
- [69] T. I. Mel'nikova, G. M. Kuz'micheva, V. B. Rybakov, N. B. Bolotina and A. B. Dubovsky, *Inorganic Chemistry*. **50** (2011) 2002.
- [70] I. V. Stepanova, N. G. Gorashchenko, K. A. Subbotin, and V. A. Smirnov, *Optics and Spectroscopy*. **107** (2009) 335.
- [71] A.V. Egorysheva, T.I. Milenov, P.M. Rafailov, C. Thomsen, R. Petrova, V.M. Skorikov and M.M. Gospodinov, *Solid State Communications*. **149** (2009) 1616.
- [72] A. R. Lobato, S. Lanfredi, J. F. Carvalho and A. C. Hernandez, *Materials Research*. **3** (2000) 92.
- [73] I. Ahmad, V. Marinova, H. Vrielinck, F. Callens and Etienne Goovaerts, *Journal of Applied Physics*. **109** (2011) 1.
- [74] C. Zaldo, C. Coya, J. L. G. Fierro, K. Polgar, L. Kovks and Z. Szaller, *Journal of Physics Chemistry of Solids*. **57** (1996) 1667.
- [75] M. H. Tuilier, H. Dexpert, P. Lagarde, M. Devalette and N. Khachani, *Journal of Physics Chemistry of Solids*. **48** (1987) 707.
- [76] A. Oleaga, R. Balda, J. Fernández, M.D. Serrano and E. Dieguez, *Journal of Luminescence*. **71** (1997) 305.
- [77] C. Cascales, P. Porcher, J. Fernandez, A. Oleaga, R. Balda and E. Dieguez, *Journal of Alloys and Compounds*. **323** (2001) 260.
- [78] A. A. Nechitailov, Yu. B. Afanas'ev, M. V. Krasin'kova, A. P. Nechitailov and V. V. Prokof'ev, *Refractories and Industrial Ceramics*. **44** (2003) 92.
- [79] Y.F. Zhou, J.C. Wang, L.A. Tang, Z.L. Pan, N.F. Chen, W.C. Chen, Y.Y. Huang and W. He, *Materials Science and Engineering B*. **113** (2004) 179.

- [80] A. D. Murray, C. R. A. Catlow, F. Beech and J. Drennan, *Journal of Solid State Chemistry*. **62** (1986) 290.
- [81] M. C. Morris, H. F. McMurdie, E. H. Evans, B. Paretzki, H. S. Parker and N. P. Pyros, *NBS Monograph*. **25** (1983) 21.
- [82] P. Mythili, T. Kanagasekaran, G. Bhagavannarayana and R. Gopalakrishnan, *Journal of Crystal Growth*. **338** (2012) 222.
- [83] K. Koto, K. Suda, N. Ishizawa and H. Maeda, *Solid State Ionics*. **72** (1994) 79.
- [84] N. M. Sammes, G. A. Tompsett, H. Näfe and F. Aldinger, *Journal of the European Ceramic Society*. **19** (1999) 1801.
- [85] A. M. Azad, S. Larose, S. A. Akbar, *Journal of Materials Science*. **29** (1994) 4135.
- [86] H. Iwahara, T. Esaka, T. Sato and T. Takahashi, *Journal of Solid State Chemistry*. **39** (1981) 173.
- [87] P. D. Battle, G. Hu, L. M. Moroney and D. C. Munro, *Journal of Solid State Chemistry*. **69** (1987) 30.
- [88] K. Koto, H. Ito, F. Kanamaru, S. Emura and A. Yoshiasa, *Solid State Ionics*. **40/41** (1990) 288.
- [89] Y. Ito, T. Mukoyama, H. Mori and K. Koto, *Solid State Ionics*. **79** (1995) 81.
- [90] P. Conflant, C. Follet-Houttemane and M. Drache, *Journal of Material Chemistry*. **1** (1991) 649.
- [91] M. Drache, P. Roussel, J. P. Wignocourt and P. Conflant, *Materials Research Bulletin*. **39** (2004) 1393.
- [92] X. L. Chen, F. F. Zhang, Y. M. Shen, J. K. Liang, W. H. Tang and Q. Y. Tu, *Journal of Solid State Chemistry*. **139** (1998) 398.
- [93] R. J. D. Tilley, *Journal of Solid State Chemistry*. **41** (1982) 233.
- [94] O. Turkoglu, F. Altiparmak and I. Belenli, *Chem. Pap.* **57** (2003) 304.
- [95] X. L. Chen, W. Eysel and J. Q. Li, *Journal of Solid State Chemistry*. **124** (1996) 300.
- [96] C. Michel, V. Caignaert and B. Raveau, *Journal of Solid State Chemistry*. **90** (1991) 296.
- [97] R. Horyń, M. Wołczyrz and A. Wojakowski, *Journal of Solid State Chemistry*. **116** (1995) 68.
- [98] A. Watanabe, M. Drache, J. P. Wignacourt, P. Conflant and J. C. Boivin, *Solid State Ionics*. **67** (1993) 25.
- [99] M. Drache, S. Obbade, J. P. Wignacourt and P. Conflant, *Journal of Solid State Chemistry*. **142** (1999) 349.

- [100] A. Watanabe, M. Drache, J. P. Wignacourt, P. Conflant and J. C. Boivin, *Solid State Ionics*. **67** (1993) 25.
- [101] P. D. Battle, T. C. Gibb, P. Lightfoot and D. C. Munro, *Journal of Solid State Chemistry*. **83** (1989) 31.
- [102] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), International Centre for Diffraction Data (ICDD). PCPDFWin DataBase 1.30. USA (2004).
- [103] ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) www.portaldapesquise.com.br/databases/sites> Acessado em 20/03/2012.
- [104] J. R. Carvajal. FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congress of the IUCr, Toulouse (1990), 127.
- [105] J. Rodriguez-Carvajal. Fullprof, version 2.4.2, ILL Grenoble, France (1993).
- [106] H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography*. **2** (1969) 65.
- [107] R. A. Young. **The Rietveld Method**. Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [108] Diamond – Crystal and Molecular Structure Visualization Software; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany.
- [109] A. Cabot, A. Marsal, J. Arbiol, J. R. Morante, *Sensors and Actuators*. **B 99** (2004) 74.
- [110] J. Goldstein, J; D. E. Newbury. **Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis** - A text for biologist, Materials Scientist and Geologists, Plenum Press, New York, 2nd ed. (1992).
- [111] E. F. Lucas, B. G. Soares e E. E. C. Monteiro. **Caracterização de Polímeros - Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica**. ISBN: 8587922254, 1st ed. Editora E-PAPERS. Rio de Janeiro (2001).
- [112] H. A. Harwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **444** (1978) 151.
- [113] R. D. Shannon. *Acta Crystallographica*. (1976). A32, Pages 751-767
- [114] A. Ghasemi, A. Ashrafizadeh, A. Paesano Jr., C. F. C. Machado, S. E. Shirsath, X. Liu, A. Morisako, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **322** (2010) 3064.
- [115] A. Ashrafizadeh, A. Ghasemi, A. Paesano Jr., C. F. C. Machado, X. Liu, A. Morisako, *Journal of Alloys and Compounds*. **506** (2010) 279.
- [116] A. Sharbati, S. Chooapani, A. Ghasemi, I. A. Amri, C. F. C. Machado, A. Paesano Jr. *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*. **6** (2011) 187.