



www.dfi.uem.br

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



www.tu-braunschweig.de

Klebson Lucenildo da Silva

***Propriedades Estruturais e Magnéticas de Soluções
Sólidas do Tipo $Bi_2(M_xAl_{1-x})_4O_9$ ($M = Fe, Ga$)***

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá – 2011



www.dfi.uem.br

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



www.tu-braunschweig.de

Klebson Lucenildo da Silva

Tese apresentada à Universidade Estadual de Maringá,
para a obtenção do grau de “Doutor em Física”.

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá – 2011

Resumo

Multas substituídas do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0 \leq x \leq 1.0$, foram sintetizadas por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico em atmosfera livre. Os compostos como-tratados contendo ferro foram, ainda, re-moídos com o intuito de obter distribuições catiônicas entre os sítios tetraédricos e octaédricos diferentes daquelas existentes logo após o tratamento térmico. As amostras preparadas foram investigadas por difração de raios X, espectroscopia Mössbauer (no ^{57}Fe), magnetização em função da temperatura, espectroscopia de infravermelho, ressonância magnética nuclear (no ^{27}Al) e espectroscopia de energia dispersiva de raios X. O refinamento Rietveld dos difratogramas revelou que, para ambas as séries de soluções sólidas, a estrutura cristalina é ortorrômbica (grupo espacial *Pbam*) e que os parâmetros de rede crescem linearmente com x . Especificamente para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, as medidas magnéticas apontaram para um comportamento antiferromagnético, com a temperatura de Néel diminuindo e a magnetização de saturação aumentando com o conteúdo de alumínio. Os espectros Mössbauer dessas amostras apresentaram duas contribuições paramagnéticas em temperatura ambiente (i.e., dois doublets), uma respectiva ao sítio octaédrico e outra ao sítio tetraédrico da estrutura ortorrômbica. Para $x \geq 0,5$, os parâmetros hiperfinos, em conjunto com aqueles refinados por Rietveld e as medidas de infravermelho, mostraram uma distribuição aleatória dos cátions de alumínio e ferro sobre os dois sítios, enquanto que para $x < 0,5$ uma pequena preferência do ferro por uma vizinhança octaédrica foi observada. Para a série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, o refinamento Rietveld e os espectros de RMN revelaram a preferência dos cátions de gálio pelos sítios tetraédricos. Finalmente, para as amostras re-moídas, medidas de difração de raios X revelaram que, para períodos de até 1 hora de (pós) moagem, as amostras permanecem com a mesma estrutura. No entanto, as medidas de espectroscopia Mössbauer confirmaram que, efetivamente, ocorreu um aumento na ocupação dos sítios tetraédricos pelo ferro para 70%.

Abstract

Substituted mullites of the $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ types - with $0 \leq x \leq 1.0$ - were synthesized by high-energy ball milling, followed by heat treatment in free atmosphere. The as-treated iron containing compounds were milled once again aiming to change the original cationic distributions of the iron and aluminum cations throughout the octahedral and tetrahedral sites of the mullite structure. The prepared samples were characterized by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy (^{57}Fe), magnetization versus temperature, infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance (^{27}Al) and energy dispersive X-ray spectroscopy. The Rietveld refinement of the diffractograms revealed that, for both series of solid solutions, the crystalline structure is orthorhombic (space group $Pbam$) and that the lattice parameters increase linearly with x . Specifically for the $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solution, the magnetic measurements showed a antiferromagnetic behavior, with the Néel temperature decreasing and the saturation magnetization increasing with the aluminum content. The Mössbauer spectra for these samples presented two paramagnetic components at room temperature (i.e., two doublets), one belonging to the octahedral site and the other to the tetrahedral site. For $x \geq 0.5$, the hyperfine parameters, together with those Rietveld refined and the infrared results, showed a random distribution of aluminum and iron cations over both sites, whereas for $x < 0.5$ a slight preference of the iron for an octahedral coordination was observed. For the $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ series of the samples, the Rietveld refinement and the NMR spectra revealed the preference of gallium cations for the tetrahedral sites. Finally, for the re-milled samples, the diffraction analyses showed that, for periods of up to 1 hour of extra milling, the samples preserved the same crystallographic structure. However, the Mössbauer spectroscopy confirmed that an effective increase in the tetrahedral site occupation by iron, to 70 %, took place.

*“Não me envergonho de mudar de opinião, porque não me
envergonho de pensar”
Blaise Pascal*

Agradecimentos

Ao meu orientador, professor Dr. Andrea Paesano Jr., pela valiosa e essencial orientação, indispensável para a conclusão desse trabalho, bem como pela confiança depositada em mim;

À professora Dra. Suzana Nóbrega de Medeiros, pela amizade e pela oportunidade concedida de realizar parte do meu doutorado na Alemanha;

Aos professores Dr. Fred Jochen Litterst e Dr. Klaus-Dieter Becker, pelo apoio, receptividade durante todo o período em que estive em Braunschweig e também pelo conhecimento científico compartilhado;

Ao professor Vladimír Šepelák, não tenho palavras para agradecer o quanto a sua amizade e colaboração foram e ainda são de grande importância na minha vida. Aprendi muito contigo, o que me fez crescer, despertando o meu espírito de pesquisador;

Aos colegas de laboratório Instituto de Física e Química Teórica e de Física da Matéria Condensada da Technische Universität Braunschweig (Alemanha), em especial ao Dr. Dirk Menzel, Dr. Jens Röder e Dr. Jim Shi;

Aos colegas e amigos, da Ústav Geotechnics em Košice (Eslováquia), em especial ao Dr. Martin Fábian, Dr. Janko Vereš e a Janette Zaková;

Aos colegas da Leibniz Universität de Hannover (Alemanha), em especial André Düvel, Dr. Martin Wilkening e ao professor Paul Heitjans;

Aos colegas do Laboratório de Materiais Especiais, DFI-UEM, pela amizade e companheirismo, em especial ao Dr. Flávio Ivashita, Dr. Valdecir Biondo, prof. Dr. Shalimar Zanatta, prof. Dr. Jusmar e ao prof. Dr. Antonio Carlos Costa e a Akiko;

Em especial ao amor da minha vida, que sempre esteve do meu lado, me apoiando de forma incondicional, Carla Fabiana Cerqueira Machado;

A minha família, que mesmo distante sempre torceu por mim. A minha mãe Lucinete e ao meu pai, ao meu filho e aos meus irmãos.

Por fim, à Capes e ao DFG (Deutsche Forschungsgemeinschaft) pelo suporte financeiro.

Muito Obrigado!

Sumário

1	Introdução.....	8
2	Revisão Bibliográfica.....	12
2.1	Mulita Geral.....	12
2.2	Mulitas MUL-IV.12.....	15
3	Descrição Experimental.....	38
3.1	Preparação das Amostras.....	38
3.2	Técnicas de Caracterização.....	40
3.2.1	Espectroscopia de energia dispersivas de raios X.....	40
3.2.2	Difratometria de raios X (DRX)	41
3.2.3	Espectroscopia Mössbauer.....	42
3.2.4	Magnetometria (SQUID)	43
3.2.5	Ressonância magnética nuclear (RMN)	44
3.2.6	Espectroscopia de infravermelho (FTIR).....	45
4	Resultados e Discussões.....	47
4.1	Mulitas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$	47
4.2	Mulitas $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$	93
5	Conclusões.....	105
5.1	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$	105
5.2	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$	107
	Apêndice A.....	110
	Apêndice B.....	119
	Apêndice C.....	144

1. Introdução

As propriedades de muitos materiais denominados de “avançados” ou de “alto-desempenho” dependem, freqüentemente, de detalhes finos da estrutura cristalográfica.

Características elétricas, magnéticas ou óticas podem ser profundamente modificadas com pequenas mudanças na composição química, na simetria espacial, ou, ainda, na natureza da ocupação dos sítios cristalográficos pelos diferentes cátions presentes no material.

Um destes sistemas é a mulita, mineral formado por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2) e que se apresenta em duas formas estequiométricas: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mulita) ou $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (2:1 mulita). Foi encontrado pela primeira vez na ilha de Mull, na Escócia, que deu origem ao nome do mineral [1]. A fórmula química da mulita, que pode ser sintetizada, é escrita como $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$. Para $x = 0.25$ e 0.4 , a mulita resultante é $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mulita) e $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (2:1 mulita), respectivamente. No entanto para $x = 0$, o composto formado é a silimanita $\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$ (1:1) e não mulita como se achava antigamente. [1,2].

Existe uma variedade bastante extensa de materiais ditos pertencentes à “família mulita”. Dentre estes, se destacam o grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, o qual também faz parte o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (onde $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+} e In^{3+}) e outras derivações como $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ (onde $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+}) [1,3]. Estes compostos são ortorrômbicos e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. A estrutura é caracterizada por colunas de octaedros MO_6 conectados na aresta do cristal paralelos ao eixo *c*, os quais estão interconectados por duplos tetraedros de M_2O_7 [1,3].

Algumas das propriedades das mulitas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ são: boa condutividade iônica de ânions [4,5], tendo potencial como eletrólito em células combustível de óxidos sólidos ou como sensores de oxigênio [6,7]. Outros possuem emissividade alta na região do infravermelho e, assim, podem ser utilizados como materiais cintiladores de alta energia [8,9].

Obviamente, essas propriedades dependem da distribuição de diferentes tipos de cátions dentro dos diferentes sítios cristalográficos (i.e., os octaédricos e os tetraédricos). Os sistemas do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, geralmente, têm distribuição catiônica já conhecida, ou, como no caso do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, tem-se uma distribuição de cátions aleatória entre os dois tipos de sítios, independente do valor de x . Isto nos levou a tentar produzir (i.e., sintetizar) essa solução sólida com uma distribuição de cátions diferente e, até mesmo, novos tipos de mulita do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$. Desse modo, pode-se analisar suas propriedades estruturais, elétricas e magnéticas, a partir de amostras com diferentes distribuições de cátions, e, eventualmente, projetar aplicações tecnológicas.

Entretanto, a síntese deste tipo de sistema, em geral, depende muito da habilidade do experimentador de substituir um elemento particular diretamente dentro de um sítio cristalográfico específico. Isto, por que as preferências por tipos diferentes de coordenação podem genericamente ser resultado de tamanho, do estado de oxidação e da eletronegatividade dos elementos substituintes. Na prática, a química de substituição em sítios específicos de um óxido permanece, até hoje, em grande parte de natureza empírica [3].

Por isso, o intuito principal deste trabalho é preparar novas e/ou já existentes fases mulitas do grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, de maneira simples, com alta pureza e nas condições mais amenas possíveis (i.e., com menor temperatura e tempo de tratamento térmico).

Para avançar no estudo destes materiais, iniciou-se uma parceria entre o Laboratório de Materiais Especiais do DFI-UEM e o Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig* (Alemanha). Assim constituídos, buscamos preparar e caracterizar mulitas, novas ou já previamente sintetizadas – do tipo $\text{Bi}_2(\text{M}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ - com intuito de obter e determinar as propriedades resultantes de novas configurações na distribuição de cátions entre os dois sítios de coordenação destes óxidos.

Neste sentido, foram preparadas amostras com diferentes valores de x para as soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, as quais foram submetidas à moagem de alta

energia e subseqüentes tratamentos térmicos. É importante salientar que esse método de preparação é pioneiro para a obtenção de mulitas. Os óxidos sintetizados foram caracterizados por difração de raios X (refinamento Rietveld), espectroscopia Mössbauer, ressonância magnética nuclear do ^{27}Al (RMN), medidas magnéticas (SQUID), espectroscopia de infravermelho (FTIR) e espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDXS).

Para melhor situar o leitor deste trabalho, no capítulo 2 encontra-se uma revisão bibliográfica, comentando os trabalhos mais significativos previamente publicados sobre o sistema $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, preparado por métodos convencionais ou não-convencionais de processamento (a maioria por rotas químicas). Este capítulo apresenta basicamente, propriedades estruturais e magnéticas previamente determinadas para as mulitas.

No capítulo 3 é apresentada a descrição completa dos procedimentos experimentais, ou seja, das técnicas utilizadas na preparação das amostras, especificações dos precursores utilizados, bem como das caracterizações realizadas e dos equipamentos empregados.

O capítulo 4 foi dividido em duas seções, apresentando os principais resultados experimentais e as discussões referentes aos dois sistemas de mulita aqui estudados (i.e., $\text{M} = \text{Fe}$ e Ga).

As conclusões desta pesquisa são apresentadas no capítulo 5.

Alguns artigos que foram publicados durante o tempo de doutorado, parcialmente realizado na Alemanha no Instituto de Física e Química Teórica e o Instituto de Física da Matéria Condensada da *Technische Universität Braunschweig*, estão dispostos no Apêndice A.

O Apêndice B contém gráficos e tabelas que, por questão de objetividade, não foram apresentados no capítulo de resultados..

Finalmente, o Apêndice C apresenta um resumo sobre refinamento Rietveld, para o leitor interessado nos fundamentos deste método.

Referências

- [1] R. X. Fischer, H. Schneider, in: *Mullite* (Eds.: H. Schneider, S. Komarneni), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2005**, p. 1.
- [2] J. F. Shackelford, R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing* 2008, Chap. 2, 27.
- [3] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 199.
- [4] S. Zha Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, *Solid State Ionics* **2003**, *156*, 197.
- [5] I. Bloom, M.C. Hash, J.P. Zebrowski, K.M. Myles, M. Krumpelt, *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, 739.
- [6] I. Abrahams, A.J. Bush, G.E. Hawkes, T. Nunes, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 631.
- [7] J.B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 91.
- [8] G. Blasse, O.B. Ho, *J. Lumin.* **1980**, *21*, 165.
- [9] V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, *Opt. Mater.* **1996**, *5*, 273.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Mulita Geral

A mulita, também conhecida como porcelanita, é um raro mineral de alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), encontrado em argilas e que se apresenta na forma de duas relações estequiométricas: $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ (3:2 mulita) e $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$ (2:1 mulita). É um dos mais importantes materiais cerâmicos, sendo a única fase intermediária estável do sistema Al_2O_3 - SiO_2 , em pressão atmosférica [1]. A fórmula química da mulita é freqüentemente escrita como sendo $\text{Al}_2(\text{Al}_{2+2x}\text{Si}_{2-2x})\text{O}_{10-x}$, onde, para $x = 0$ corresponde à silimanita 1:1 ($\text{Al}_4\text{Si}_2\text{O}_{10}$), para $x = 0.25$ corresponde à mulita 3:2 ($3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) e para $x = 0.4$, corresponde à mulita 2:1 ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{SiO}_2$) [1].

A mulita ocorre raramente na natureza devido à necessidade de altas temperaturas e condições de baixa pressão para a sua formação. Em épocas geológicas a fase 3/2 da mulita formou-se na zona de contato de um magma quente com sedimentos de argila [2]. Mulitas são encontradas em rochas constituídas de quartzo, cristobalita e tridimita. Foram os geólogos Anderson, Wilson e Tait, da Scottish Branch of the British Geological Survey, que descobriram o mineral, aproximadamente, cem anos atrás, quando estavam coletando amostras de minerais na ilha de Mull, na costa oeste da Escócia. As amostras encontradas neste, que foi o primeiro depósito natural deste material cerâmico, foram inicialmente identificadas como silimanita, mas, mais tarde, classificadas como mulita [1,2].

Apesar de sua raridade em rochas naturais, a mulita é, talvez, a fase mais freqüente em cerâmicas convencionais que reúnem precursores de argila. Ceramistas em geral, aquecem argila ou outros materiais contendo alumina e sílica, a uma temperatura na qual a sílica e

alumina se combinam para produzir a mulita cristalina. Por isto, sua freqüente ocorrência como um componente principal em cerâmicas industriais como porcelanas, sanitários, refratários e produtos cerâmicos estruturais, tais como tijolos, tubos e telhas [2].

Pode-se dizer que a mulita teve uma grande influência no desenvolvimento da civilização e da cultura humana, uma vez que estes materiais cerâmicos vêm de muito tempo na História [2]. Além de sua importância para as cerâmicas convencionais, recentemente as mulitas se tornaram um forte candidato para cerâmicas “avançadas”. As razões para este interesse são as excelentes propriedades físicas apresentadas por tais cerâmicas como baixa expansão térmica, baixa condutividade térmica e grande resistência à deformação [2].

A estrutura cristalina da mulita é muito similar à da silimanita. A grosso modo, ambas estruturas consistem de cadeias octaédricas AlO_6 paralelas ao eixo *c*, as quais possuem vértices compartilhadas, e são ligadas entre si por cadeias tetraédricas duplas, de SiO_2 e AlO_4 , que se alternam ao longo do eixo *c* (ver Figura 2.1) [2].

Com o aumento da concentração de alumínio, os íons de Si^{4+} são progressivamente substituídos por íons de Al^{3+} na estrutura da silimanita (Al_2SiO_5), o que causa vacâncias de ânions (oxigênio) para manter o sistema eletronicamente neutro [1]. Isto força os sítios tetraédricos a mudarem para sítios onde os oxigênios estão ligando dois outros sítios, produzindo, dessa forma, grupos constituídos de três sítios tetraédricos compartilhando um vértice (ver Figura 2.2).

Na verdade, o arranjo cristalográfico de cadeias octaédricas que compartilham vértices e que se estendem ao longo do eixo *c* é uma peculiaridade de um vasto número de materiais com diferentes composições químicas e subgrupos cristalográficos. Todos estes materiais são considerados pertencer à “família mulita”. Dentre estes, podemos destacar os grupos: (i) *MUL-II.3, Pbam*: Grupo Mulita (o qual se insere os compostos $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$, já mencionado anteriormente), (ii) *MUL-IV.32, Pbnm*: Grupo silimanita (ao qual pertence a

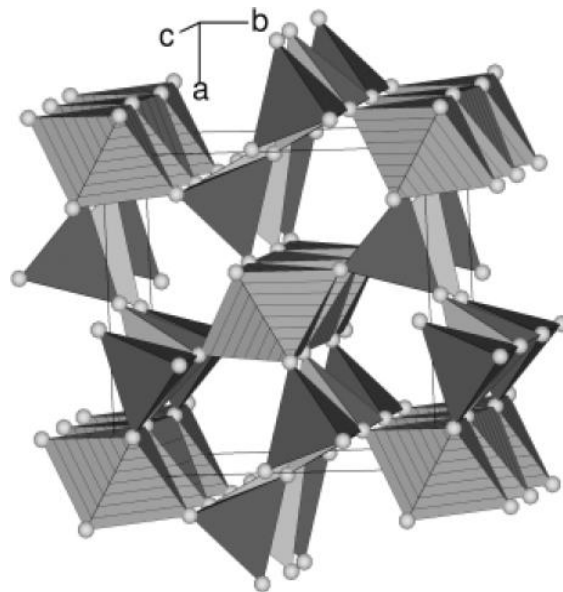


Figura 2.1: Estrutura cristalina da silimanita Al_2SiO_5 : Os sítios octaédricos representam os grupos AlO_6 ; os tetraédricos de AlO_4 estão representados em cinza claro; os tetraédricos de SiO_4 estão em cinza escuro [2].

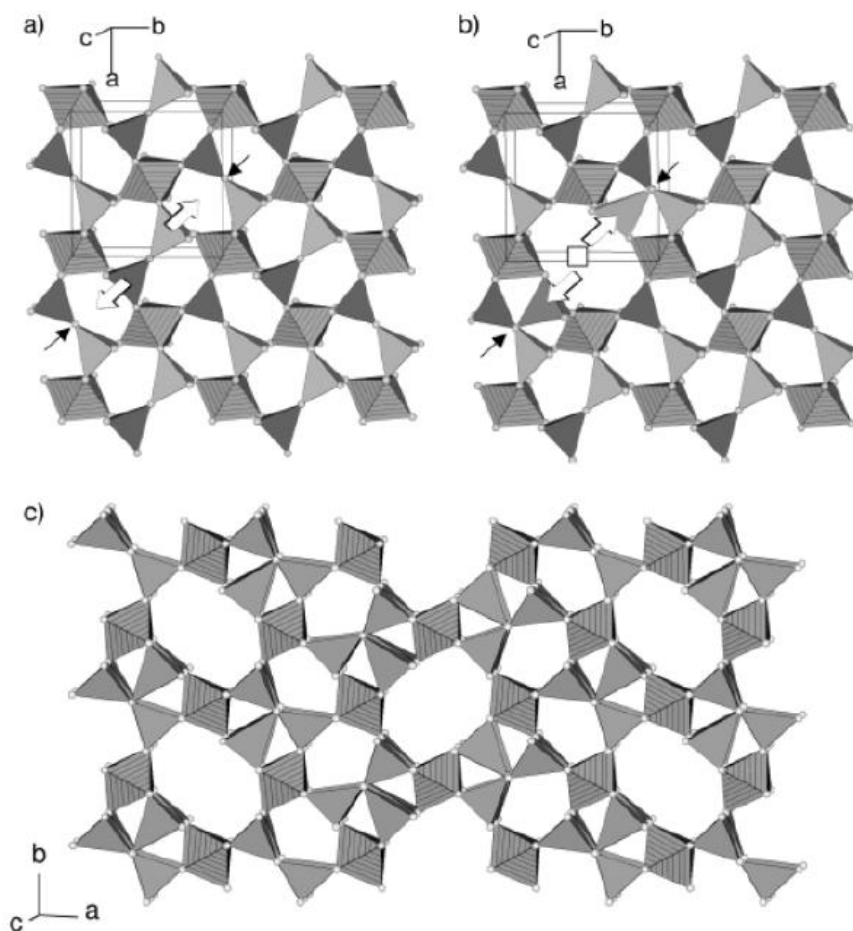


Figura 2.2: Estrutura cristalina da mulita derivado da silimanita. a) Estrutura cristalina de uma silimanita. As setas brancas indicam a direção de migração dos átomos em coordenação tetraédrica, enquanto as setas pretas apontam o destino dos mesmos. b) O quadrado indica a vacância devido à remoção do oxigênio, após a migração dos tetraédricos temos a formação de dois grupos, os quais consistem de três sítios tetraédricos vinculados por um oxigênio. c) Estrutura cristalina da mulita 4:1 ($x = 0.67$) [2].

silimanita Al_2SiO_5) e o (iii) *MUL-IV.12*, Grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ (onde $M = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} e Fe^{3+}) (ao qual pertence também o $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ [2]).

2.2. Mulitas *MUL-IV.12*

Em compostos cerâmicos do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , Al^{3+} e In^{3+}) e seus derivados substituídos $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ (exemplo, $\text{A} = \text{Sr}^{2+}$, $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , Fe^{3+}), os sítios para os íons M^{3+} de coordenação tetraédrico [T] e octaédrico [O] ocorre em número igual com $N_{[T]} = N_{[O]} = 2$, onde $N_{[T]}$ e $N_{[O]}$ são os números dos sítios não equivalentes por fórmula unitária da amostra do tipo mulita [2-6].

Estes compostos são ortorrômbicos e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. A estrutura é caracterizada por colunas octaédricas MO_6 , conectadas na aresta do cristal paralelo ao eixo *c*, os quais estão interconectados por duplos tetraédricos de M_2O_7 (Figura 2.3).

Os sítios [T] e [O] para íons M^{3+} podem aceitar cátions metálicos do grupo principal. Como consequência, diferentes propriedades para estes materiais podem surgir, dependendo da distribuição de diferentes cátions M^{3+} sobre as duas coordenações de sítios não equivalentes.

Alguns desses materiais mostram surpreendente condutividade iônica de ânions [6,7], tendo potencial como eletrólito em células combustível de óxidos sólidos ou como sensores de oxigênio [8,9]. Outros possuem emissividade alta na região do infravermelho e, assim, podem ser utilizados como materiais cintiladores de alta energia [10,11].

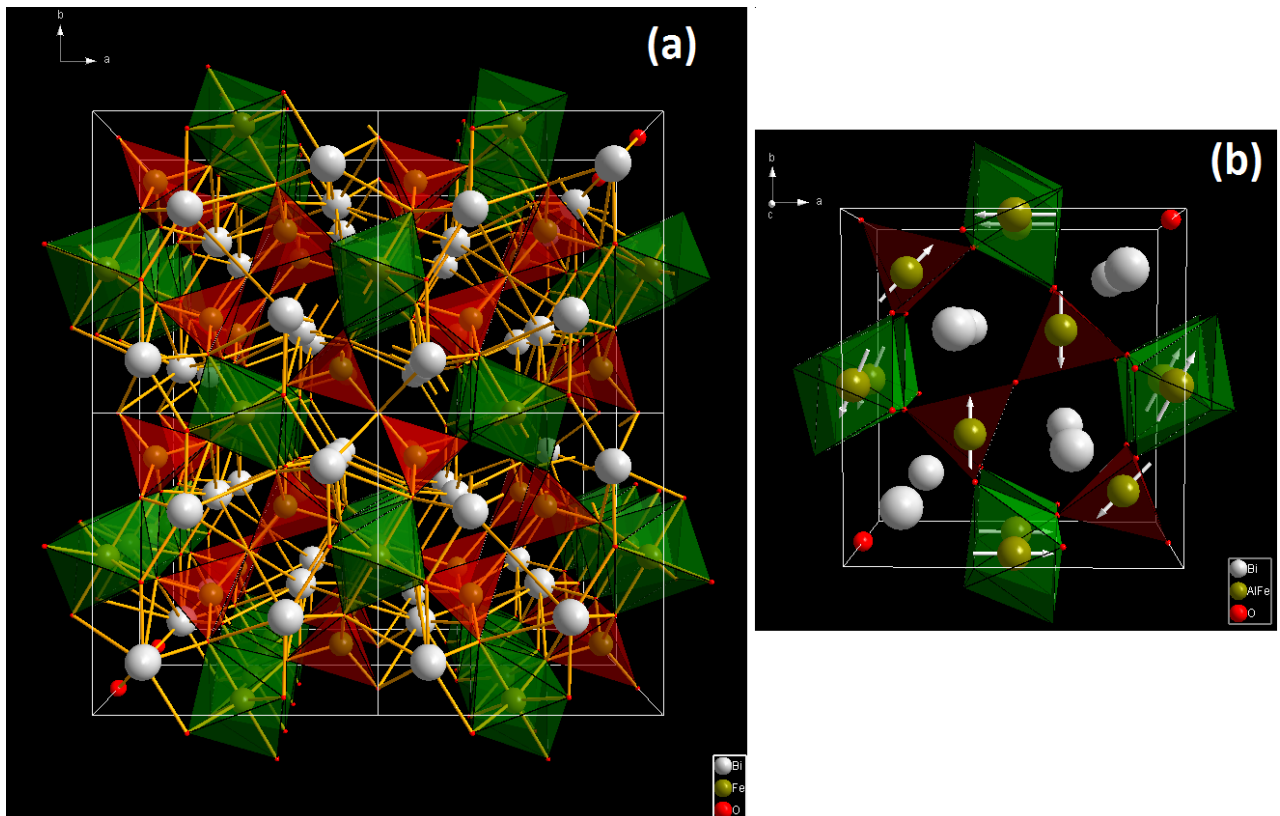


Figura 2.3: Estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{O}_9$ mostrando as colunas octaédricas FeO_6 , conectados na aresta do cristal paralelamente ao eixo c e interconectados por sítios tetraédricos duplos de Fe_2O_7 ; (b) Estrutura magnética da célula unitária, onde a os momentos magnéticos no estado antiferromagnético são mostrados.

Vários métodos são descritos na literatura para a síntese da solução sólida policristalina $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Um dos trabalhos mais completos foi publicado por Giaquinta *et al.* [5], no qual os autores preparam soluções sólidas de $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$, utilizando quantidades estequiométricas dos óxidos Bi_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (hematita) e Al_2O_3 . Os precursores foram misturados em acetona, a mistura prensada em pastilha que foi tratada termicamente em 850°C , em ar, por duas semanas. As medidas de DRX e o refinamento por Rietveld subsequente (Fig. 2.4) confirmam que a estrutura é ortorrômbica, com grupo espacial $Pbam$, e que os parâmetros de rede são $a = 7.8611(3)$, $b = 8.2753(3)$ e $c = 5.8535(3)$. Os autores mencionam que os parâmetros de rede para a série completa variam linearmente com a concentração de x , i.e., o material comporta-se de acordo com a lei de Vegard [12]. As medidas de suscetibilidade (Fig. 2.5) refletem ordens antiferromagnéticas. Também é observada uma diminuição da temperatura de Néel, à medida que a concentração de alumínio

aumenta, o que é atribuído ao enfraquecimento da interação de troca pela introdução de cátions diamagnéticos (alumínio).

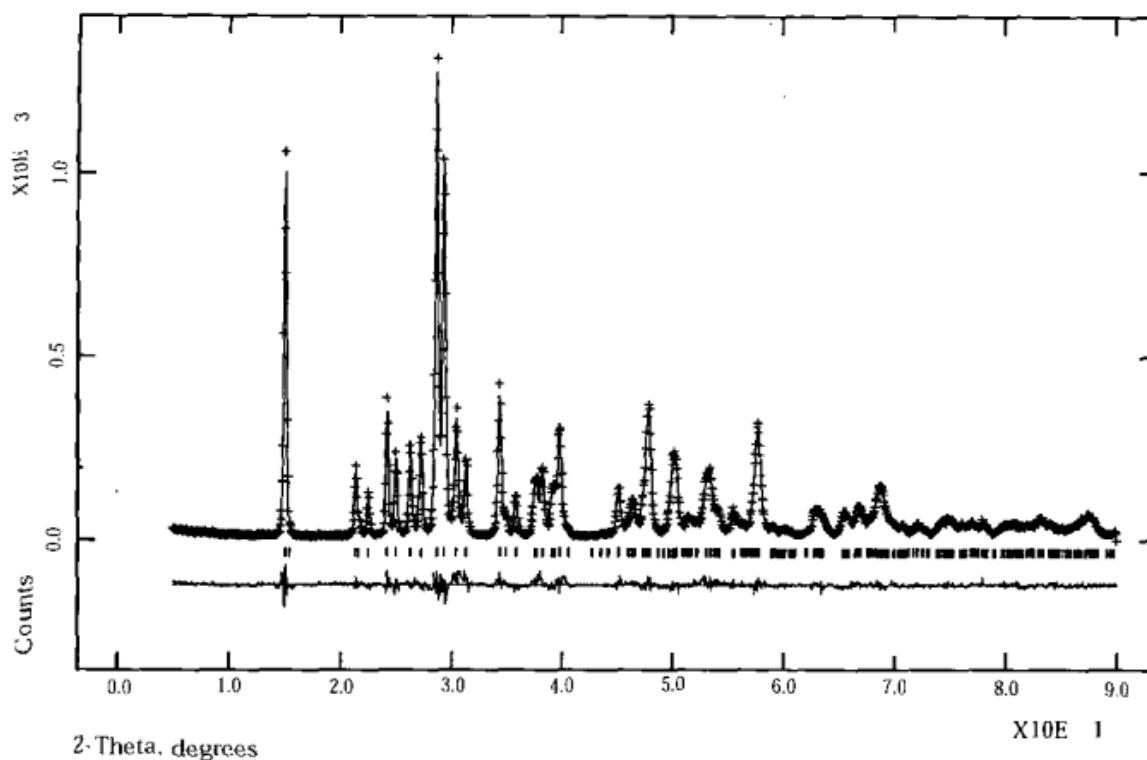


Figura 2.4: Refinamento Rietveld da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ [5]

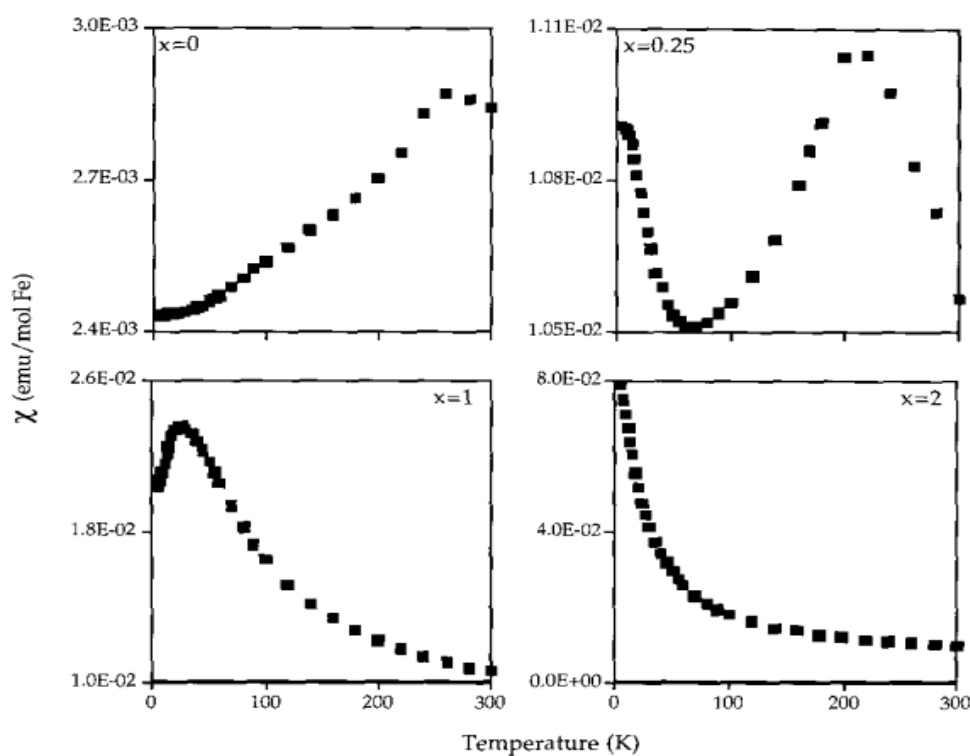


Figura 2.5: Suscetibilidade vs. temperatura, para diferentes valores de x da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_9$ [5].

Medidas de espectroscopia Mössbauer (Fig. 2.6) já foram reportadas na literatura, mas apenas para $0 \leq x \leq 2$ (ver Tabela 2.1), e em temperaturas variando de 20 K até temperatura ambiente. Nessas concentrações, foi observado que os átomos de alumínio e ferro são distribuídos aleatoriamente sobre os sítios tetraédricos e octaédricos. Os espectros revelam que as soluções sólidas são paramagnéticas em temperatura ambiente e foram ajustados com dois dubletos quadrupolares, referentes aos sítios tetraédricos e octaédricos. Os parâmetros hiperfinos são consistentes com os íons Fe^{3+} de alto spin (*high spin*).

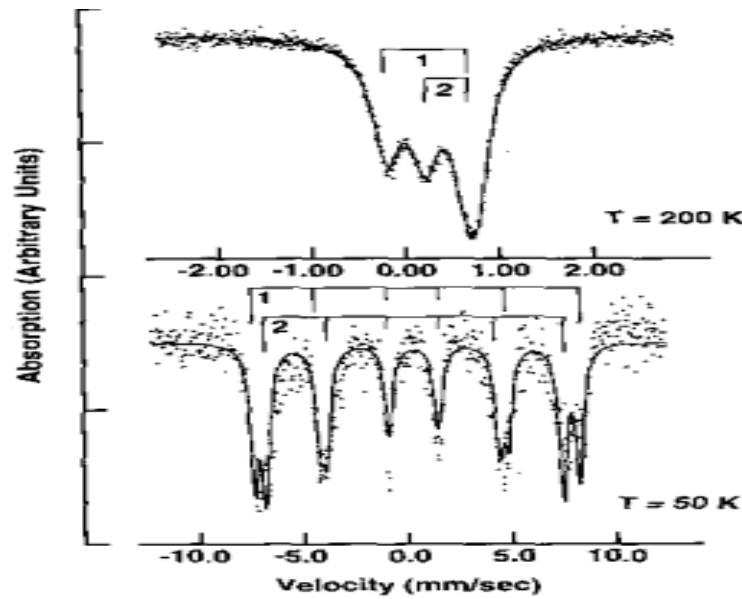


Figura 2.6: Espectros Mössbauer do $\text{Bi}_2\text{Fe}_{3.5}\text{Al}_{0.5}\text{O}_9$. A figura superior mostra o espectro (paramagnético) obtido em 200 K. Na figura inferior, está o espectro (desdobrado magneticamente) obtido em 50 K [5].

Tabela 2.1: Parâmetros hiperfinos para a solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$ [5].

x	T (K)	δ^a (mm/sec)	ΔE_Q or e^b (mm/sec)	H_{hf} (kOe)	$\Gamma/2$ (mm/sec)	Percentage of Area (%)	T_N (K)
0.0	250	0.48 ^c	0.54	—	0.15	48	245
		0.19 ^d	0.78	—	0.15	52	
	230	0.34 ^c	0.225	277	0.27	100	
		0.38 ^c	0.18	358	0.95	100	
	150	0.45 ^c	0.15	432	0.14	42	
		0.34 ^d	0.16	412	0.18	58	
	4.2	0.48 ^c	0.15	505	0.16	50	
		0.34 ^d	0.16	467	0.17	50	
0.5	200	0.46 ^c	0.56	—	0.18	49	140
		0.21 ^d	0.85	—	0.18	51	
	120	0.45 ^c	0.14	366	0.30	57	
		0.34 ^d	0.06	311	0.30	43	
	80	0.46 ^c	0.14	439	0.28	58	
		0.38 ^d	0.06	389	0.28	42	
	50	0.46 ^c	0.14	475	0.22	46	
		0.38 ^d	0.06	434	0.22	54	
1.0	200	0.48 ^c	0.60	—	0.18	47	25
		0.21 ^d	0.83	—	0.18	53	
	20	0.43 ^c	0.14	455	0.30	48	
		0.34 ^d	0.06	400	0.30	52	
2.0	200	0.47 ^c	0.64	—	0.19	50	
		0.21 ^d	0.88	—	0.17	50	

E. Kostiner *et al.* [13] prepararam monocristais de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, por tratamento térmico em 950°C por uma hora e, depois a 750°C por 9 horas. O espectro Mössbauer [Fig. 2.7] medido em temperatura ambiente foi inicialmente ajustado com quatro linhas desvinculadas, utilizando curvas Lorentzianas. Como os quatro vales do ajuste são quase iguais em intensidades, os autores substituíram ferro por cromo com o intuito de escolher a estratégia definitiva de ajuste, uma vez que o cromo prefere se situar no sítio de coordenação octaédrica. A estratégia redundou na utilização de um dubleto interno e um externo, removendo a ambigüidade no ajuste.

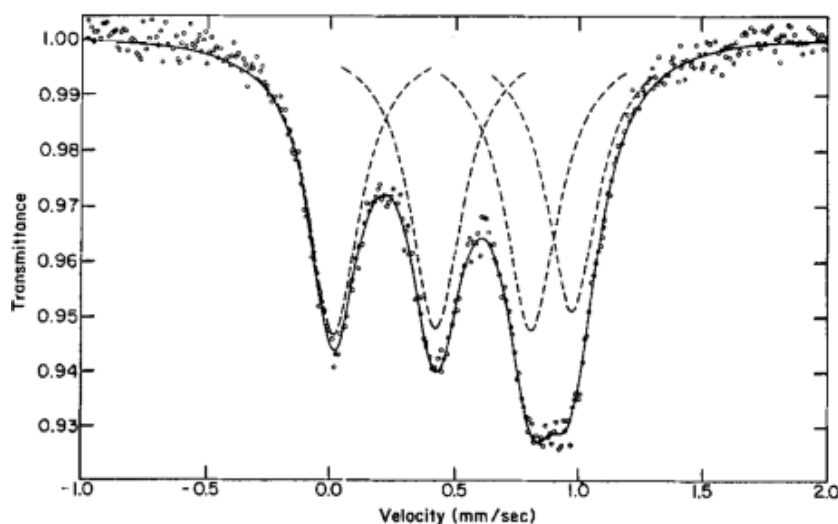


Figura 2.7: Espectro Mössbauer da $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ em temperatura ambiente [13].

Voll *et al.* [14] aplicaram o método de decomposição térmica em 850°C , em nitratos de bismuto hidratados e os correspondentes nitratos dos metais hidratados, para a síntese de cristais de $\text{Bi}_2\text{Al}_{4-x}\text{Fe}_x\text{O}_9$. A composição química dos compostos foi verificada pela mudança linear dos parâmetros de rede (Fig. 2.8), obtida a partir dos dados de difração de raios X.

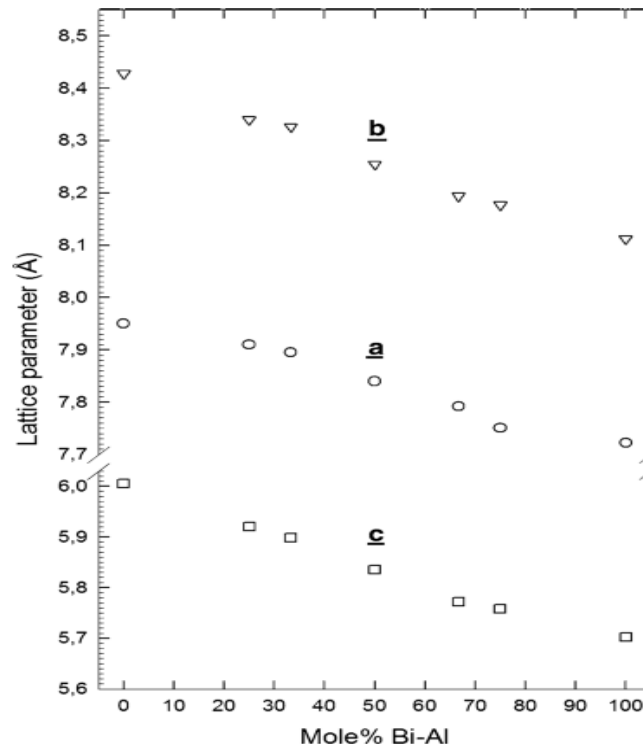


Figura 2.8: Parâmetros de rede a, b, c, em função da composição para o sistema $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [14].

Também foram feitas medidas de infravermelho para a série completa de Bi_2Al_4 - Fe_xO_9 . Os resultados revelaram três grupos de bandas distintas: (1) grupo D, (2) grupo E, F, F', G'', e (3) grupo G, H'', H', H, e I (ver Fig. 2.9). As medidas de infravermelho apresentam um deslocamento das bandas de números de onda maiores para $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ do que para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Os autores concluem que esse forte deslocamento se deve ao fato da diminuição da constante de força vibracional como uma consequência da grande distância do Fe^{3+} -O, quando comparada com a distância do Al-O. Como observa-se na Figura 2.10, o desdobramento da banda "D" ocorre em compostos intermediários de $\text{Bi}_2\text{Fe}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_9$, formando uma banda característica de tripleto. A conclusão é que, no caso do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, todos os sítios tetraédricos são ocupados por átomos de Al, resultando em um pico estreito (ver Fig. 2.9a). O mesmo acontece no caso de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (ver Fig. 2.9b). No caso da Figura 2.10b para $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ observamos 3 picos no grupo "D".

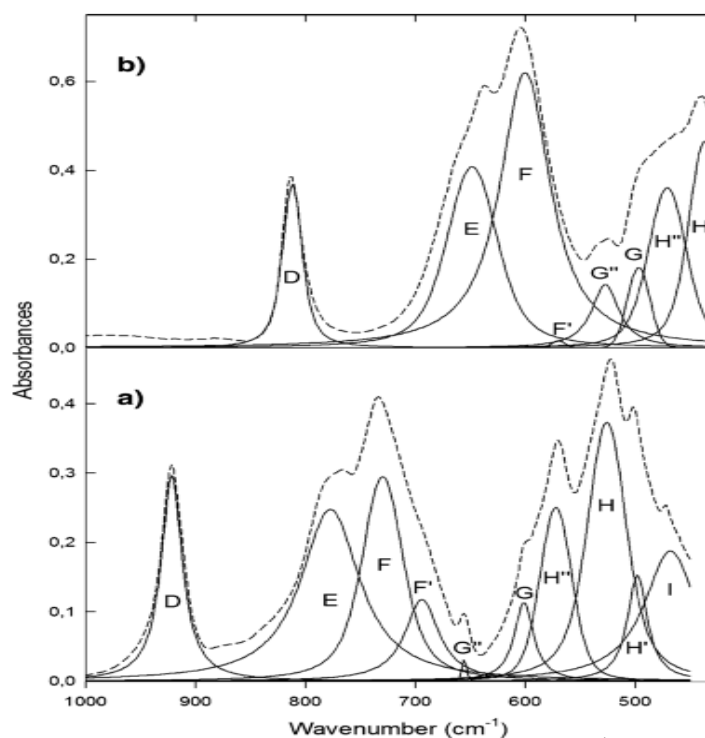


Figura 2.9: Espectros de infravermelho na faixa de $1000\text{-}430\text{ cm}^{-1}$ de $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (a) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (b). Os picos foram ajustados utilizando funções gaussianas simples. Para a posição de cada banda e a notação de cada banda, ver tabela 2.2 [14].

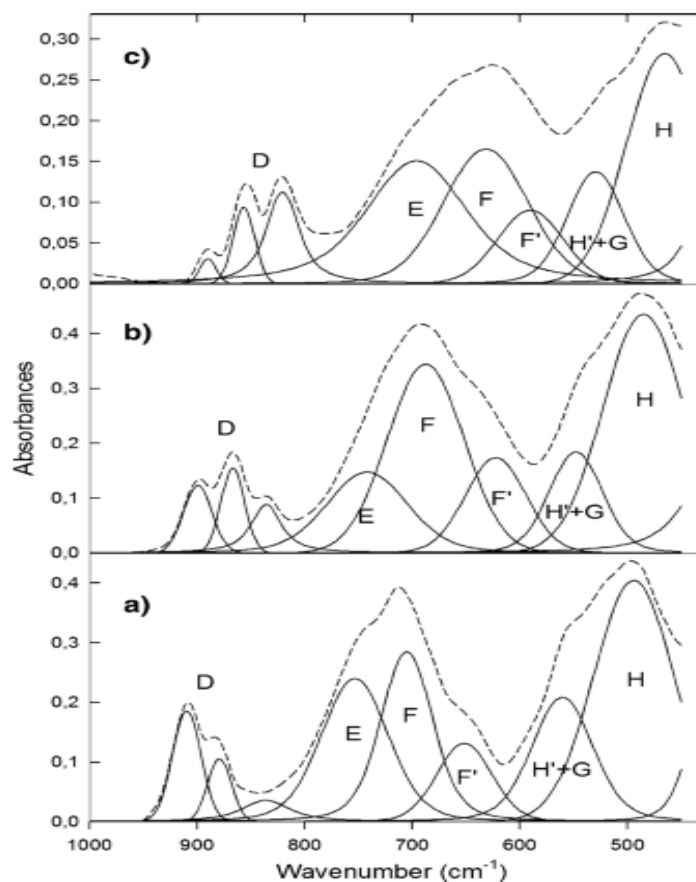


Figura 2.10: Espectros de infravermelho na faixa de $1000\text{-}430\text{ cm}^{-1}$ de $\text{Bi}_2\text{FeAl}_3\text{O}_9$ (a), $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ (b), e $\text{Bi}_2\text{Fe}_3\text{AlO}_9$ (c). Os picos foram ajustados utilizando funções gaussianas simples [14].

A banda de maior energia neste tripleto é atribuída aos modos de vibração (*stretching*) com Al em ambos os sítios do par tetraédrico (Al-O-Al); a banda com maior intensidade é atribuída aos modos de vibração onde Al e Fe entram nos sítios tetraédricos (Al-O-Fe e Fe-O-Al, respectivamente); e a banda de menor energia é atribuída ao modo de vibração com Fe em ambos os sítios tetraédricos (Fe-O-Fe).

Tabela 2.2: Posição (cm^{-1}) e designação das bandas para $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (Bi-Al) e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (B-Fe) [14].

Band notation	Band position		Band assignment
	Bi-Al	Bi-Fe	
D	922	812	M-O stretch (MO_4)
E	777	648	M-O stretch (MO_4)
F	730	600	M-O-M bend (MO_4)
F'	694	570	M-O-M bend (MO_4)
G''	656	527	O-M-O bend (MO_4)
G	601	497	O-M-O bend (MO_4)
H''	572	471	M-O stretch (MO_6)
H'	526	437	M-O stretch (MO_6)
H	498	n.o.	M-O stretch (MO_6)
I	468	n.o.	M-O-M bend (MO_6)

Amostras do tipo $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, puras ou dopadas com estrôncio, foram preparadas por S. Zha *et al.* [6], pela síntese de combustão, usando o processo de nitratos submetidos a tratamento térmico na faixa de temperaturas de 1050-1090°C. Os padrões de raios X dos compostos $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$ revelam, para todos as amostras que a fase é ortorrômbica com grupo espacial *Pbam*, isto é, a mesma que a $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (ver Fig. 2.11). Os dados de raios X obtidos pelo método de Rietveld estão mostrados da tabela 2.3. Como podemos observar, os parâmetros de rede aumentam apenas para $x = 0.1$, para, depois, tender à diminuição com o aumento x . Isto vai contra o esperado, uma vez que Bi^{3+} e Sr^{2+} tem raios iônicos de 1.17 e 1.26 Å [15], respectivamente. Os autores atribuem essa redução do parâmetro de rede ao aumento de vacâncias de oxigênio, resultante do aumento do dopante Sr^{2+} .

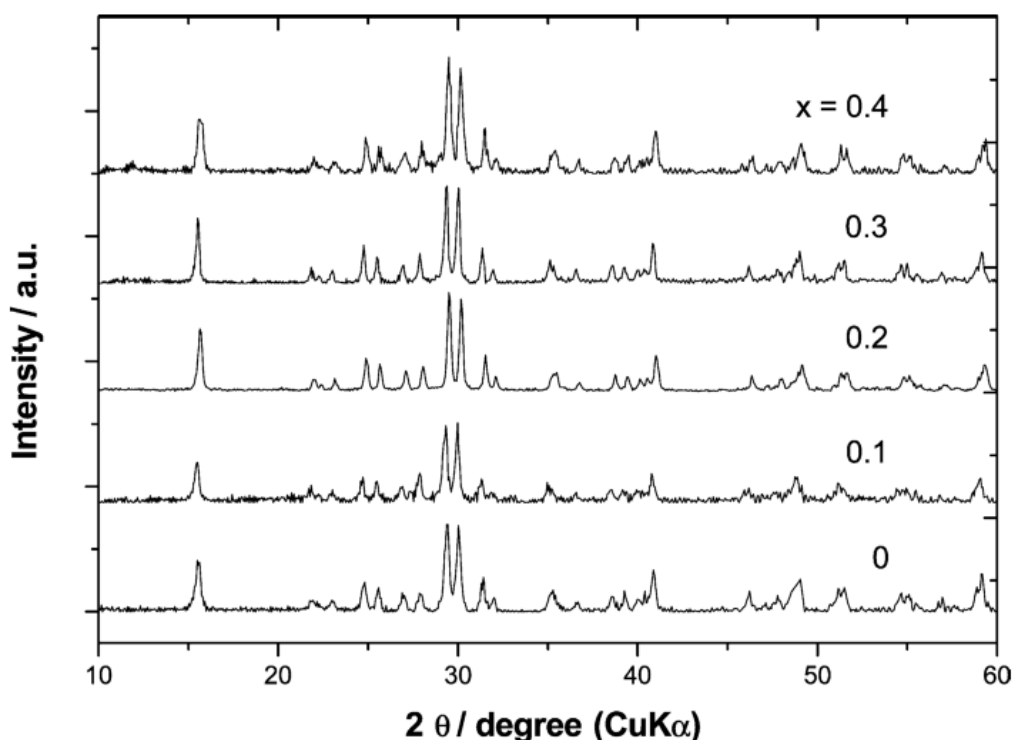


Figura 2.11: Padrões de difração de raios X para o $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$, com ($0 \leq x \leq 0.4$), em temperatura ambiente [6].

Tabela 2.3: Parâmetro de rede de $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$ obtidos dos dados de raios X [6].

Sr content (x) in $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$	Crystal structure	Observed lattice parameters, \AA ($\pm 0.002 \text{\AA}$)			Unit-cell volume, 10^{-24} cm^3
0	Orthorhombic	$a=7.720, 7.719^a$	$b=8.114, 8.109^a$	$c=5.692, 5.6919^a$	356.25, 356.275 ^a
0.1	Orthorhombic	$a=7.721$	$b=8.141$	$c=5.706$	358.67
0.2	Orthorhombic	$a=7.721$	$b=8.119$	$c=5.688$	356.56
0.3	Orthorhombic	$a=7.711$	$b=8.116$	$c=5.702$	355.49
0.4	Orthorhombic	$a=7.700$	$b=8.079$	$c=5.679$	353.31

^a Valor da literatura: JCPDS 25-1048.

Os autores também fizeram medidas de condutividade elétrica (ver Fig. 2.12) e observaram que os íons de Sr^{2+} contribuem para aumentar a condutividade elétrica do $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$. Esse aumento alcança o valor máximo para $x = 0.2$. Isto é inusitado, uma vez que o aumento de vacâncias deveria aumentar a condutividade elétrica do material à medida que a quantidade de átomos de Sr^{2+} está substituindo átomos de Bi^{3+} . É possível que limite de concentração de estrôncio que a solução sólida $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$ consegue suportar seja $x \sim 0.2$,

o que também é sugerido pela diminuição incomum do parâmetro de rede para concentrações acima desse valor (ver tabela 2.3).

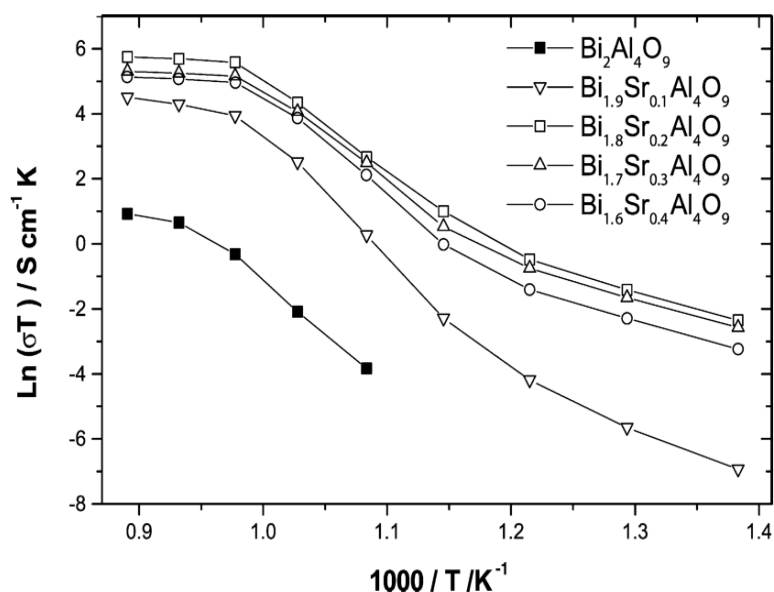


Figura 2.12: Dependência da condutividade elétrica com a temperatura para o $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_x\text{Al}_4\text{O}_{9-\delta}$ [6].

O composto $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ também foi preparado por I. Abrahams *et al.* [8], a partir das misturas em etanol dos precursores Bi_2O_3 e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, com subsequente tratamento térmico a 865°C . A amostra produzida foi caracterizada por difração de raios X e ressonância magnética nuclear (^{27}Al). As medidas de difração de raios X, com difratogramas refinados pelo método de Rietveld (ver Fig. 2.13), revelaram o $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ como fase majoritária e a presença de pequenas quantidades da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Os parâmetros de refinamento para a fase majoritária estão mostrados na tabela 2.4.

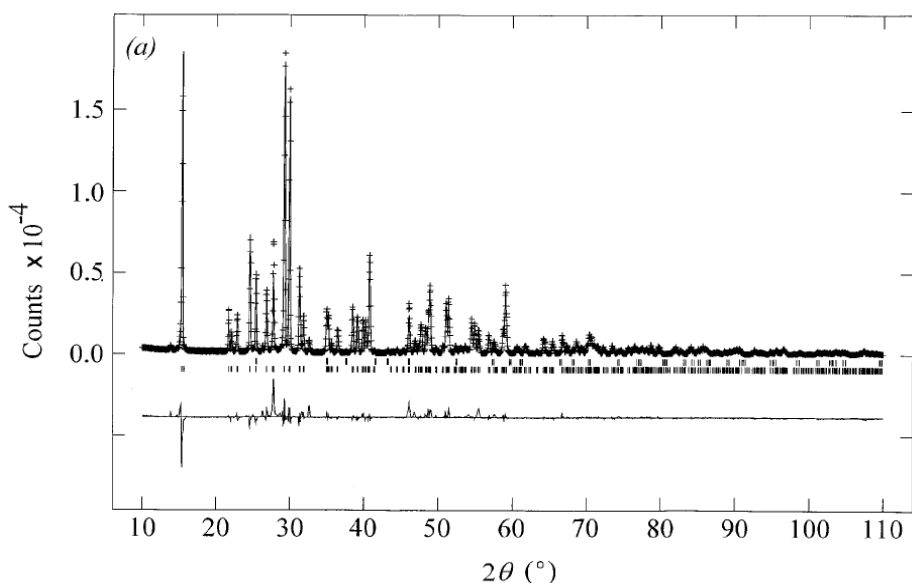


Figura 2.13: Refinamento Rietveld da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [8].

Tabela 2.4: Parâmetros de refinamento e cristalográfico do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [8].

Chemical formula	$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$
Formula weight	669.88
Crystal system	Orthorhombic
Space group	$Pbam$ (No. 55)
Unit cell dimensions	$a = 7.7134(1)$, $b = 8.1139(2)$, $c = 5.6914(1) \text{ \AA}$
Volume	$356.20(2) \text{ \AA}^3$
Z	2
Density (calculated)	6.248 g cm^{-3}
Absorption coefficient μ (CuK α X-ray)	101.19 mm^{-1}
$F(000)$	580
Sample description	Yellow powder
R factors ^a	(a) X-ray $R_p = 0.1162$, $R_{wp} = 0.1709$, $R_{ex} = 0.0452$, $R_F^2 = 0.1104$ (b) Neutron $R_p = 0.1100$, $R_{wp} = 0.1144$ $R_{ex} = 0.0324$, $R_F^2 = 0.1442$
Total No. of variables	86
No of profile points used	4999 (X-ray) 6890 (neutron)

Como podemos notar, os autores obtiveram valores de concordância, R_{wp} e R_{exp} , insatisfatórios ($R_{wp}/R_{exp} = 3.8$), lembrando que um bom ajuste implica em valores de $R_{wp}/R_{exp} \leq 2$.

O resultado da caracterização RMN no ^{27}Al para o $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ está mostrado na Figura 2.14. Os dois picos observados em, aproximadamente, 17.7 e 66.9 ppm, são correspondentes ao alumínio em coordenação octaédrica e tetraédrica, respectivamente. Um pico adicional em 12 ppm é também mencionado e atribuído aos traços de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

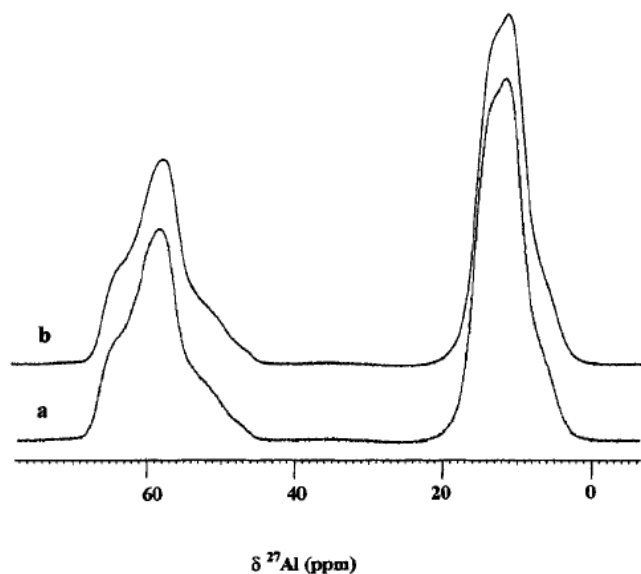


Figura 2.14: Espectros de ressonância magnética nuclear no ^{27}Al para o $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$: dados experimentais (a) e espectro simulado (b) [8].

K. J. D. MacKenzie [16] preparou por reação de estado sólido policristais de $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. O autor utilizou moagem de alta energia por 12 horas em meio úmido, i.e., com 2-propanol, e subsequentes tratamentos térmicos (i.e., em 865°C para $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$, 920°C para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, 865°C para $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$, e 760°C para $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$). As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, RMN no ^{27}Al e espectroscopia Mössbauer. As medidas de difração de raios X (Fig. 2.15) revelaram amostras monofásicas, com exceção da mulita $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (Fig. 2.15C), a qual apresentou traços dos precursores iniciais. Vale salientar que o refinamento Rietveld não foi aplicado a estas amostras.

A medida de RMN para a mulita $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ está exposto na Fig. 2.16. O espectro mostra dois picos ressonantes, em 10 e 54 ppm, referentes ao Al nos sítios octaédricos e tetraédricos, respectivamente. Os autores mencionam que a assimetria da ressonância do pico tetraédrico (54.4 ppm) está consistente com o que publicou I. Abrahams [8] e sugerem uma interação tipicamente quadrupolar, decorrente de uma distorção do sítio.

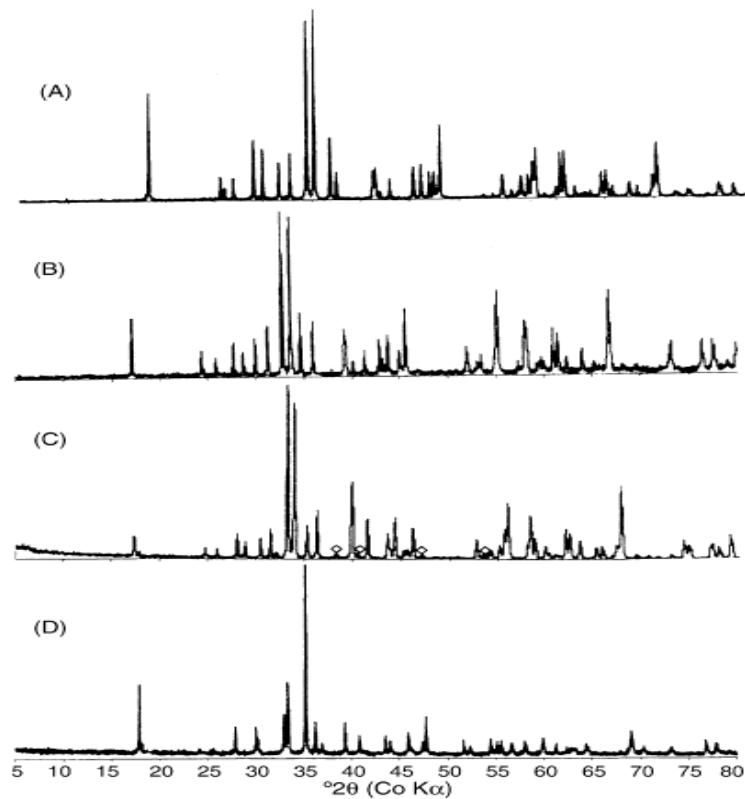


Figura 2.15: Padrões de difração de raios X para os compostos $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (A), $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (B), $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ (C) e $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$ (D) [16].

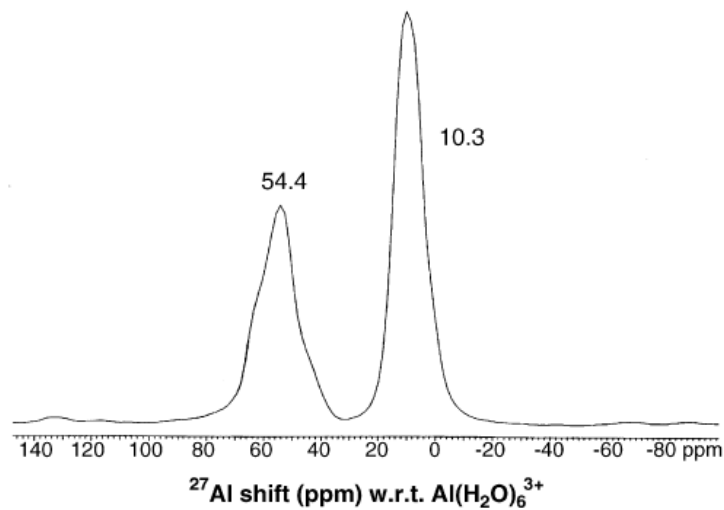


Figura 2.16: Espectro de RMN na ^{27}Al para o $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ [16].

Já o espectro Mössbauer da mulita $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Fig. 2.17) mostra dois dubletos quadrupolares, com o sítio tetraédrico apresentando ocupação de 48.7%, enquanto para o sítio octaédrico é de 51.3%. Os parâmetros Mössbauer estão consistentes com outros publicados anteriormente na literatura.

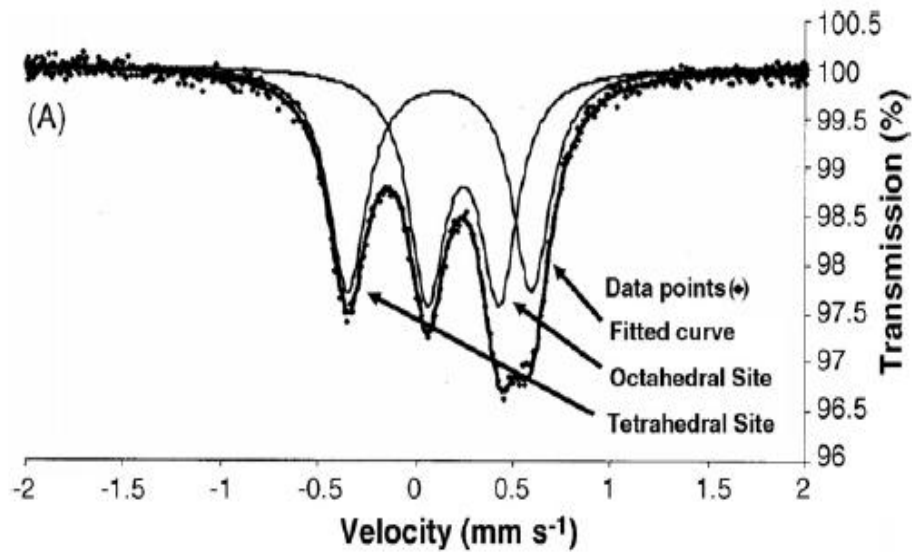


Figura 2.17: Espectro Mössbauer obtido em temperatura ambiente para o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [16].

T. -J. Park *et al.* [17] produziram monocristais de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, na forma de cubos em escala micrométrica, por métodos químicos e tratamento térmico a 820°C . A pureza e a cristalinidade da amostra foram examinadas por medidas de difração de raios X (ver Fig. 2.18). Como podemos ver, os picos na figura podem ser indexados consistentemente com uma estrutura ortorrômbica (a $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) e grupo espacial $Pbam$; os parâmetros de rede resultaram ser $a = 7.965 \text{ \AA}$, $b = 8.440 \text{ \AA}$, e $c = 5.994 \text{ \AA}$. Os autores também mencionam o fato da intensidade relativa da reflexão (220) ser maior do que indicam os dados reportados na literatura (por exemplo: segundo a própria ficha do JCPDS #25-0090), o que eles atribuem à orientação preferencial na medida de difração. Vale observar que as medidas de DRX apresentam traços da fase BiFeO_3 , o que pode ser visto pelos dois pequenos picos existentes entre as reflexões (220) e (130) da fase majoritária.

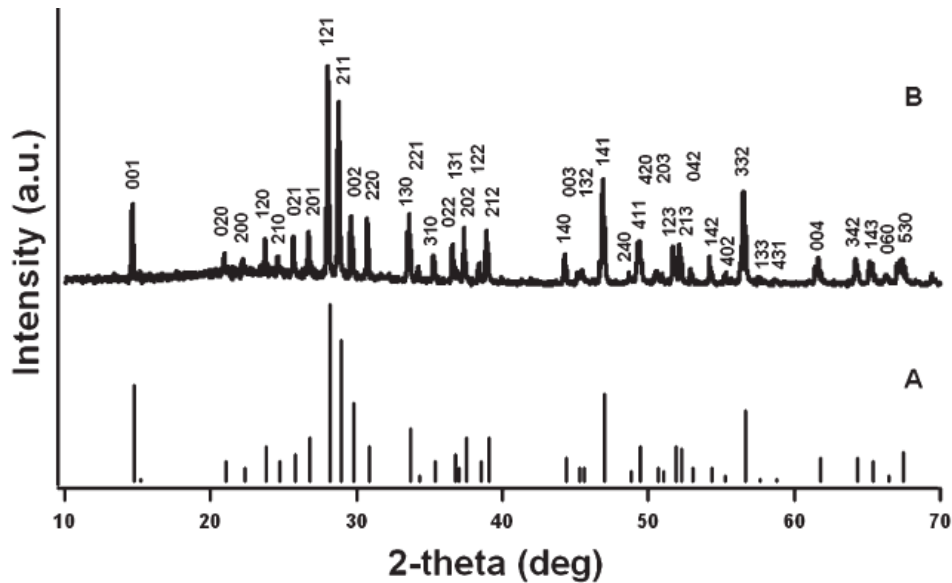


Figura 2.18: (A) Dados do JCPDS #25-0090 da estrutura do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, e (B) padrões de DRX dos cubos de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [17].

A Figura 2.19 mostra a micrografia (MEV) da amostra, revelando a morfologia dos monocristais de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$. Pode ser observado que os cristalitos têm forma de pequenos cubos. As partículas formadas variam em tamanho de 166 até 833 nm.

A Figura 2.20 mostra a susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*), como função da temperatura, para os agregados de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, em um campo aplicado de magnitude 1000 Oe. As curvas revelam histerese abaixo de 250 K – ponto este a partir do qual *ZFC* e *FC* não mais se sobrepõem – e são consistentes com ordem antiferromagnética. Saliente-se que amostras (policristalinas) preparadas por reação de estado sólido, normalmente, apresentam temperatura de Néel próxima de 265 K [4,7,12,13].

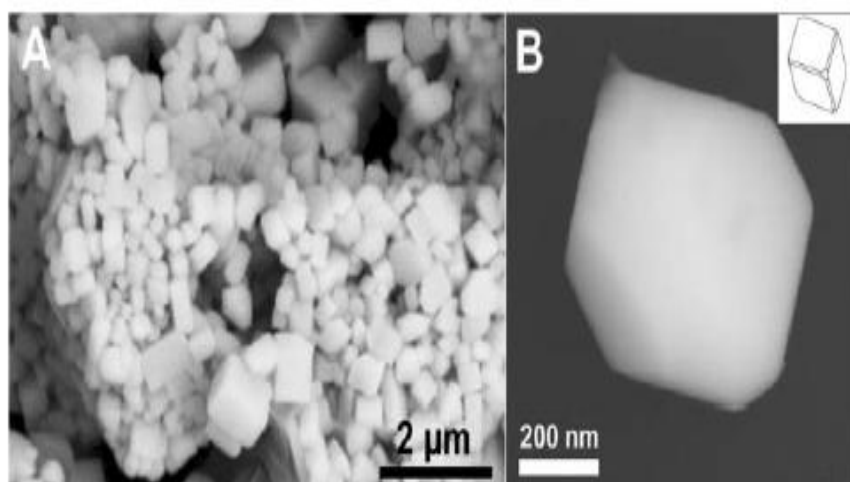


Figura 2.19: (A) agregados de cristálitos de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e (B) cubo monocristalino isolado [17].

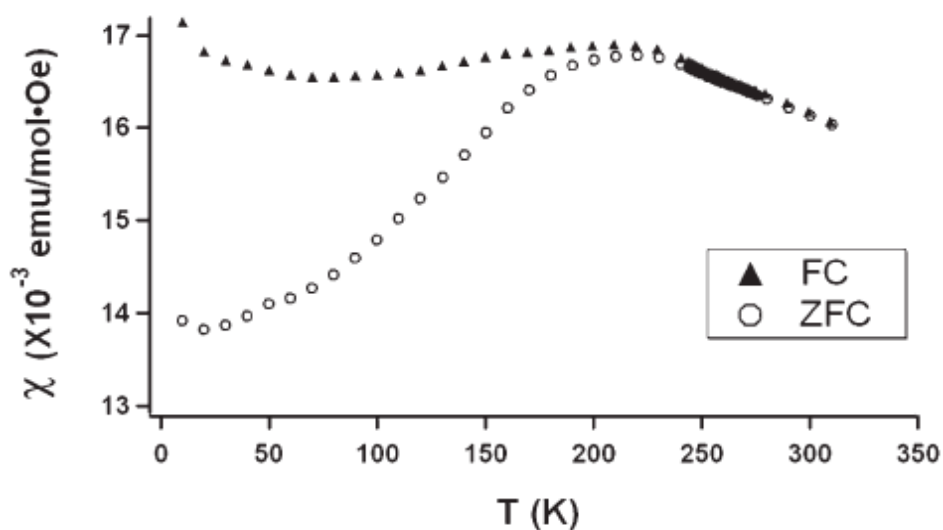


Figura 2.20: Susceptibilidade magnética dependente da temperatura para a estrutura de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, mostrando *ZFC* e *FC* [17].

Os espectros Mössbauer da amostra $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ obtidos em temperatura ambiente e em 4.2 K, estão mostrados na Figura 2.21. O espectro em temperatura ambiente (Fig. 2.21a) foi ajustado com duas componentes paramagnéticas (dubletos), em concordância com outros autores citados anteriormente. Em 4.2 K (Fig. 2.21b) o espectro é magneticamente desdobrado, em dois sextetos com áreas equivalentes.

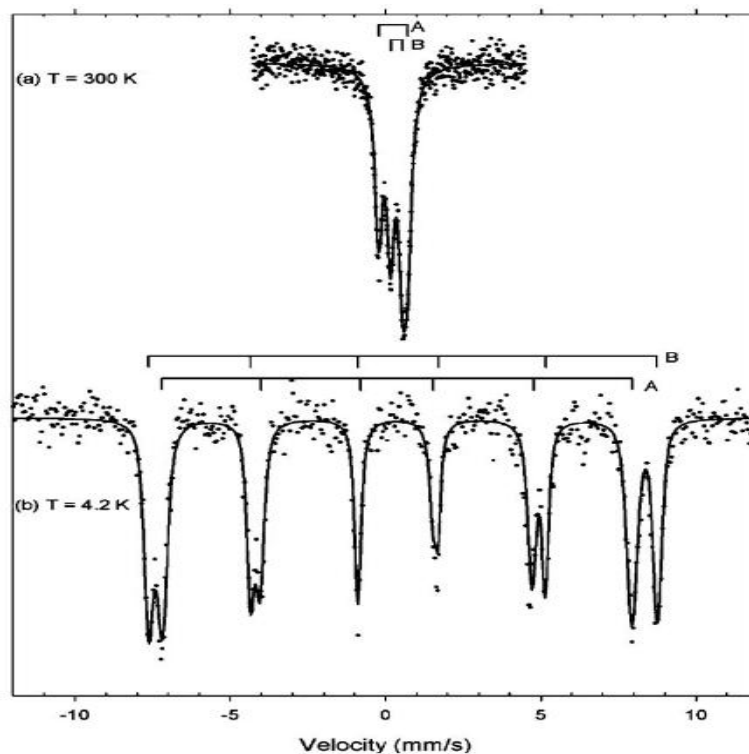


Figura 2.21: Espectro Mössbauer de cubos de $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ em 300 K (a) e 4.2 K (b) [17].

T. Debnath *et al.* [18] prepararam mulitas do tipo $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0 \leq x \leq 1.0$. As amostras foram sintetizadas pelo método de glicerina e aquecida em 120°C por 12 horas, seguido de calcinação em 800°C por 24 horas. Na Figura 2.22 são apresentados os padrões de raios X refinados para a série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Todas as amostras foram ajustadas com a estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam*. Os autores observam que o parâmetro de rede (Fig. 2.23) aumenta linearmente em função de x para todas as séries, o que se deve ao fato dos átomos de Fe^{3+} e Ga^{3+} terem raios iônicos maiores do que Al^{3+} , (ver R. D. Shannon [15]). Os dados resultantes do refinamento da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ são apresentados na tabela 2.5. Os autores, assim como I. Abrahams [8], obtiveram valores não exatamente aceitáveis, com exceção apenas, de três ajustes (i.e., para $x = 0.3, 0.9$ e 1.0). Ainda do refinamento, os autores obtiveram a ocupação do Al e do Ga nos sítios tetraédricos e octaédricos, a qual não varia aleatoriamente (ver Fig. 2.24). De fato, eles observaram que os íons de Ga^{3+} ocupam os sítios de coordenação tetraédrica mais frequentemente do que os sítios octaédricos.

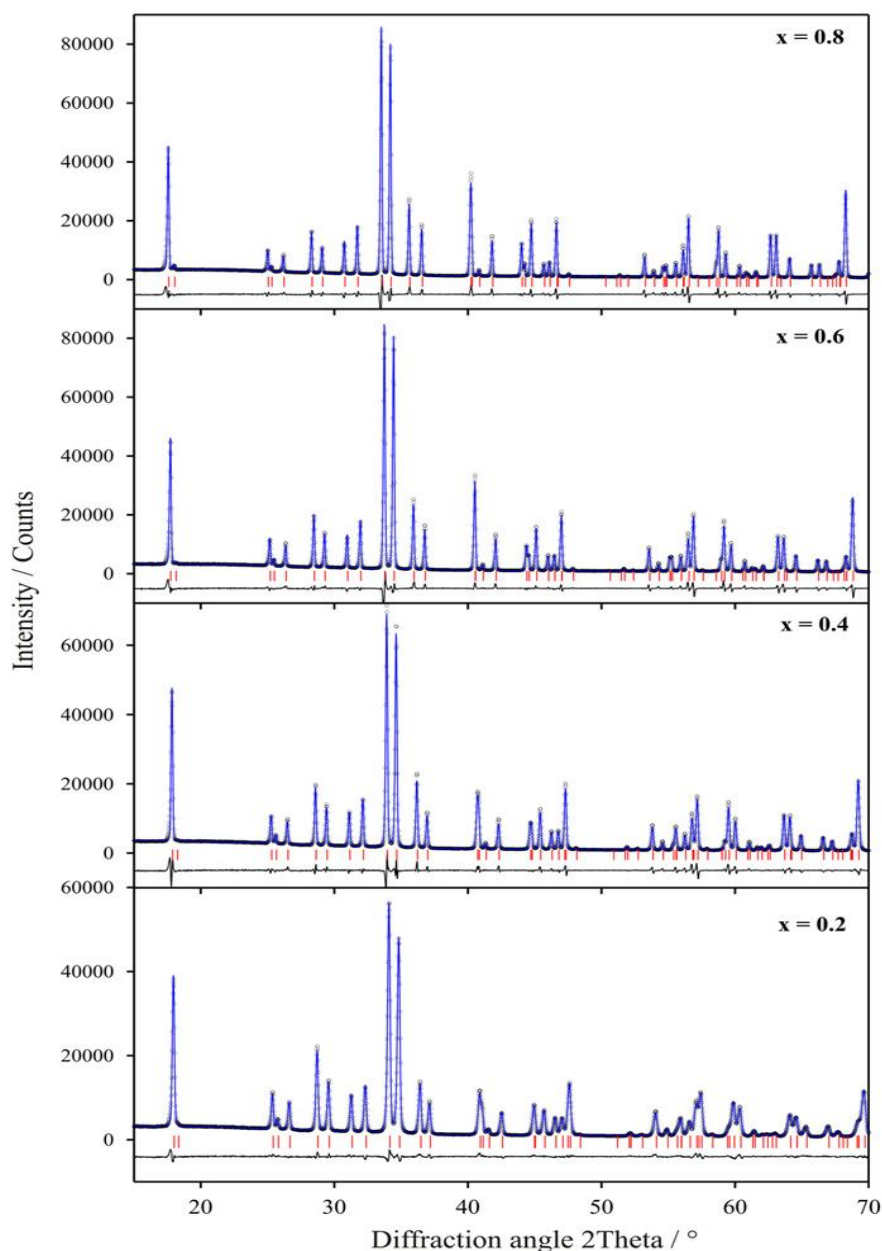


Figura 2.22: Padrões de difração de raios X refinados, para algumas amostras da série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [18].

Tabela 2.5: Parâmetros de rede e valores de concordância para a série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ refinada usando o grupo espacial $Pbam$ [18].

x	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
a (Å)	7.71901(6)	7.7312(2)	7.75080(8)	7.7711(2)	7.79697(7)	7.8161(1)	7.83752(8)	7.85677(8)	7.88345(6)	7.90077(6)	7.9231(2)
b (Å)	8.10511(7)	8.1147(1)	8.12838(9)	8.1496(2)	8.16575(7)	8.1824(1)	8.20096(8)	8.21916(8)	8.24579(6)	8.26585(6)	8.2893(2)
c (Å)	5.68867(5)	5.70038(8)	5.71466(7)	5.7341(2)	5.75442(5)	5.77355(8)	5.79475(6)	5.81596(6)	5.84335(4)	5.86449(4)	5.88880(7)
V (Å ³)	355.902(5)	357.634(9)	360.032(7)	363.15(2)	366.33(7)	369.243(9)	372.439(7)	375.572(6)	379.816(5)	382.990(5)	386.765(8)
R_p	5.47	2.85	3.23	5.06	4.86	5.55	5.70	6.12	5.38	4.12	3.78
R_{wp}	7.13	3.71	4.23	6.81	6.68	7.66	8.11	8.81	7.45	5.51	5.24
R_{exp}	3.43	1.90	2.01	4.91	2.00	2.70	1.99	2.04	1.99	2.99	3.00
S	2.08	1.95	2.10	1.39	3.34	2.84	4.08	4.32	3.75	1.84	1.75
$D-W$	0.57	0.54	0.45	1.05	0.31	0.34	0.21	0.21	0.25	0.62	0.68

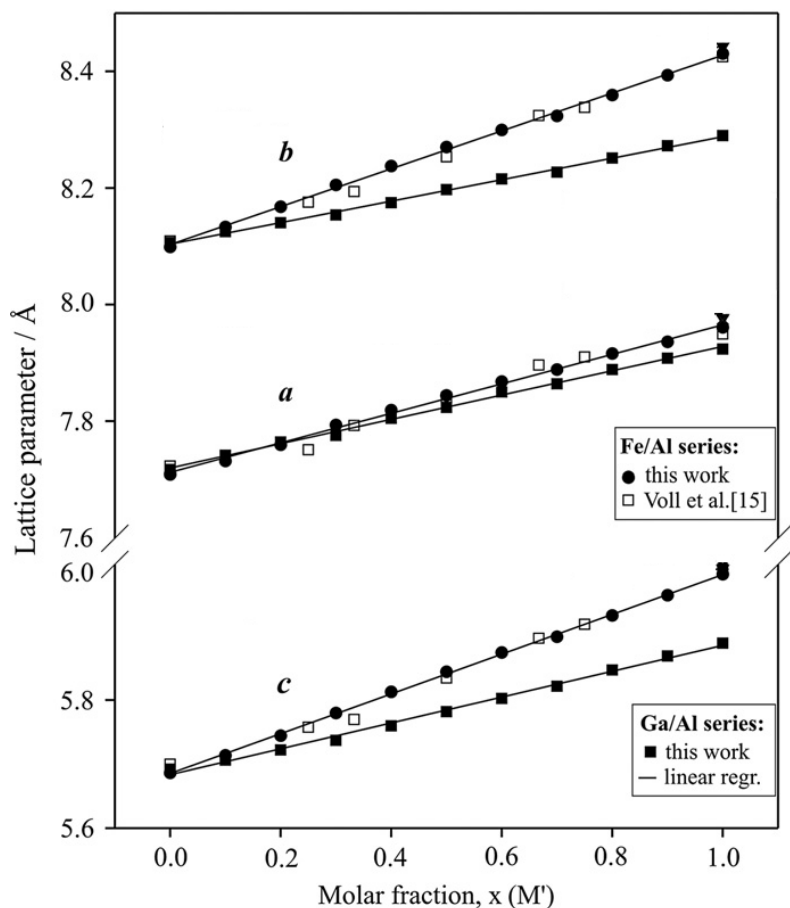


Figura 2.23: Parâmetros de rede para as séries de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, em função da fração molar, comparados com outros dados da literatura [18].

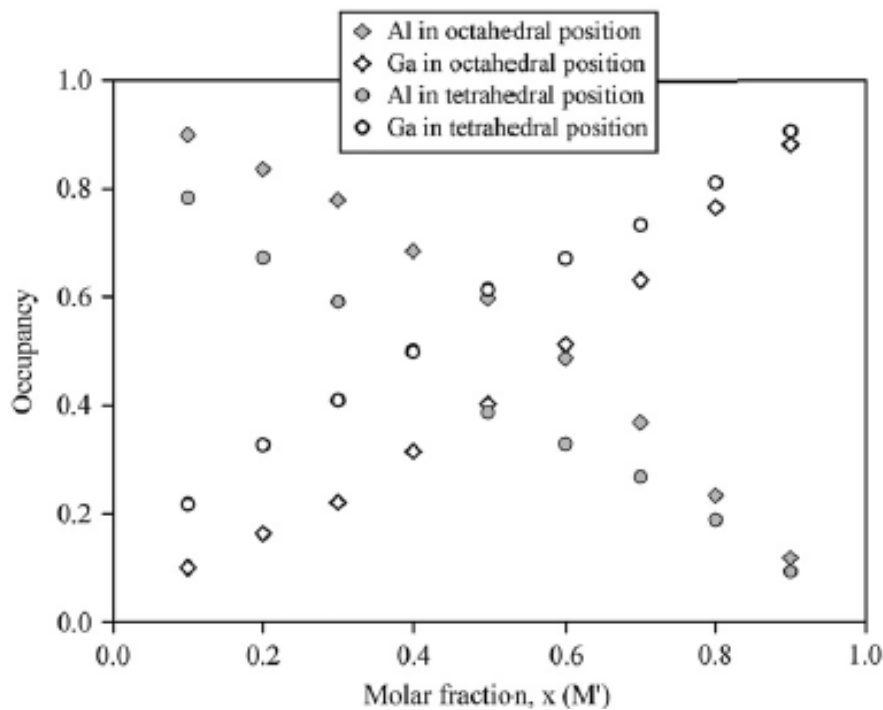


Figura 2.24: Ocupação tetraédrica e octaédrica de M ($M = \text{Ga}, \text{Al}$) na série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, obtida do refinamento Rietveld [18].

Os espectros de infravermelho (IR) das séries $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ estão mostrados nas Figuras 2.25 e 2.26 e foram interpretados por D. Voll *et al.* [14]. As amostras da série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ apresentam desdobramento dos picos do grupo A (corresponde as bandas de energia de 770 até 950 nm) a medida que x aumenta. Para as concentrações maiores de Fe, observamos um tripleto. D. Voll *et al.* [14] atribuíram esse desdobramento (ou tripleto) ao seguinte fato: a maior energia é devida aos modos de vibração com Al em ambos os sítios do par tetraédricos (Al-O-Al); a banda intermediária aos modos de vibração onde Al e Fe entram nos sítios tetraédricos (Al-O-Fe e Fe-O-Al, respectivamente) e a banda de menor energia ao modo de vibração com Fe em ambos os sítios tetraédricos (Fe-O-Fe). De fato, isto é o que acontece com a série de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ (ver Figura 2.26). No entanto, o mesmo não acontece para a série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ (Fig. 2.25). De $x = 0$ até $x = 0.2$, só é possível observar um pico simples, sem nenhum desdobramento. Nesse caso, essa banda seria devida aos modos de vibração do Al em ambos os sítios; ou seja, Al em ambos os sítios tetraédricos (Al-O-Al) e a adição de Ga em até 20 % não originou nenhum modo de vibração adicional, o que está em desacordo com o que D. Voll *et al.* [14] concluíram. Apenas a partir de $x = 0.3$ é que um novo modo de vibração começa a aparecer, o que pode ser atribuído aos modos de vibração do Ga no par de sítios tetraédricos (Ga-O-Ga). Evidentemente, que para $x = 1.0$, apenas um modo de vibração referente ao Ga é observado. Juntando o fato dos parâmetros de concordância do refinamento Rietveld (R_{wp} e R_{exp}) estarem fora do aceitável para um refinamento e o fato de que as medidas de IR da série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ apresentarem dois modos de vibração (a partir apenas de $x = 0.3$) ao invés de três (o terceiro modo de vibração se deve ao Ga e Al, que entram nos sítios tetraédricos (Ga-O-Al e Al-O-Ga)), as amostras preparadas pelo autor pelo método de glicerina provavelmente não são monofásicas e devem apresentar superposição de fases com a mesma estrutura do tipo mulita, o que dificulta a identificação nos difratogramas de raios X.

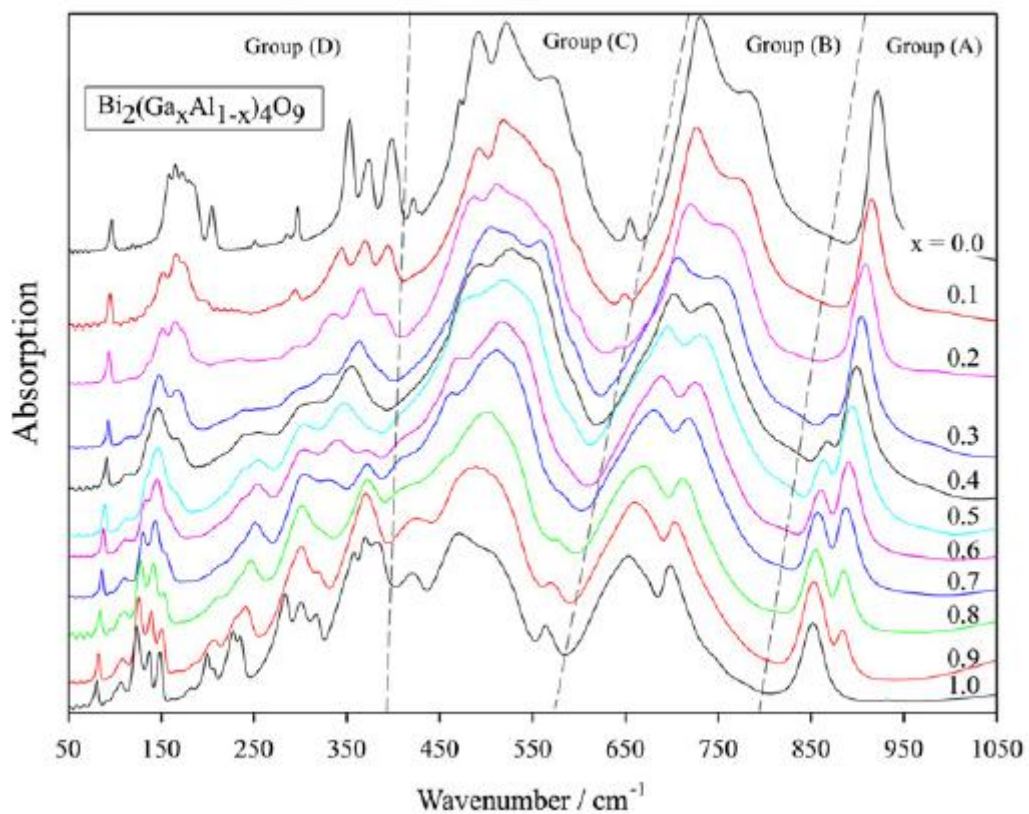


Figura 2.25: Espectro de absorção de infravermelho da série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [18].

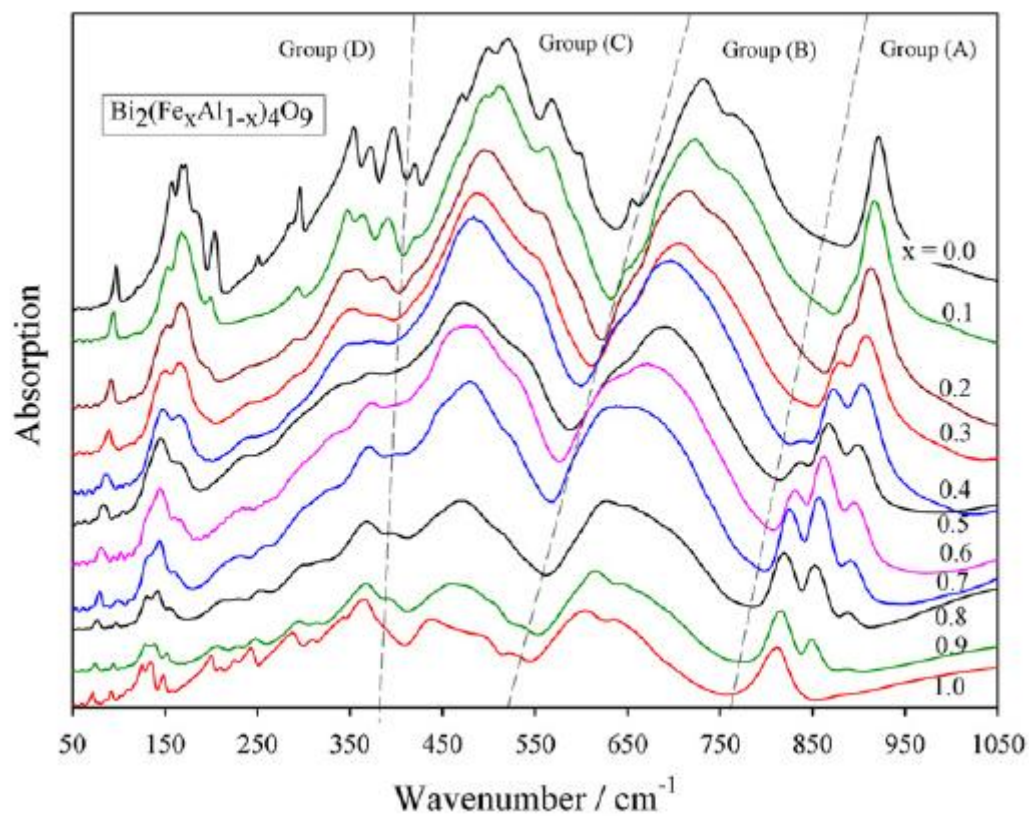


Figura 2.26: Espectro de absorção de infravermelho da série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ [18].

Referências

- [1] J. F. Shackelford, R. H. Doremus, *Ceramic and Glass Materials Structure, Properties and Processing* 2008, Chap. 2, 27.
- [2] R. X. Fischer, H. Schneider, in: *Mullite* (Eds.: H. Schneider, S. Komarneni), Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2005**, p. 1.
- [3] J. Schreuer, M. Burianek, M. Muhlberg, B. Winkler, D. J. Wilson, H. Schneider, *J. Phys.: Condens. Matter* **2006**, *18*, 10977.
- [4] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, W. M. Davis, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1992**, *99*, 120.
- [5] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1995**, *114*, 199.
- [6] S. Zha Cheng, Y. Liu, X. Liu, G. Meng, *Solid State Ionics* **2003**, *156*, 197.
- [7] I. Bloom, M.C. Hash, J.P. Zebrowski, K.M. Myles, M. Krumpelt, *Solid State Ionics* **1992**, *53-56*, 739.
- [8] I. Abrahams, A.J. Bush, G.E. Hawkes, T. Nunes, *J. Solid State Chem.* **1999**, *147*, 631.
- [9] J.B. Goodenough, *Ann. Rev. Mater. Res.* **2003**, *33*, 91.
- [10] G. Blasse, O.B. Ho, *J. Lumin.* **1980**, *21*, 165.
- [11] V.V. Volkov, A.V. Egorysheva, *Opt. Mater.* **1996**, *5*, 273.
- [12] A. R. West, *Solid State Chemistry and Its Applications*, Wiley, New York, **1984**.
- [13] E. Kostiner, G. L. Shoemaker, *Journal of Solid State Chemistry* **1971**, *3*, 186.
- [14] D. Voll, A. Beran, H. Schneider, *Phys. Chem. Minerals* **2006**, *33*, 628.
- [15] R. D. Shannon, *Acta Cryst.* **1976**, *A32*, 751.
- [16] K. J. D. MacKenzie, T. Dougherty, J. Barrel, *Journal of the European Ceramic Society* **2008**, *28*, 499.

[17] T. -J. Park, G. C. Papaefthymiou, A. R. Moodenbaugh, Y. Mao e S. S. Wong, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 2099.

[18] T. Debnath, C. H. Rüscher, P. Fielitz, S. Ohmann, G. Borchardt, *Journal of Solid State Chemistry* **2010**, 183, 2582.

3. Descrição Experimental

Neste capítulo são apresentados os materiais, equipamentos, procedimentos e técnicas experimentais utilizados na preparação e caracterização dos dois sistemas de mulita: $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

3.1. Preparação das Amostras

As soluções sólidas dos policristalinos de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ no intervalo de concentrações de $0 \leq x \leq 1.0$ foram preparadas a partir das misturas dos seguintes precursores em pó: Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999 %), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.998 %), e $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Aldrich, 99.998 %) e Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99 %). Em ambos os casos, foi utilizado o mesmo método de síntese, combinando moagem de alta energia- utilizando um moinho de bolas planetário de alta energia (Pulverisette 6, Fritsch, ver Fig. 3.1) -e tratamento térmico posterior. Para os dois sistemas, os precursores foram pesados em quantidades estequiométricas e misturados em um almofariz de ágata; em seguida, foram submetidos à moagem dentro de um vaso (250 cm^3 em volume) com 22 esferas (10 mm em diâmetro), ambos feitos de carbeto de tungstênio (WC). Os pós foram moídos durante 3 horas, a 600 rpm, com intervalo para resfriamento de 30 minutos a cada 30 minutos de moagem, e utilizando uma razão massa das esferas: massa do pó de 22:1. Depois deste procedimento, as amostras como-moídas foram tratadas termicamente em 800°C , em ar por 24 horas, para serem, finalmente, resfriadas naturalmente até a temperatura ambiente (T.A.).

Na tabela 3.1 estão listados todas as amostras sintetizadas pelo método de preparação descrito anteriormente.



Figura 3.1: Moinho planetário Pulverisette 6 usado neste trabalho.

Tabela 3.1: Amostras preparadas por reação de estado sólido.

$\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$
	$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$

3.2. Técnicas de Caracterização

Na caracterização das amostras preparadas foram aplicadas as seguintes técnicas: a difração de raios X (DRX), a espectroscopia por energia dispersiva (EDXs), a espectroscopia Mössbauer (EM), magnetometria (SQUID), ressonância magnética nuclear (RMN) e a espectroscopia de infravermelho (IR).

3.2.1. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDXS)

Objetivando detectar algum tipo de contaminação originada do vaso ou das esferas utilizadas na moagem e aferir as porcentagens estequiométricas da solução sólida, medidas de espectroscopia de energia dispersiva de raios X para análise química das soluções sólidas foram realizadas no Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig*, em um equipamento da Oxford (Figura 3.2) INCA TEM 200.



Figura 3.2: Espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDXs) do Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig*.

3.2.2. Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados com um difratômetro PW 1820 (Philips, Netherlands) (ver Figura 3.3), também pertencente ao Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig*, operando na configuração de Bragg-Brentano (método do pó) e usando radiação Cu-K α ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). As varreduras angulares para a difração de raios X foram tomadas de 10° até 80° (2θ), usando um passo de 0.02 (2θ) e um tempo de acúmulo de contagem de 5 segundos por passo. Os refinamentos Rietveld dos dados de DRX foram realizados utilizando o programa de análise FullProf [1]. O banco de dados do JCPDS PDF [2] foi utilizado para identificação de fases, usando o programa STOE. A estrutura das amostras $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi visualizada usando o programa Diamond [3].

Propriedades cristalográficas e microestruturais foram obtidas a partir destas análises. A qualidade do refinamento da estrutura, foi avaliada pelos fatores R_p , R_{EXP} e R_{WP} [4,5,6,7], os quais são os indicadores mais significativos da concordância entre o modelo de estrutura cristalina (Intensidade calculada) e a estrutura real (intensidade observada).



Figura 3.3: Difratorômetro de raios X utilizado neste trabalho.

3.2.3. Espectroscopia Mössbauer

As medidas de espectroscopia Mössbauer, tendo o ^{57}Fe como sonda nuclear, foram realizadas em temperatura ambiente, na geometria de transmissão, usando um espectrômetro controlado por um microcomputador, e operando em velocidade de varredura senoidal. O equipamento está instalado no laboratório de Mössbauer do Grupo de Química do Estado Sólido da *Technische Universität, Braunschweig* (ver Fig. 3.4). Uma fonte de raios- γ do ^{57}Co (Rh) com energia de 14.4 keV foi utilizada. O programa de análise espectral Recoil [8] foi empregado para avaliação quantitativa dos espectros Mössbauer, cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados. Neste trabalho, o deslocamento isomérico (IS) é dado relativo ao α -Fe, em temperatura ambiente.

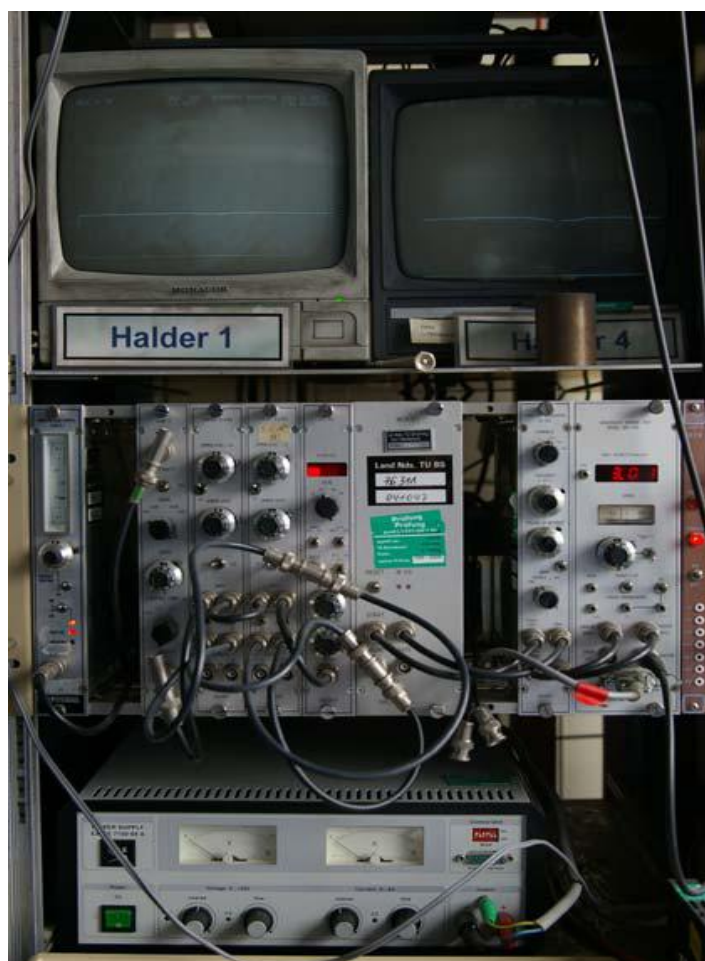


Figura 3.4: Espectrômetro Mössbauer do Grupo de Química do Estado Sólido (Instituto de Física e Química Teórica, *Technische Universität, Braunschweig*).

3.2.4. Magnetometria (SQUID)

Medidas magnéticas foram realizadas utilizando um dispositivo de interferência quântica supercondutora (magnetômetro SQUID) (Quantum Design MPMS-5S) (Figura 3.5), que permite medir momentos magnéticos extremamente pequenos. Este magnetômetro requer refrigeração com hélio líquido (4.2 K) ou nitrogênio líquido (77 K) para operar em baixas temperaturas. As amostras foram dispostas em um pequeno recipiente feito de cloreto de polivinila, cujo momento diamagnético foi subtraído dos valores medidos da magnetização. Os ciclos de histerese magnética foram tomadas em 5 K, em um campo magnético externo variando de 0 até ± 5 T.

A susceptibilidade magnética em função da temperatura foi medida até a faixa de temperaturas do hélio líquido, com um campo magnético aplicado de 0.1 T. As temperaturas de Néel foram determinadas usando uma balança de Faraday equipada com um magneto permanente (0.004 T). As medidas de SQUID foram conduzidas no Instituto de Física da Matéria Condensada da *Technische Universität Braunschweig*, em cooperação com o Dr. D. Menzel e o professor Dr. F. J. Litterst.



Figura 3.5: Magnetômetro SQUID usado neste trabalho do Instituto de Física da Matéria Condensada da *Technische Universität Braunschweig*.

3.2.5. Ressonância magnética nuclear (RMN)

Espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) no ^{27}Al foram tomados em temperatura ambiente, utilizando um espectrômetro Bruker MSL 400 RMN, equipado com um criomagneto Oxford de campo magnético nominal de 9.4 T (ver Figura 3.6). A frequência ressonante do RMN ^{27}Al foi de 104.229 MHz. As amostras foram giradas em um rotor de 4 mm, feito de nitreto de boro, a uma frequência de 10 kHz. A sequência de pulsos individuais com duração de pulso de 1 μs foi utilizada para a gravação. 512 varreduras foram adquiridas, com um atraso de ciclo de 2 segundos. Os espectros foram referenciados a uma solução aquosa de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. A fração de íons de alumínio localizadas nos sítios octaédricos, $\lambda(\text{Al}_{[O]}) = \text{N}(\text{Al}_{[O]}) / (\text{N}(\text{Al}_{[T]}) + \text{N}(\text{Al}_{[O]}))$, nos cristais mistos $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi calculado do espectro de acordo a:

$$\lambda(\text{Al}_{[O]}) = \text{A}(\text{Al}_{[O]}) / (\text{A}(\text{Al}_{[T]}) + \text{A}(\text{Al}_{[O]})),$$

onde $\text{A}(\text{Al}_{[T]})$ e $\text{A}(\text{Al}_{[O]})$ são áreas espectrais do RMN do ^{27}Al , devido aos íons de alumínio coordenados no sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente, e $\text{N}(\text{Al}_{[T]})$ e $\text{N}(\text{Al}_{[O]})$ denotam o número de cátions correspondentes à fórmula unitária do $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. As medidas foram realizadas no Instituto de Físico Química e eletroquímica da Leibniz Hannover Universität, em colaboração com o Professor Dr. Paul Heitjans.



Figura 3.6: Espectrômetro de ressonância magnética nuclear (RMN) do Instituto de Físico Química e Eletroquímica da Leibniz Hannover Universität

3.2.6. Espectroscopia de infravermelho (FTIR)

As medidas de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrômetro Equinox 55 da Brucker (Figura 3.7), em atmosfera livre. Para estas medidas (realizadas na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), 1.0 mg de amostra foram misturadas mecanicamente com 199.0 mg de brometo de potássio (KBr) e a amostra prensada com 5 Ton/cm^2 em pastilhas de 13.0 mm de diâmetro. Um espectro de de KBr puro (200.0 mg), preparado da mesma maneira, foi usado como referência. Essas medidas também foram obtidas no Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig*.

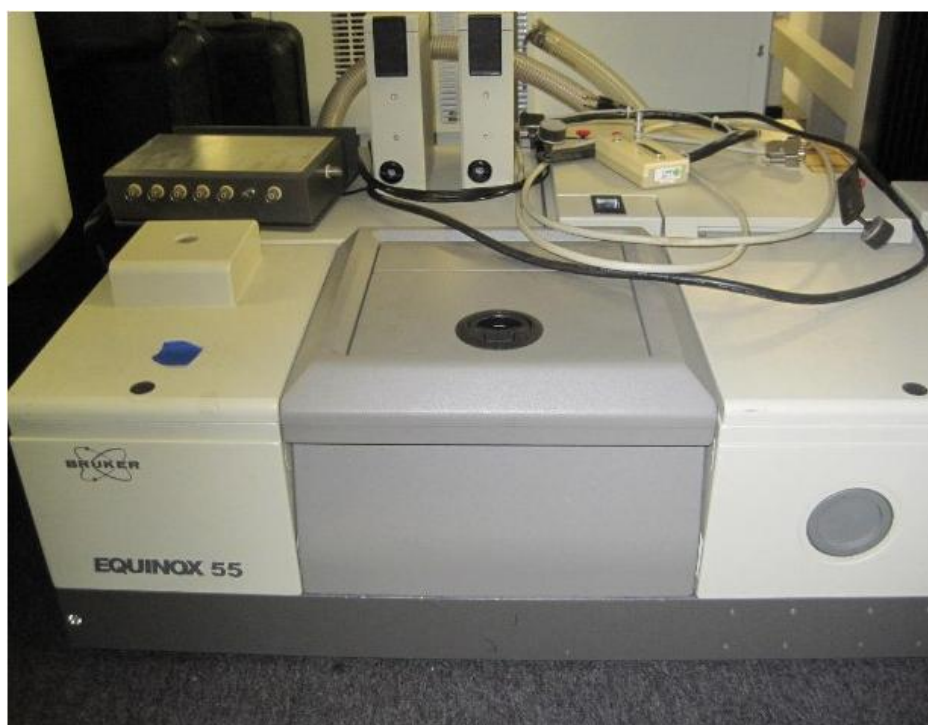


Figura 3.7: Espectrômetro infravermelho (FTIR) utilizado neste trabalho do Instituto de Física e Química Teórica da *Technische Universität Braunschweig*.

Referências

- [1] J. Rodriguez-Carvajal, *Fullprof*, version 2.4.2, ILL Grenoble, Grenoble, France, **1993**.
- [2] Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) Powder Diffraction File (PDF), PDF-2, Sets 1-47, *International Centre for Diffraction Data*, USA, **2004**.
- [3] Diamond – *Crystal and Molecular Structure Visualization Software*; Crystal Impact GbR: Bonn, Germany.
- [4] R. A. Young, *The Rietveld Method*. Oxford University Press, Oxford, **1993**.
- [5] H. M. Rietveld, *Profile refinement method for nuclear and magnetic structures*. *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [6] G. Malmros, J. O. Thomas, *Least-squares structure refinement based on profile analysis of powder film intensity data measured on an automatic microdensitomer*. *J. Appl. Crystallogr.* **1977**, 10, 7.
- [7] R. A. Young, D. B. Wiles, *Profile shape functions in Rietveld refinements*. *J. Appl. Cryst.* **1982**, 15, 430.
- [8] K. Lagarec, D. G. Rancourt, *Recoil - Mössbauer Spectral Analysis Software for Windows*, version 1.02; Department of Physics, University of Ottawa: Ottawa, **1998**.

4. Resultados e Discussões

Neste capítulo, descreveremos os resultados e desenvolveremos discussões sobre duas diferentes soluções sólidas do tipo mulita investigados: A primeira, $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, será discutida na seção 4.1, e a segunda, $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, será discutida na seção 4.2.

4.1. A Mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$

Padrões de raios X da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e um refinamento Rietveld representativo estão mostrados nas Figuras 4.1.1 e 4.1.2, respectivamente. Todos os picos de difração correspondem à fase do tipo mulita, ortorrômbica com grupo espacial *Pbam* (JCPDS: 20-836), não havendo nenhuma evidência de fases secundárias. Em particular, nenhum traço da fase perovskita BiFeO_3 foi observado. Portanto, a combinação de mecano-síntese e tratamento térmico no processo de preparação resulta em uma solução sólida pura de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, para $0 \leq x \leq 1.0$. Deve ser notado que rotas convencionais (i.e., só térmicas) de preparação para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ requerem um tratamento térmico prolongado (ver, por exemplo, a referência 1) e/ou temperaturas consideravelmente mais altas (conforme a referência 2). Na Figura 4.1.2, a curva sólida (em preto) representa o ajuste resultante do refinamento. Os círculos cheios (em vermelho) são os dados experimentais e, na parte inferior, a diferença entre intensidades calculadas e observadas é mostrada (em azul). Informações sobre o refinamento Rietveld da Figura 4.1.2, como dados cristalográficos e valores de resíduos (*R*) estão listados na tabela 4.1.1.

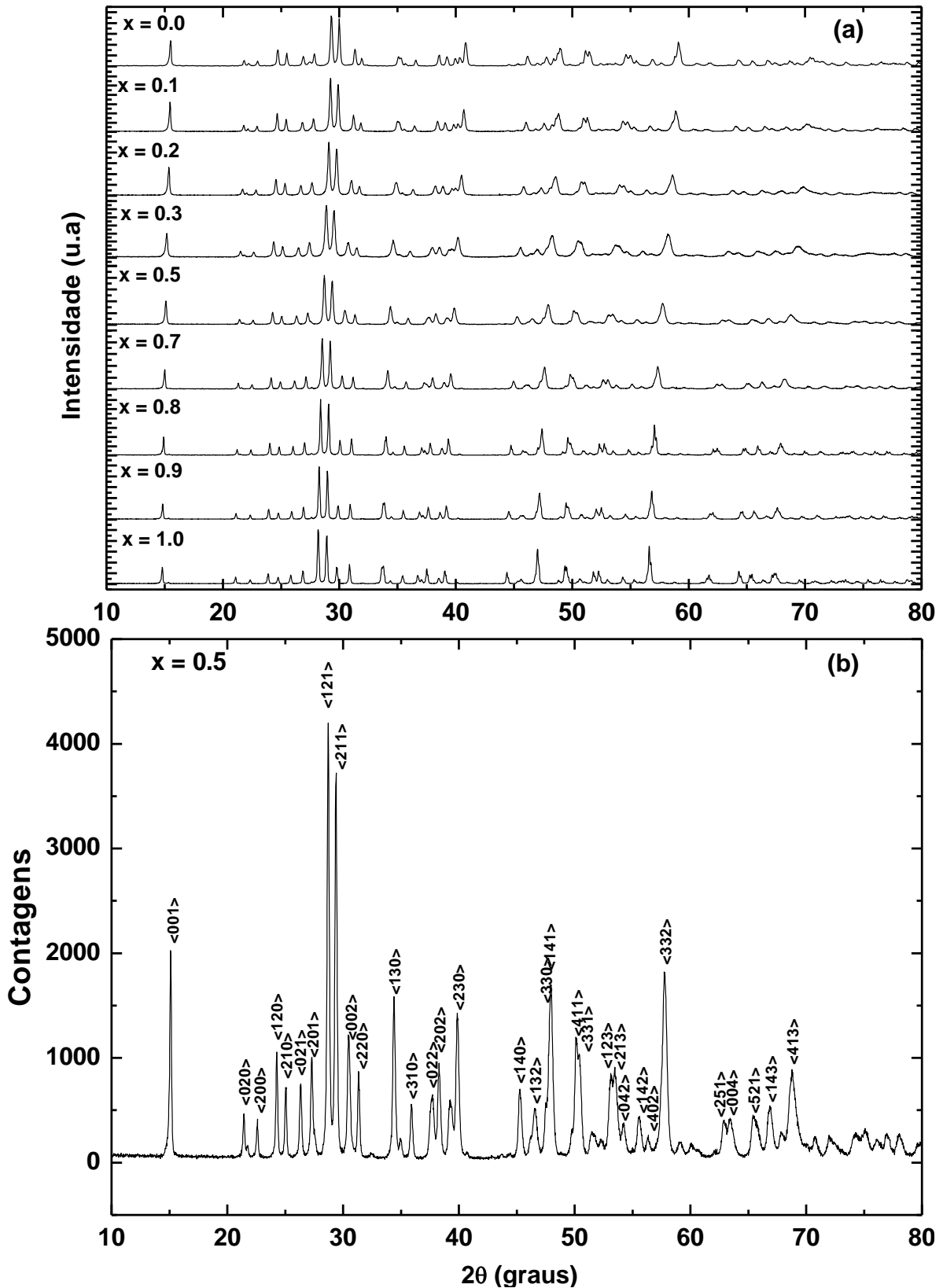


Figura 4.1.1: Padrões de DRX da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ (a) e difratograma para $x = 0.5$, com os respectivos índice de Miller (b).

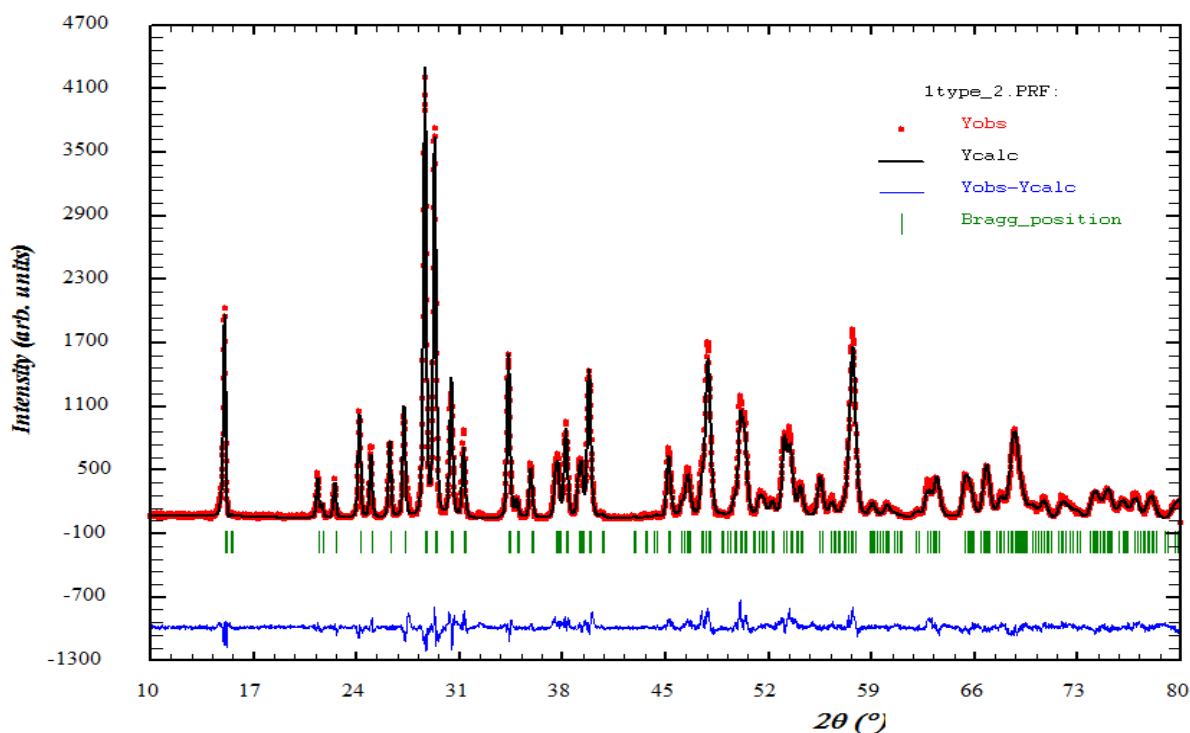


Figura 4.1.2: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ ($x = 0.5$).

Tabela 4.1.1: Parâmetros cristalográficos do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$

Parâmetros	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2[\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}]_2\text{O}_9$			
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_2[\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5}]_2\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å^3	382.01(4)			
a, Å	7.8658(5)			
b, Å	8.2877(5)			
c, Å	5.8599(4)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1736(2)	0.1685(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2646(1)	0.248
Fe ₂ – 4h	0.3582(7)	0.3434(1)	0.5000(0)	0.252
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2646(1)	0.248
Al ₂ – 4h	0.3582(7)	0.3434(1)	0.5000(0)	0.252
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3771(1)	0.2174(1)	0.2489(2)	1.000
O ₃ – 4g	0.1475(2)	0.4024(3)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1591(2)	0.4324(2)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	8.83			
R _{wp} , %	11.7			
R _{exp} , %	6.32			
χ^2	3.44			

A análise Rietveld revela que o ferro e o alumínio estão aleatoriamente distribuídos sobre os sítios catiônicos de coordenação tetraédrica e octaédrica. No entanto, como veremos adiante, os refinamentos para as amostras com baixa concentração de ferro (i.e., $x < 0.5$) mostram que os íons de ferro têm uma leve preferência pelos sítios octaédricos, com uma ocupação em torno de 55 %. Os parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $0 \leq x \leq 1.0$ são mostrados na Figura 4.1.3. Estes crescem linearmente à medida que a concentração de ferro aumenta, ou seja, de acordo com a lei de Vegard.

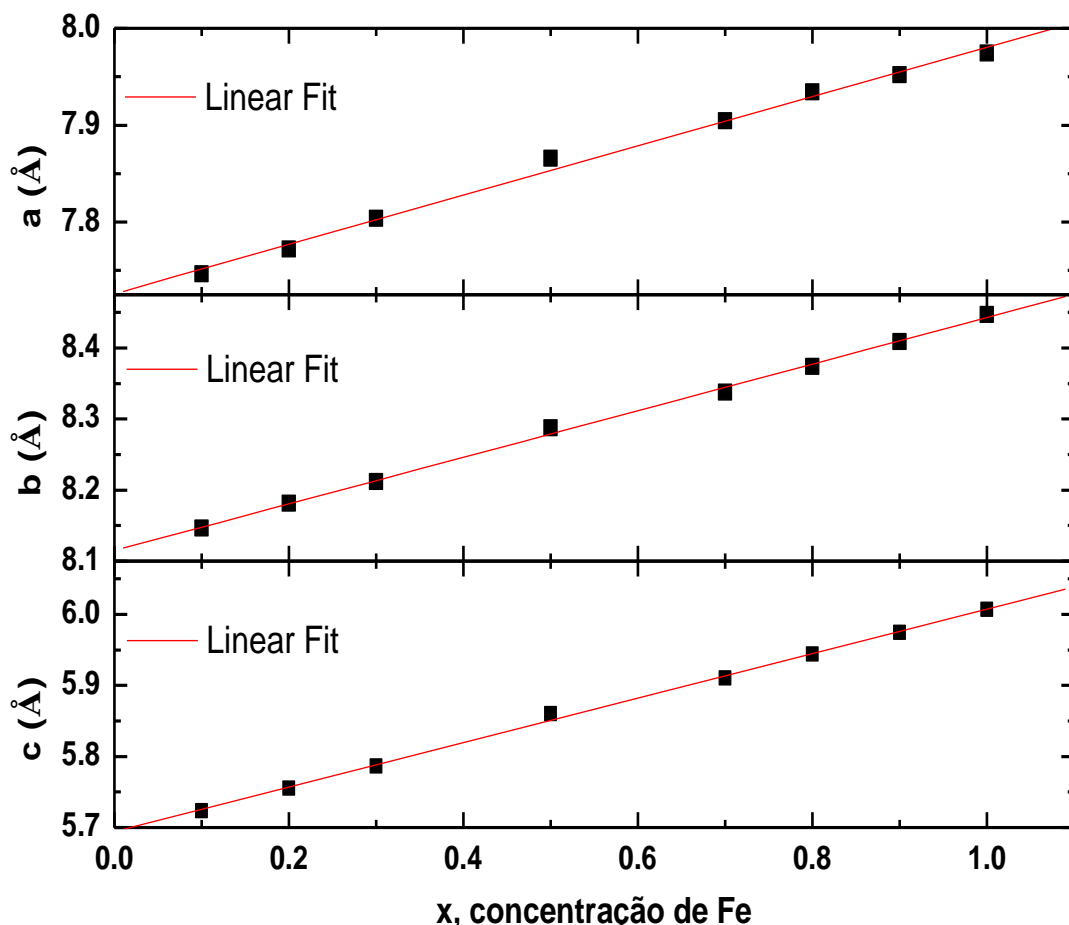


Figura 4.1.3: Parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ em temperatura ambiente. A linha sólida representa a reta ajustada por regressão linear.

A Figura 4.1.4 mostra um espectro representativo de energia dispersiva de raios X (EDXS) da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$. O espectro apresenta apenas os picos correspondentes aos elementos constituintes (i.e., bismuto, ferro, alumínio e oxigênio), não havendo nenhuma

evidência de contaminação de carbeto de tungstênio proveniente do vaso e das esferas utilizadas na moagem de alta energia. Além disso, a concentração atômica média do bismuto (14.7 % at.), ferro (14.5 % at.), alumínio (16.0 % at.) e oxigênio (54.8 % at.) (erro estimado em ± 1 %) revelam consistência com a fórmula estequiométrica nominal.

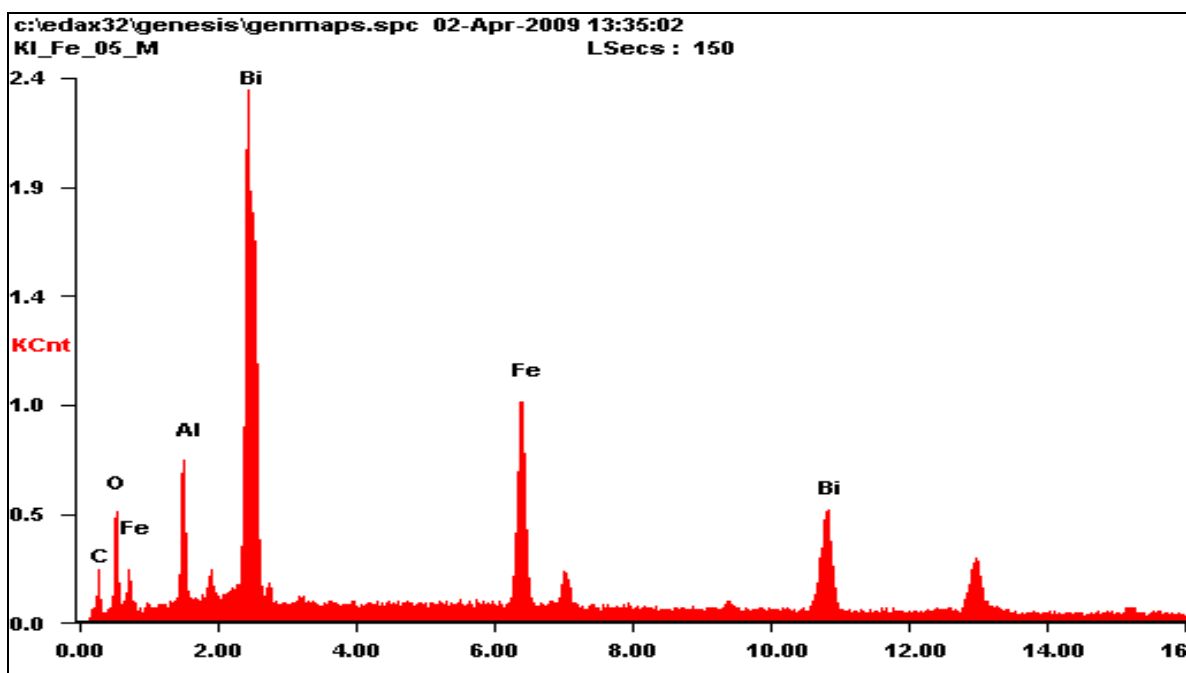


Figura 4.1.4: Espectro de EDXS para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_2\text{Al}_2)_4\text{O}_9$.

Os espectros Mössbauer obtidos em temperatura ambiente para as soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ estão mostrados na Figura 4.1.5. Para todas as amostras, os espectros revelam comportamento paramagnético para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0.1 \leq x \leq 1.0$. Os espectros experimentais consistem de quatro transições quadrupolares. Os sinais ressonantes para os sítios tetraédricos e octaédricos foram ajustados através de dois dubletos, usando o método de mínimos quadrados. Devido ao deslocamento isomérico (dados com referência ao α -Fe em 290 K) de, aproximadamente, $0.2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0.3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, os subspectros podem ser atribuídos a íons de Fe^{3+} em coordenação tetraédrica (verde) e octaédrica (azul), respectivamente [3]. Os parâmetros hiperfinos ajustados estão listados da tabela 4.1.2.

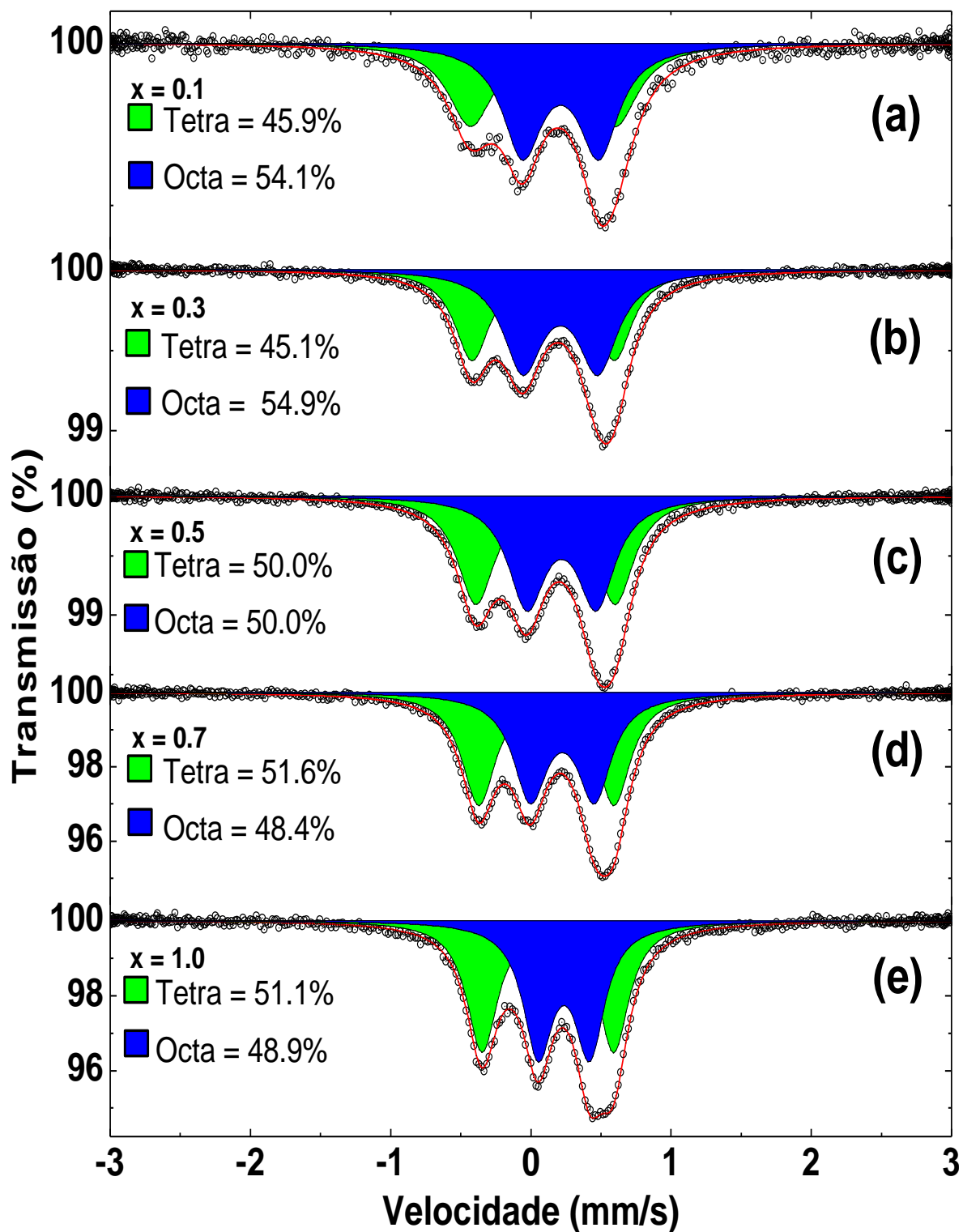


Figura 4.1.5: Espectros Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, tomados em temperatura ambiente para $x = 0.1$ (a), $x = 0.3$ (b), $x = 0.5$ (c), $x = 0.7$ (d), e $x = 1.0$ (e). As áreas em verde e azul representam as frações subespectral.

A atribuição presente dos dubletos quadrupolares e dos parâmetros espectrais está de acordo com os dados da literatura para o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [4,5-8]. É de se notar, no entanto, que a

atribuição das transições não é única no presente caso, já que envolve quatro transições de intensidade quase igual. Adotamos aqui a estratégia de ajuste introduzida por *Bokov et al.* [5], com um dubleto interno e um externo, e posteriormente utilizado por quase todos os outros autores, (ver referências [4,6-8]), com a notável exceção de *Giaquinta et al.* [1], que usaram dois dubletos sobrepostos.

Na Figura 4.1.6, podemos verificar que o sítio octaédrico diminui visivelmente para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Cr}_{0,1}\text{Fe}_{0,9})_4\text{O}_9$, quando comparado com a amostra $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (Figura 4.1.5); ou seja, os íons de cromo realmente preferem se situar em coordenação octaédrica.

A análise dos espectros Mössbauer da $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ revela que os deslocamentos isoméricos das duas componentes espectrais são linearmente dependentes da concentração de ferro (ver Figura 4.1.7). A diminuição observada nos deslocamentos isoméricos dos sítios octaédricos (IS_O) e tetraédricos (IS_T) de, aproximadamente $0.03 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, à medida que a concentração de ferro diminui, é devida a um aumento da densidade dos elétrons \underline{s} no núcleo do ferro, em ambos os sítios. Isto vai ao encontro da redução do volume da rede, como derivado da DRX (ver Figura 4.1.3).

Tabela 4.1.2: Parâmetros hiperfinos da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ em temperatura ambiente.

x	Sites	IS (mm/s)	QS (mm/s)	$\Gamma/2$ (mm/s)
1	Tetra	0.230(2)	0.938(4)	0.134(3)
	Octa	0.344(2)	0.368(4)	0.130(3)
0.9	Tetra	0.225(2)	0.947(3)	0.141(2)
	Octa	0.342(2)	0.398(3)	0.142(3)
0.8	Tetra	0.222(3)	0.962(6)	0.155(5)
	Octa	0.339(3)	0.429(6)	0.155(6)
0.7	Tetra	0.220(2)	0.964(4)	0.146(3)
	Octa	0.333(2)	0.457(4)	0.148(4)
0.5	Tetra	0.213(3)	0.993(6)	0.162(4)
	Octa	0.328(3)	0.495(6)	0.163(5)
0.3	Tetra	0.198(3)	1.014(6)	0.153(5)
	Octa	0.320(3)	0.534(6)	0.172(5)
0.2	Tetra	0.194(3)	1.020(6)	0.151(5)
	Octa	0.318(3)	0.541(5)	0.160(4)
0.1	Tetra	0.195(9)	1.03(2)	0.196(2)
	Octa	0.321(7)	0.544(1)	0.174(1)

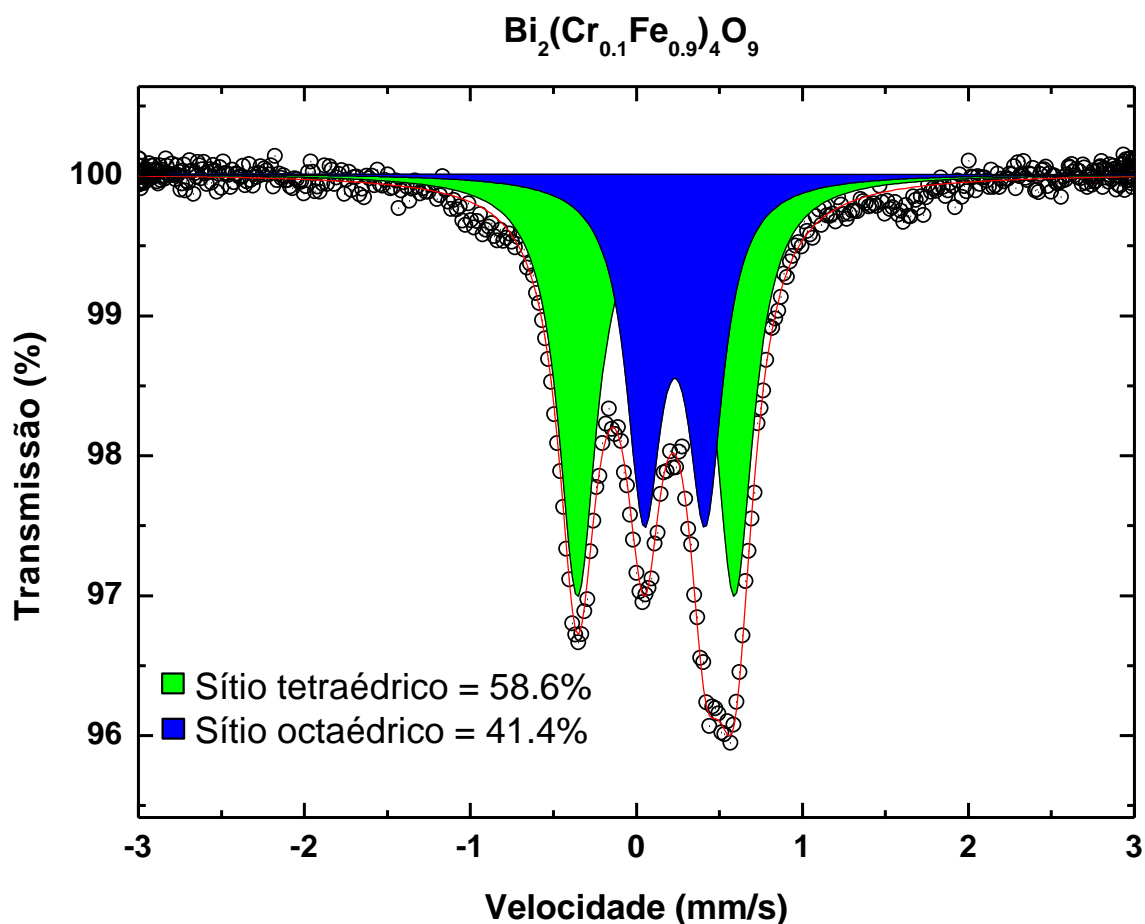


Figura 4.1.6: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9})_4\text{O}_9$.

Assim, o aumento observado na densidade dos elétrons ρ no núcleo do ^{57}Fe pode ser interpretado como sendo devido a uma pressão crescente sobre a rede do ferro, com o aumento da concentração de alumínio. Por outro lado, como apontado por *Menil* [3], o efeito indutivo de uma competição da ligação $\text{M}^{3+}-\text{O}$ na covalência da ligação $\text{Fe}^{3+}-\text{O}$ pode, também, resultar em diminuição do deslocamento isomérico do ferro, se os íons M^{3+} possuírem uma eletronegatividade, χ , menor do que do a Fe^{3+} . No presente caso, de fato, a eletronegatividade é menor, i.e., $\chi(\text{Al}^{3+}) < \chi(\text{Fe}^{3+})$ (ver, por exemplo, a referência 9) e, assim, este efeito indutivo pode também explicar a variação observado no deslocamento, provocada pelo aumento do número de ligações alumínio-oxigênio nos cristais ricos em alumínio.

A Figura 4.1.8 mostra os desdobramentos quadrupolares, QS_O e QS_T , dos dois subespectros. Ambos aumentam monotonicamente com o conteúdo de alumínio nos cristais mistos. Isto indica que a adição de Al^{3+} traz uma contração geral da rede (ver Figura 4.1.3), a

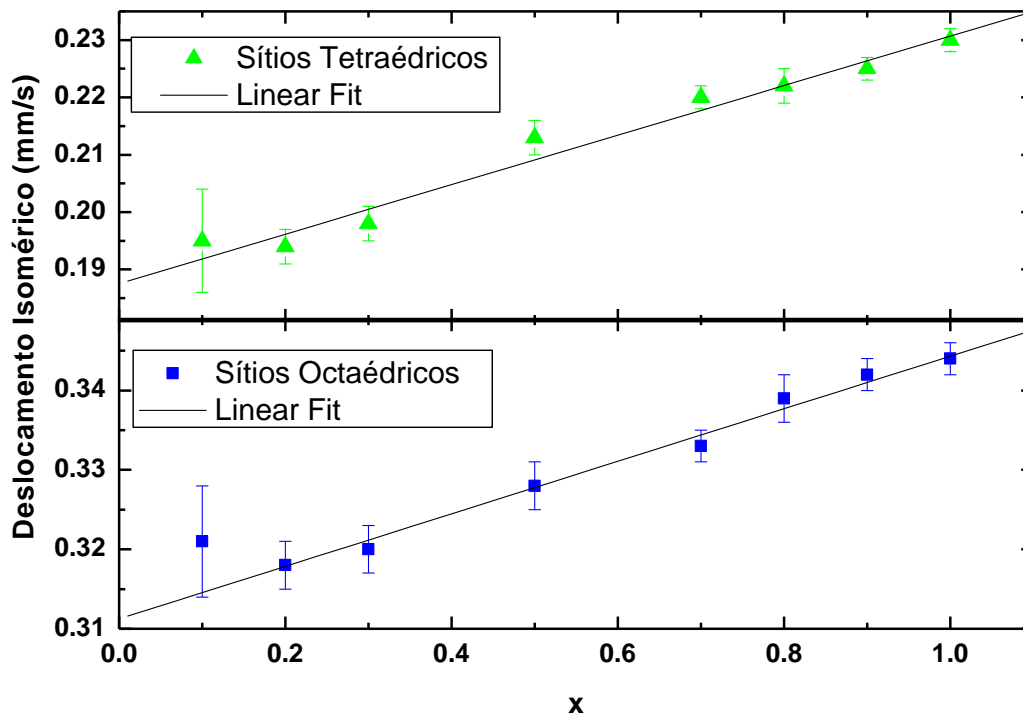


Figura 4.1.7: Deslocamento isomérico *versus* concentração de ferro, para os sítios tetraédricos (superior) e octaédricos (inferior) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

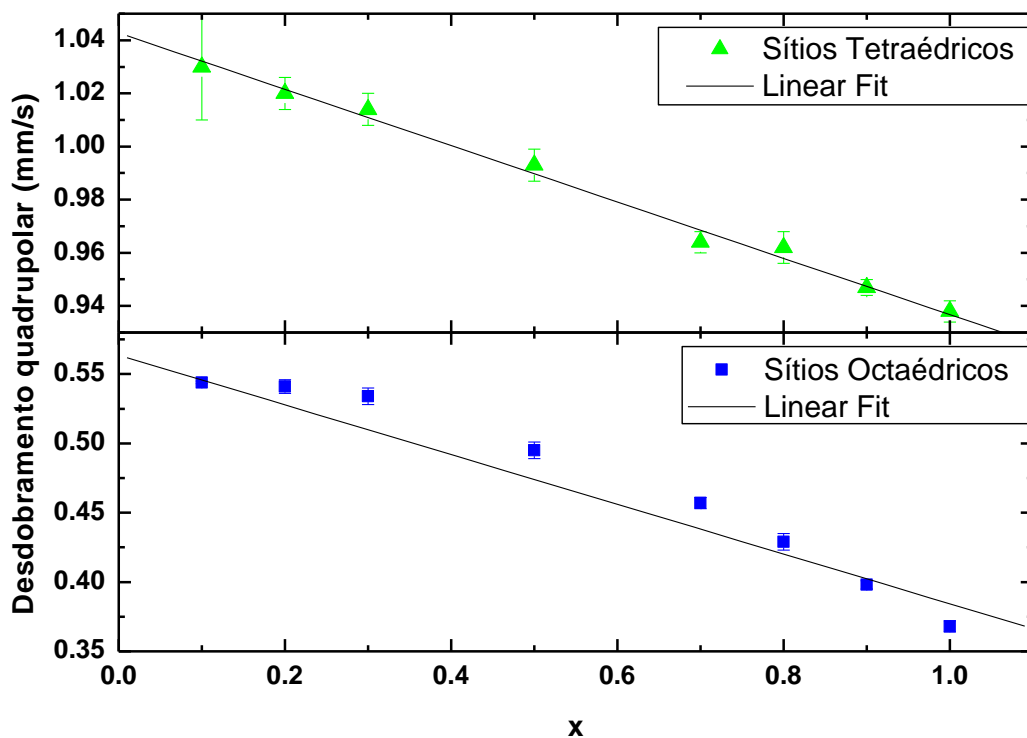


Figura 4.1.8: Desdobramento quadrupolar *versus* o conteúdo de ferro, para os sítios coordenados tetraedricamente (superior) e octaedricamente (inferior) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

qual resulta em um grande gradiente de campo elétrico e, conseqüentemente, grandes desdobramento quadrupolares. Baseando-se em interações de carga pontuais e na mudança

quase isotrópica do volume da rede, interações quadrupolares são esperadas variar com r^{-3} , onde $r^2 = a^2 + b^2 + c^2$ e onde a , b , e c são os parâmetros da rede ortorrômbica. No entanto, os dois sítios estruturais são diferentemente afetados pelo aumento da concentração de alumínio: enquanto o desdobramento quadrupolar dos sítios tetraédricos aumenta em aproximadamente 9%, a medida que x está diminuindo de 1.0 até 0.1, o desdobramento dos sítios octaédricos aumenta de, aproximadamente, 40 %. Assim, a variação quase linear observada para os sítios coordenados tetraedricamente está em boa concordância com as expectativas qualitativas do modelo simples indicado acima, o qual prediz um aumento do QS de 11 % para ambos os sítios. O desdobramento nos sítios octaédricos, entretanto, não coincide com estas previsões e, além disso, apresenta uma dependência não-linear de forma significativa na composição.

Portanto, somos levados a concluir que o sítio octaédrico, além da contração geral da rede, sofre uma distorção significativa em consequência da introdução de íons de alumínio na estrutura, resultando em um aumento do gradiente de campo elétrico e maior desdobramento quadrupolar.

Os espectros Mössbauer também foram calculados em relação à distribuição de ferro em sítios coordenados tetraedricamente e octaedricamente. A razão da área (A_i) dos dois respectivos subespectros é dado por:

$$\frac{A_T}{A_O} = \frac{G_T \Gamma_T N(Fe_T) f_T(x)}{G_O \Gamma_O N(Fe_O) f_O(x)}$$

Aqui, G_i são fatores de saturação e Γ_i representa a largura de linha dos subespectros. $N(Fe_i)$ indica o número de íons de ferro por fórmula unitária no sítio indicado e $f_i(x)$ são os correspondentes fatores de Debye–Waller. Enquanto os fatores de saturação e as larguras de linha podem ser, seguramente, assumidos como idênticos para ambos subespectros, os fatores de Debye–Waller de ambos os sítios estruturais, bem como sua possível dependência sobre a

composição dos cristais mistos, são desconhecidos. Como uma aproximação, portanto, será assumido que a razão das frações sem recuo, f_T/f_O , dos dois sítios é independente da composição química da amostra, *i.e.*, presume-se que $f_T(x)/f_O(x) = f_T(x=1)/f_O(x=1)$. A última razão pode ser determinada a partir da mulita de apenas ferro da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, onde os íons de ferro estão ocupando os sítios tetraédricos e octaédricos em igual número, $N(\text{Fe}_O) = N(\text{Fe}_T) = 2$. As razão entre os fatores de Debye–Waller dos íons férricos em $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 1$) em temperatura ambiente foi determinada como sendo $f_T/f_O = 1.045$, a partir das áreas medidas A_T e A_O (ver tabela 4.1.3). Este valor foi usado para o cálculo da distribuição de ferro entre os sítios T e O na série das amostras $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com x variando de 0.1 até 0.9 (ver Figura 4.1.9). É interessante notar que um valor muito similar de 1.064 foi obtido para a razão f_T/f_O , em um estudo do espinélio Fe_3O_4 [10]. Assim, a presente aproximação parece muito apropriada.

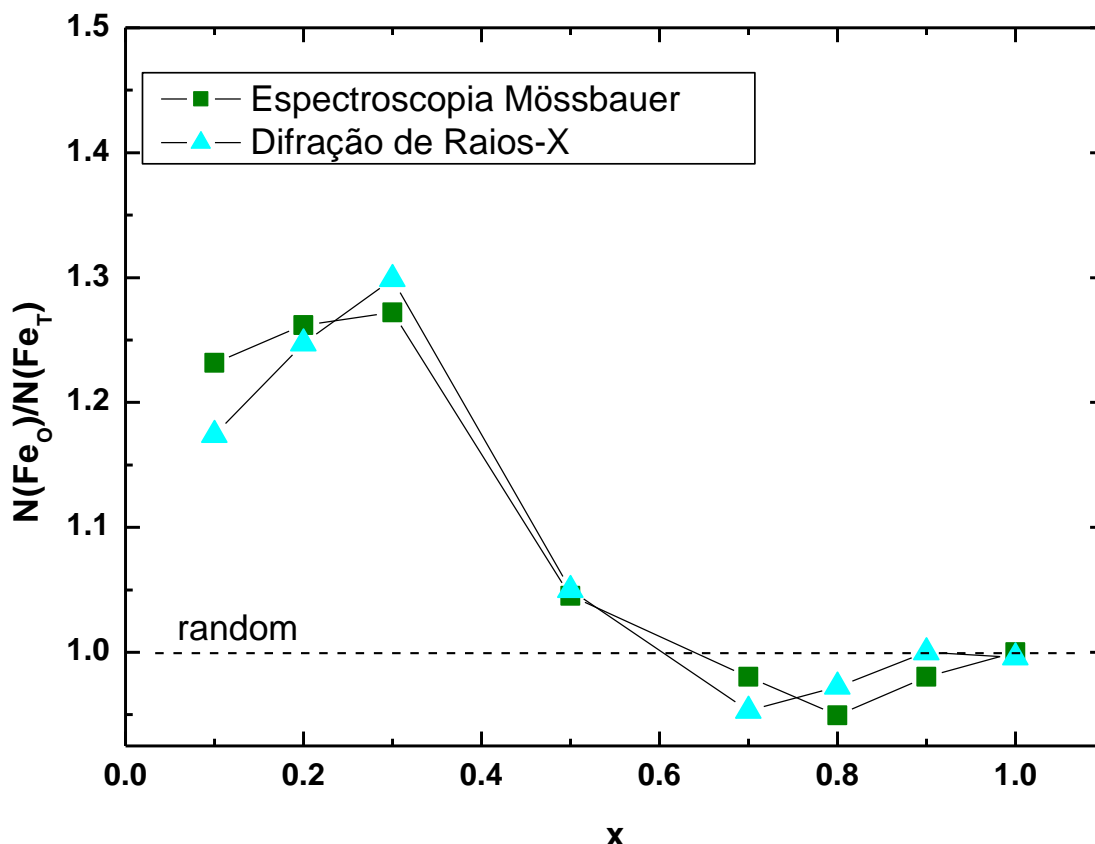


Figura 4.1.9: Razão da população de ferro, $N(\text{Fe}_O)/N(\text{Fe}_T)$, nos sítios coordenados tetraedricamente e octaedricamente, para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, como determinado por DRX (triângulos) e pela espectroscopia Mössbauer (quadrados).

Tabela 4.1.3: Distribuição de cátions na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Sítios	X	População do sítio de ferro extraído do refinamento Rietveld	Área subspectral do Mössbauer
Tetra	0.1	46.0	45.9(4)
	0.2	44.5	45.3(2)
	0.3	43.5	45.1(2)
	0.5	49.2	50.0(2)
	0.7	51.2	51.6(1)
	0.8	50.7	52.4(2)
	0.9	50.0	51.6(9)
	1.0	50.1	51.1(9)
	Octa	0.1	54.0
0.2		55.5	54.7(2)
0.3		56.5	54.9(2)
0.5		50.8	50.0(2)
0.7		48.8	48.4(1)
0.8		49.3	47.6(2)
0.9		50.0	48.4(8)
1.0		49.9	48.9(9)

Os resultados obtidos da espectroscopia Mössbauer sobre a população dos sítios estão em boa concordância com os derivados dos refinamentos Rietveld. Em particular, os dados Mössbauer mostram o mesmo desvio da distribuição aleatória dos íons de ferro e alumínio para $x < 0.5$, enquanto que a distribuição é aleatória para $x \geq 0.5$. A distribuição de cátions obtidos a partir de ambos os métodos experimentais é comparada na Figura 4.1.9. A presente descoberta para $x < 0.5$ representa uma extensão do conhecimento prévio sobre a distribuição de cátions em cristais mistos de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. De acordo com *Giaquinta et al.* [1], esta distribuição na literatura anterior é considerada ser aleatória. No entanto, estes autores estudaram apenas cristais mistos com $x \geq 0.5$ e, assim, não observaram a mudança na distribuição de cátions das soluções sólidas rica em alumínio, onde é encontrado que o alumínio desenvolve uma pequena, mas definitiva preferência para o sítio de coordenação tetraédrica. Um comentário sobre a termodinâmica da distribuição de cátions por causa da distribuição quase aleatória observada na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ pode parecer inesperado tendo em vista os diferentes tamanhos do Fe^{3+} (0.79 Å) e Al^{3+} (0.68 Å) [11].

Após a etapa de mecano-síntese na preparação das amostras, as amostras são ainda de natureza multifásica. Depois de 24 horas de tratamento térmico, as amostras são resfriadas rapidamente e, assim, a distribuição de cátions observada em temperatura ambiente pode corresponder de uma distribuição em 800 °C ou de temperaturas um pouco menor. A fim de verificar se as distribuições observadas representam, efetivamente, um estado de equilíbrio real, geramos, primeiro uma distribuição de não-equilíbrio em nossas amostras como-tratadas e seguiu sua relaxação dentro do equilíbrio. Para este estudo, um amostra com $x = 0.5$ (com uma razão de população de sítio de $N(\text{Fe}_O)/N(\text{Fe}_T) \approx 1.04$ (ver Figura 4.1.9)) foi moída por 1 hora no moinho de bolas de alta energia. Depois disso, de acordo com os respectivos difratogramas de raios X (Figura 4.1.10) e espectro Mössbauer, a amostra ainda é monofásica (verificar as barras verticais na figura referente à fase $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$) com, no entanto, uma concentração significativamente reduzida de íons de ferro em sítios octaédricos, e com uma razão da população do sítio do ferro de $N(\text{Fe}_O)/N(\text{Fe}_T) \approx 0.45$ (Figura 4.1.11a).

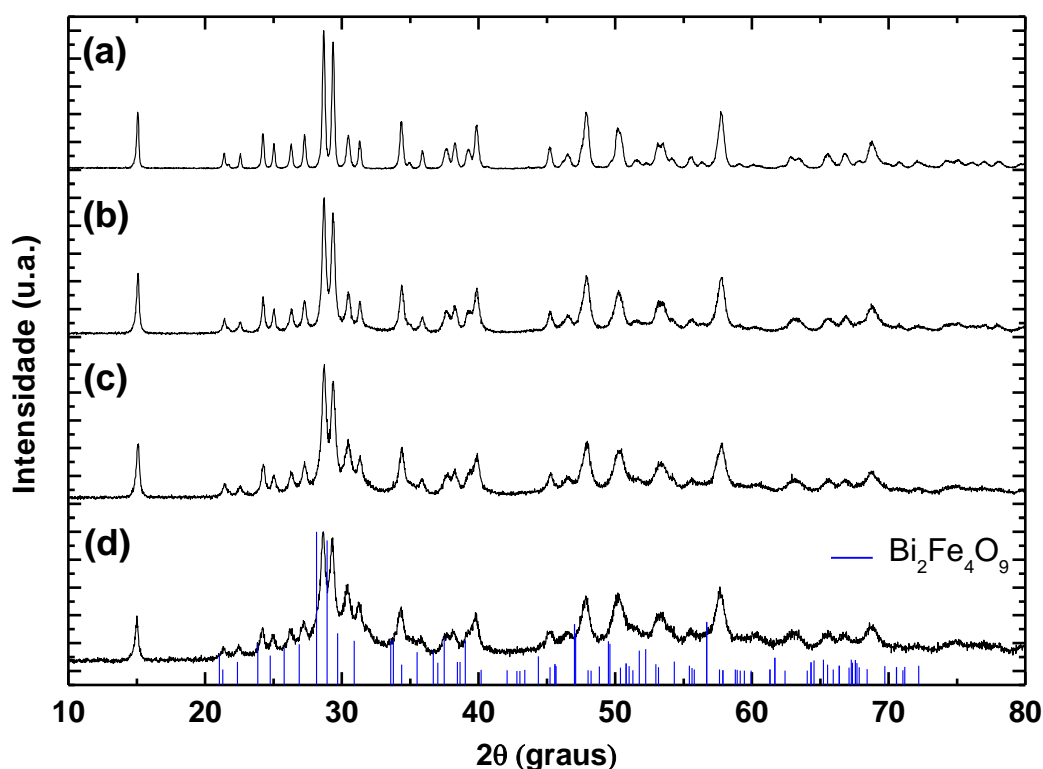


Figura 4.1.10: Padrões de DRX para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ submetida à moagem de alta energia por 0 (a), 15 (b), 30 (c), e 60 minutos (d). As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 20-836).

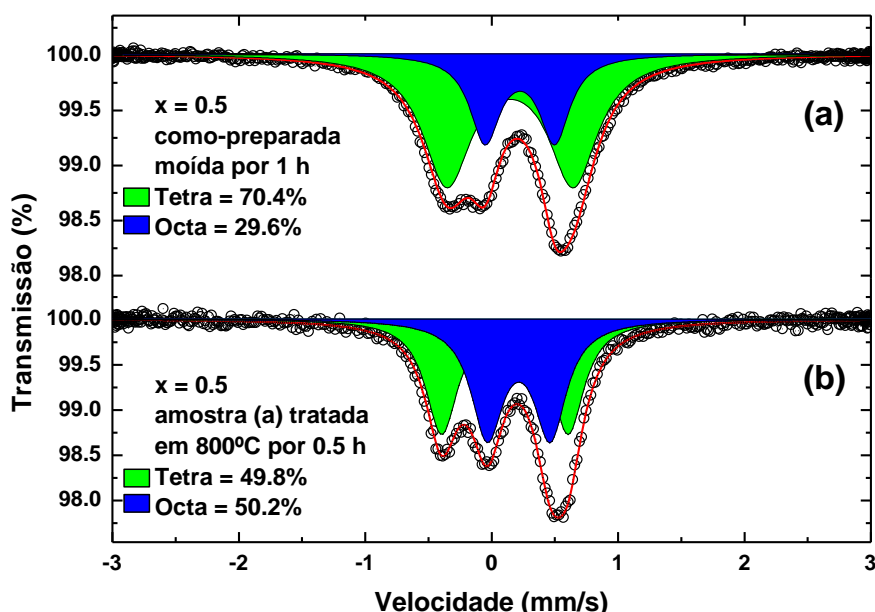


Figura 4.1.11: Re-equilíbrio de uma distribuição de cátions de não-equilíbrio para $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$: (a) distribuição de cátions de não equilíbrio com $N(\text{Fe}_O)/N(\text{Fe}_T) \approx 0.45$ criada pela moagem de alta energia. (b) distribuição com $N(\text{Fe}_O)/N(\text{Fe}_T) \approx 1.05$ depois de 0.5 h de tratamento térmico em 800 °C.

Depois de 0.5 h de tratamento térmico em 800 °C, a amostra revela, virtualmente, a mesma distribuição de cátions e parâmetros hiperfinos (ver Figura 4.1.11b e tabela 4.1.4), como inicialmente observado (ver Figura 4.1.5 e tabela 4.1.3). Esta descoberta indica um tempo de relaxação extremamente curto para a distribuição catiônica de, provavelmente, menos de 10 minutos. Isto fornece fortes evidências para o fato que as distribuições de cátions estudadas no presente trabalho representam verdadeiras distribuições catiônicas de equilíbrio. Além disso, essa preferência catiônica de íons de ferro pelos sítios tetraédricos varia linearmente com o tempo de moagem. As Figuras 4.1.12 e 4.1.13 mostram a variação da área espectral do Mössbauer com o tempo de moagem, para a amostra com $x = 0.5$. Como podemos ver no espectro Mössbauer (Figura 4.1.12), a amostra foi submetida a 0, 15, 30, e 60 minutos de moagem de alta energia. Na Figura 4.1.13 verificamos a linearidade da área espectral com o tempo de moagem. A mesma preferência dos íons de ferro para os sítios tetraédricos é observada para as outras amostras da série, de $x = 0.1$ até $x = 0.5$ (ver apêndice B).

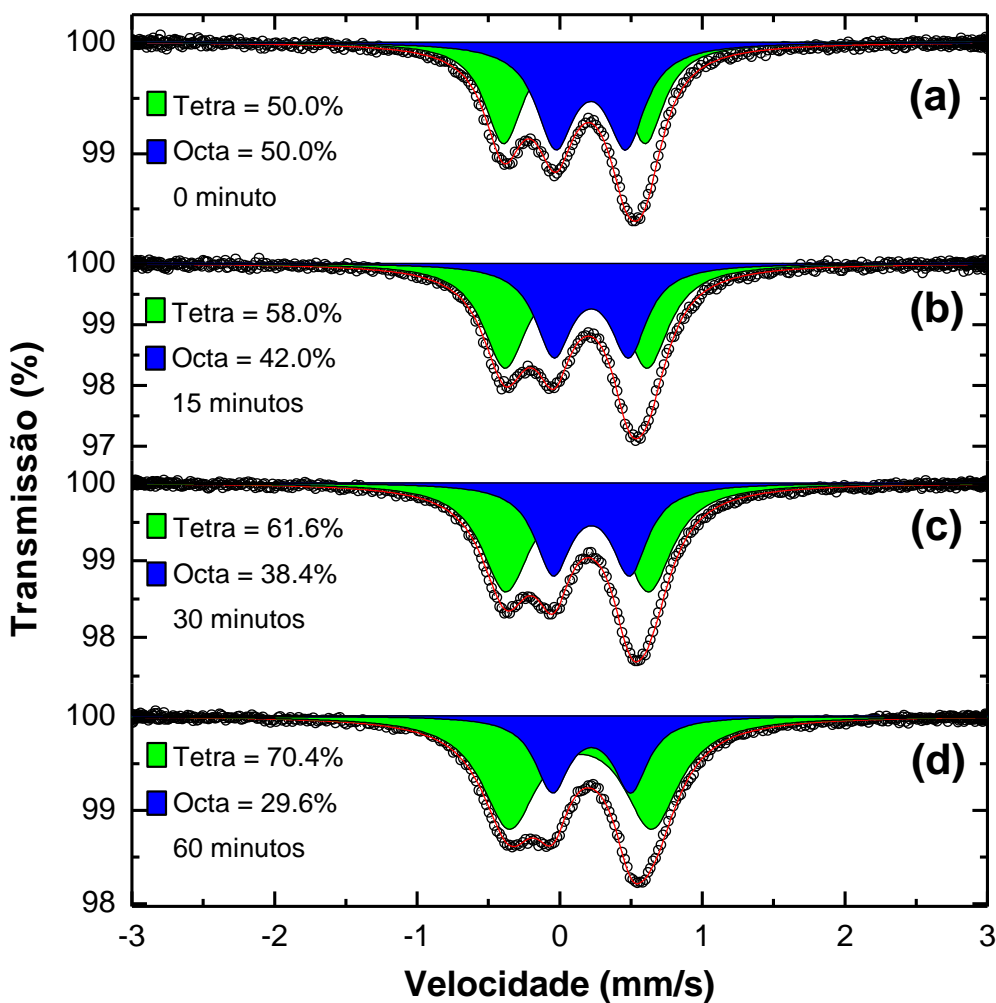


Figura 4.1.12: Espectros Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$, (amostras tratadas e moídas) para diferentes tempos de moagem: 0 (a), 15 (b), 30 (c) e 60 minutos (d) de moagem.

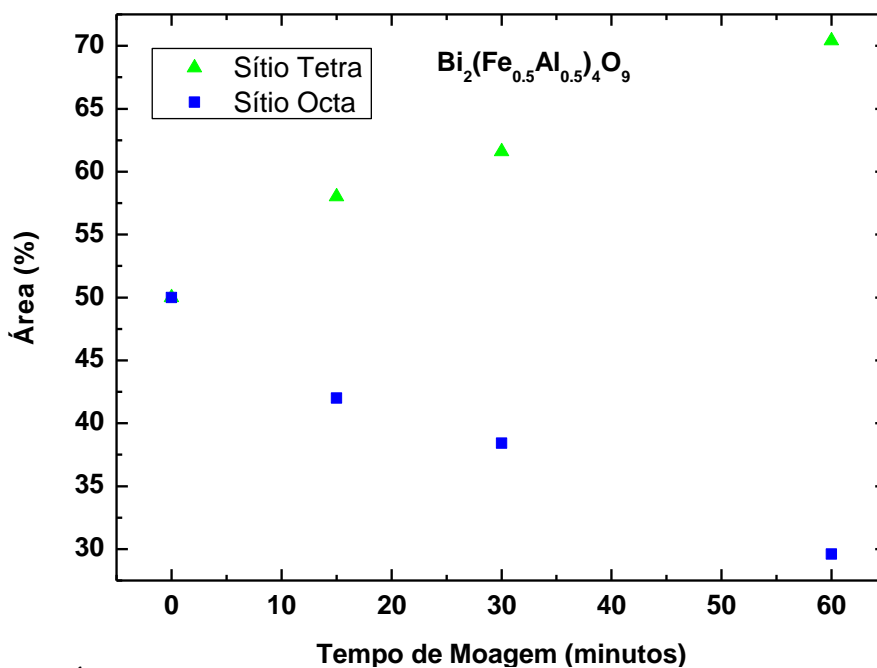


Figura 4.1.13: Áreas espectrais em função do tempo de moagem, para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$.

Para $x > 0.5$ observa-se a presença da fase perovskita BiFeO_3 , cuja fração aumenta com o tempo de moagem. Os difratogramas para $x > 0.5$ estão dispostos nas Figuras 4.1.14, 4.1.15 e 4.1.16. No entanto, o espectro ressonante (magnético), característico dessa fase, só se faz presente para $x = 0.9$ (ver Figura 4.1.19), o motivo, já mencionado anteriormente, é devido ao superparamagnetismo dos cristais em escala nanométrica, originado pela moagem de alta energia (ver apêndice B e tabela 4.1.4).

Para $x = 0.7$ e 0.8 , uma fração menor da fase perovskita do tipo BiFeO_3 é mais uma vez observada, de acordo com os difratogramas mostrados nas Figuras 4.1.14 e 4.1.15. Por outro lado, a espectroscopia Mössbauer não revela nenhuma componente magnética, como sendo expressa para a fase BiFeO_3 (ver Figura 4.1.17 para $x = 0.7$ e Figura 4.1.18 para $x = 0.8$). No entanto, como a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi submetida à moagem de alta energia, o BiFeO_3 (magnético, quando massivo) está em um estado superparamagnético, devido à diminuição do tamanho de partícula até a escala nanométrica (o que no Mössbauer resulta num dubleto).

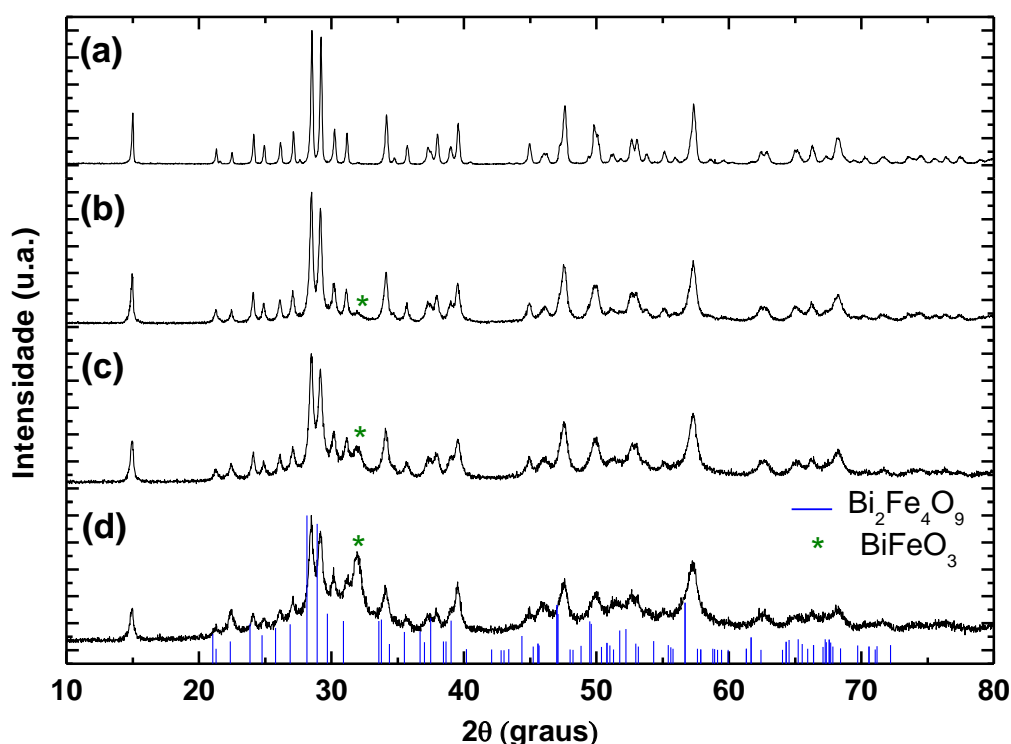


Figura 4.1.14: Difratogramas para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$, submetida à moagem de alta energia por 0 (a), 15 (b), 30 (c), e 60 minutos (d). As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 20-836).

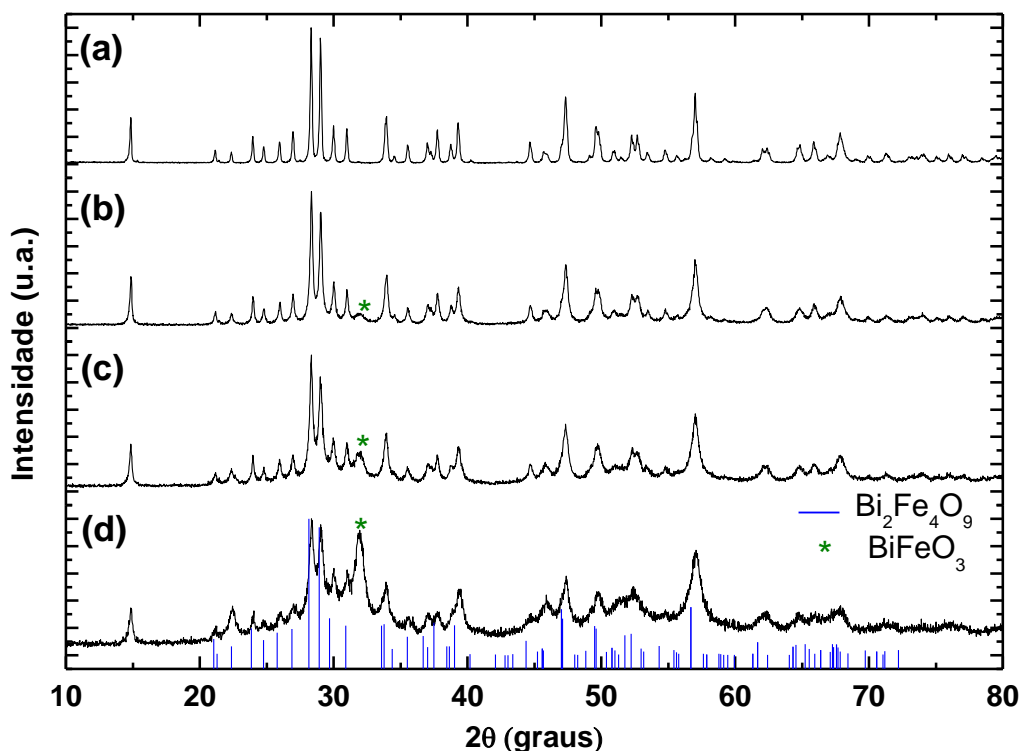


Figura 4.1.15: Difratomogramas para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$, submetida à moagem de alta energia por 0 (a), 15 (b), 30 (c), e 60 minutos (d). As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 20-836).

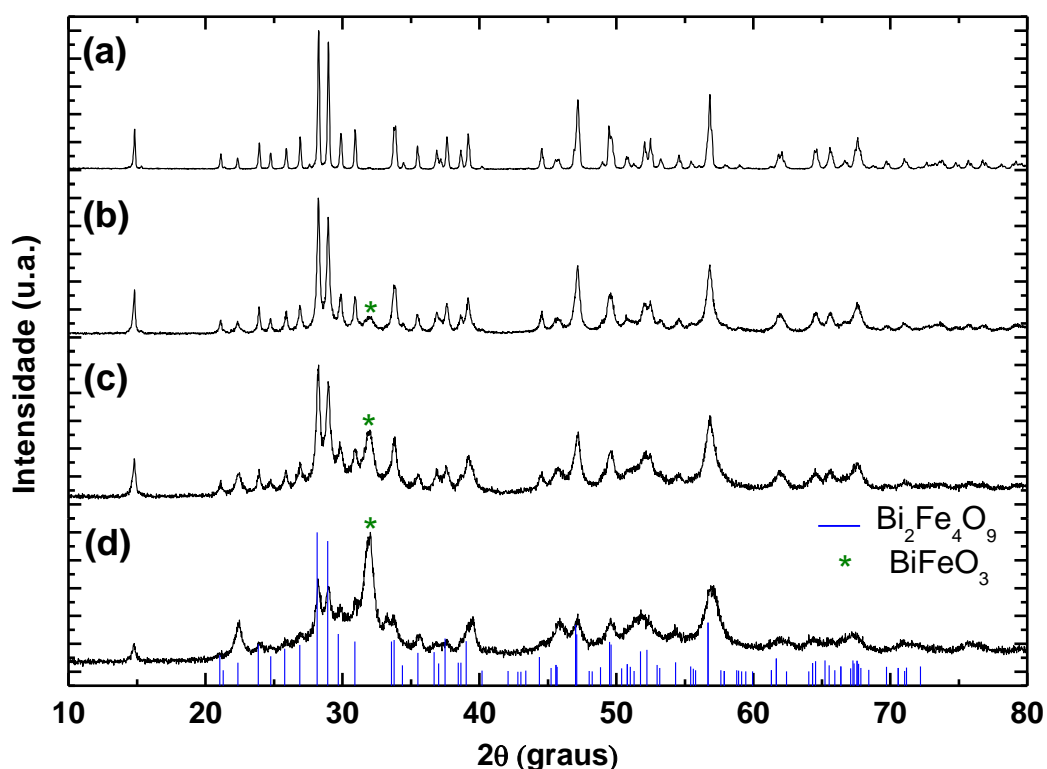


Figura 4.1.16: Difratomogramas para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$, submetida à moagem de alta energia por 0 (a), 15 (b), 30 (c), e 60 minutos (d). As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 20-836).

Assim, a superposição de um terceiro dubleto, não resolvido, inviabiliza uma estimativa precisa de quanto ferro estaria realmente localizado nos sítios tetraédricos e octaédricos. Em tese, apenas a espectroscopia Mössbauer em baixíssima temperatura, com os sítios magneticamente desdobrados, poderia revelar a ocupação do ferro na estrutura da mulita. No entanto, como ambas as fases, BiFeO_3 e $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, demandam longo tempo de medida, devido à blindagem do átomo do bismuto, o qual absorve os fótons γ de 14 keV, esse tipo de medida seria bastante demorada. Sendo assim, não foi possível medir em baixas temperaturas.

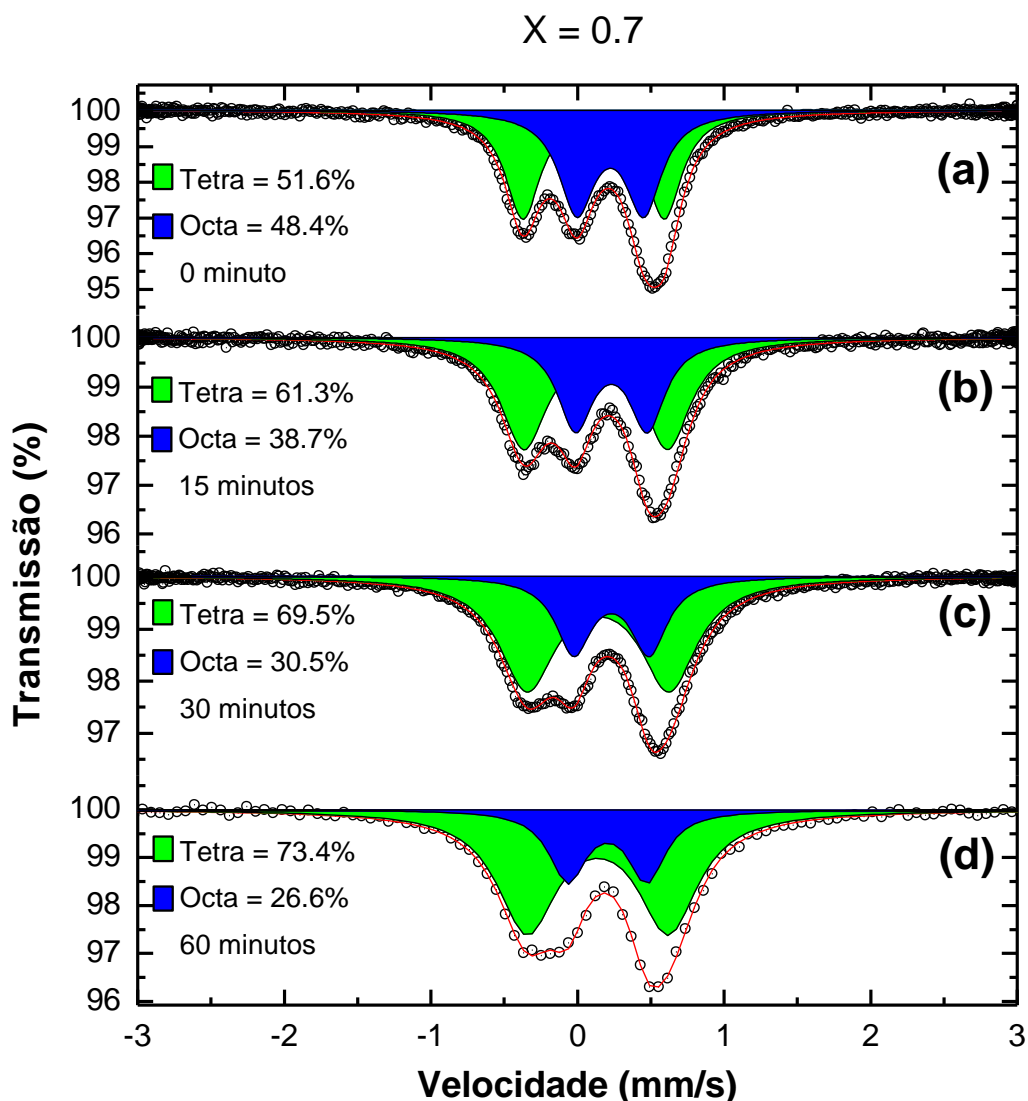


Figura 4.1.17: Espectros Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ (amostra tratada e moída), para diferentes tempos de moagem: 0 (a), 15 (b), 30 (c) e 60 minutos (d).

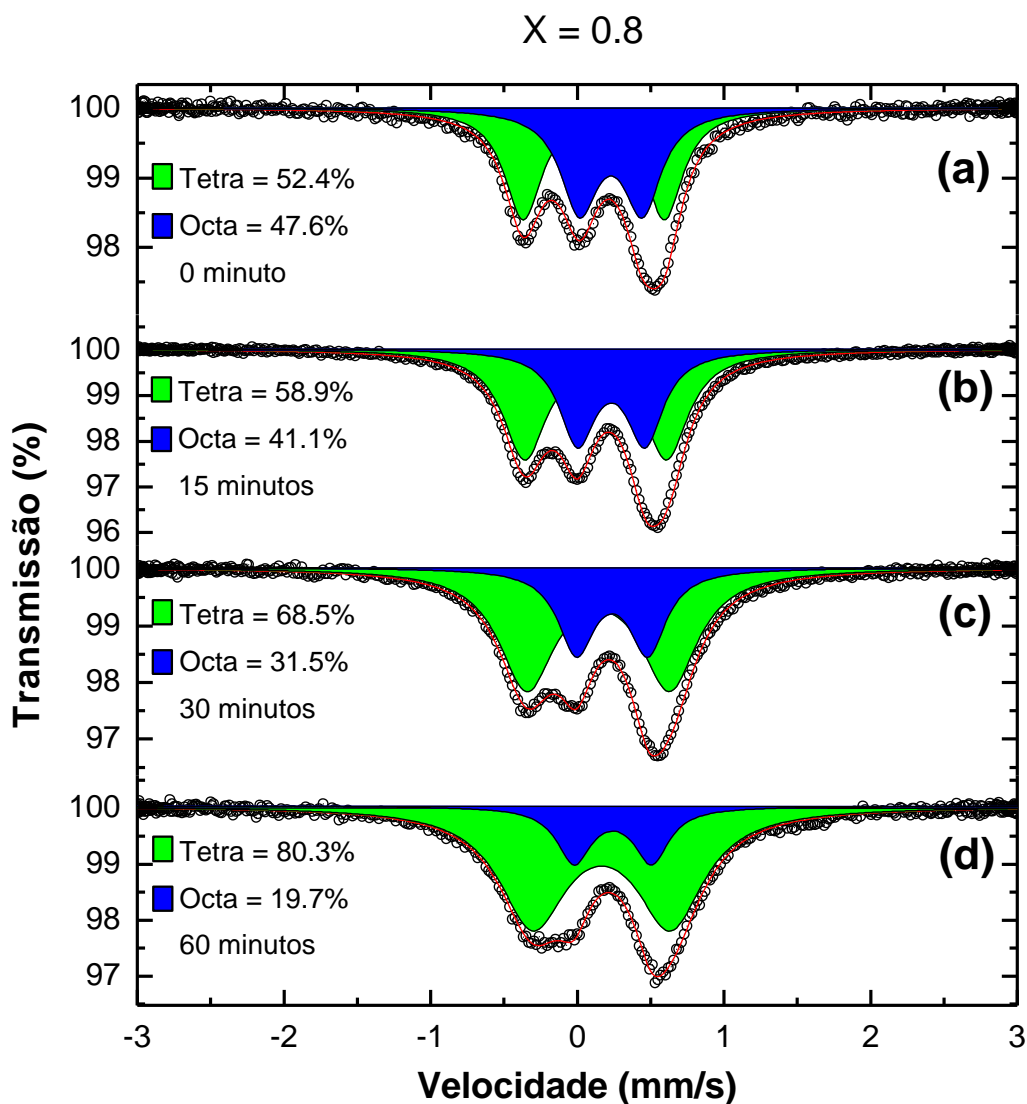


Figura 4.1.18: Espectros Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$ (amostra tratada e moída), para diferentes tempos de moagem: 0 (a), 15 (b), 30 (c) e 60 minutos (d) de moagem na amostra.

Por outro lado, os difratogramas da amostra com $x = 0.9$ (ver Figura 4.1.16) mostraram uma quantidade grande da fase BiFeO_3 ; ou seja, quanto mais ferro tem na amostra, mais resulta na fase perovskita.

Os espectros Mössbauer (Figura 4.1.19) revelam uma fração magnética (BiFeO_3) e uma fração não-magnética (par de dubletos), que seriam respectivos à solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$ e, provavelmente, à fase BiFeO_3 , em estado superparamagnético devido ao tamanho nanométrico das partículas.

Tabela 4.1.4: Parâmetros hiperfinos da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ em temperatura ambiente, induzida a uma distribuição de cátions diferente.

x	Tempo/moagem (minuto)	Sites	IS (mm/s)	QS (mm/s)	Γ (mm/s)	Bhf (T)	Área (%)
0.9	15	Tetra	0.240(3)	0.956(7)	0.191(6)	-	61.5(20)
		Octa	0.344(4)	0.435(7)	0.148(6)	-	38.5(17)
	30	Tetra	0.226(3)	0.922(10)	0.251(6)	-	60.2(17)
		Octa	0.334(5)	0.458(9)	0.136(8)	-	18.9(14)
		BiFeO3	0.349(29)	-0.049(29)	0.469(50)	48.81(18)	20.9(22)
	60	Tetra	0.248(6)	0.916(26)	0.305(9)	-	55.4(35)
		Octa	0.331(12)	0.519(26)	0.150(25)	-	10.3(31)
		BiFeO3	0.356(16)	-0.078(15)	0.394(26)	49.08(9)	34.4(21)
	0.8	15	Tetra	0.234(1)	0.967(3)	0.182(2)	-
Octa			0.342(2)	0.461(3)	0.150(3)	-	41.13(79)
30		Tetra	0.252(2)	0.973(8)	0.231(5)	-	68.5(19)
		Octa	0.347(3)	0.486(6)	0.152(5)	-	31.5(15)
60		Tetra	0.276(4)	0.938(2)	0.278(7)	-	80.3(37)
		Octa	0.353(6)	0.528(1)	0.143(12)	-	19.7(31)
0.7	15	Tetra	0.235(3)	0.979(8)	0.191(6)	-	61.3(21)
		Octa	0.341(4)	0.491(7)	0.148(6)	-	38.7(18)
	30	Tetra	0.251(2)	0.967(8)	0.231(5)	-	69.5(21)
		Octa	0.341(3)	0.514(7)	0.149(6)	-	30.5(18)
	60	Tetra	0.248(5)	0.964(22)	0.245(9)	-	73.4(55)
		Octa	0.313(8)	0.539(19)	0.152(15)	-	26.6(49)
0.5	15	Tetra	0.226(3)	0.998(7)	0.187(5)	-	58.0(19)
		Octa	0.332(3)	0.526(7)	0.157(5)	-	42.0(17)
	30	Tetra	0.233(2)	1.002(5)	0.204(4)	-	61.6(14)
		Octa	0.332(2)	0.536(5)	0.154(4)	-	38.4(12)
	60	Tetra	0.256(2)	0.999(8)	0.234(4)	-	70.4(21)
		Octa	0.333(3)	0.550(7)	0.146(5)	-	29.6(18)
0.3	15	Tetra	0.216(3)	1.030(7)	0.167(5)	-	53.8(19)
		Octa	0.319(3)	0.548(6)	0.147(5)	-	46.2(16)
	30	Tetra	0.229(4)	1.020(12)	0.206(8)	-	61.6(32)
		Octa	0.325(5)	0.562(10)	0.153(8)	-	38.4(27)
	60	Tetra	0.251(4)	1.040(9)	0.239(7)	-	66.7(12)
		Octa	0.323(4)	0.584(10)	0.157(6)	-	33.3(12)
0.2	15	Tetra	0.223(5)	1.040(12)	0.182(9)	-	50.1(31)
		Octa	0.319(5)	0.563(10)	0.167(8)	-	49.9(28)
	30	Tetra	0.225(5)	1.041(15)	0.217(10)	-	64.1(30)
		Octa	0.327(6)	0.584(12)	0.146(9)	-	35.9(32)
	60	Tetra	0.267(4)	1.028(17)	0.256(8)	-	74.1(41)
		Octa	0.332(5)	0.580(12)	0.149(11)	-	25.9(34)
0.1	15	Tetra	0.234(10)	1.034(25)	0.323(11)	-	56.3(6)
		Octa	0.348(9)	0.543(22)	0.254(13)	-	43.7(13)
	30	Tetra	0.260(11)	1.034(40)	0.332(18)	-	61.1(100)
		Octa	0.347(13)	0.513(47)	0.284(38)	-	38.9(99)
	60	Tetra	0.270(4)	1.039(20)	0.297(8)	-	68.9(42)
		Octa	0.339(5)	0.567(14)	0.191(11)	-	31.1(37)

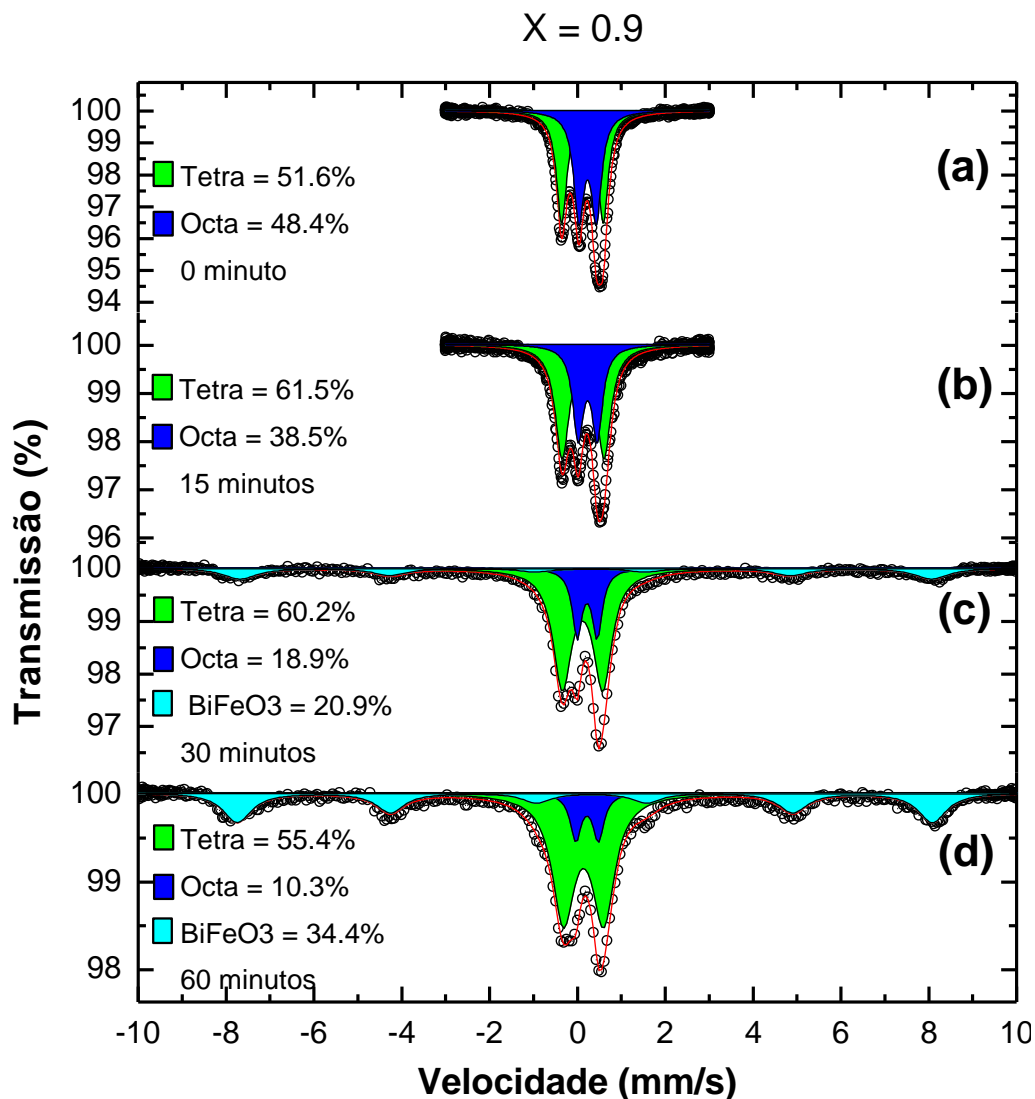


Figura 4.1.19: Espectros Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$ (amostra tratada e moída), para diferentes tempos de moagem: 0 (a), 15 (b), 30 (c) e 60 minutos (d).

Graficando os parâmetros Mössbauer (a partir da tabela 4.1.4), i.e., o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar *versus* o tempo de moagem (Figs. 4.1.20 e 4.1.21), podemos observar que o IS_T (Figura 4.1.20a) aumenta quase que linearmente com o tempo de moagem. Ou seja, a densidade de elétrons \underline{s} no núcleo de ferro diminui, como consequência de um número maior de ferros nos sítios de coordenação tetraédrica. Vale lembrar que nas amostras como-preparadas, à medida que o número de cátions de ferro aumenta nos dois sítios, a densidade de elétrons \underline{s} diminui para ambos. Nesta linha de raciocínio, esperaríamos que a densidade de elétrons \underline{s} para os sítios de coordenação-octaédricas aumentasse, uma vez

que o número de alumínio nesse sítio está crescendo com o tempo de moagem. Entretanto, observando o comportamento dos sítios octaédricos (Figura 4.1.20b) nota-se, na realidade, uma relativa constância com o tempo de moagem, para o deslocamento isomérico, o que é inesperado.

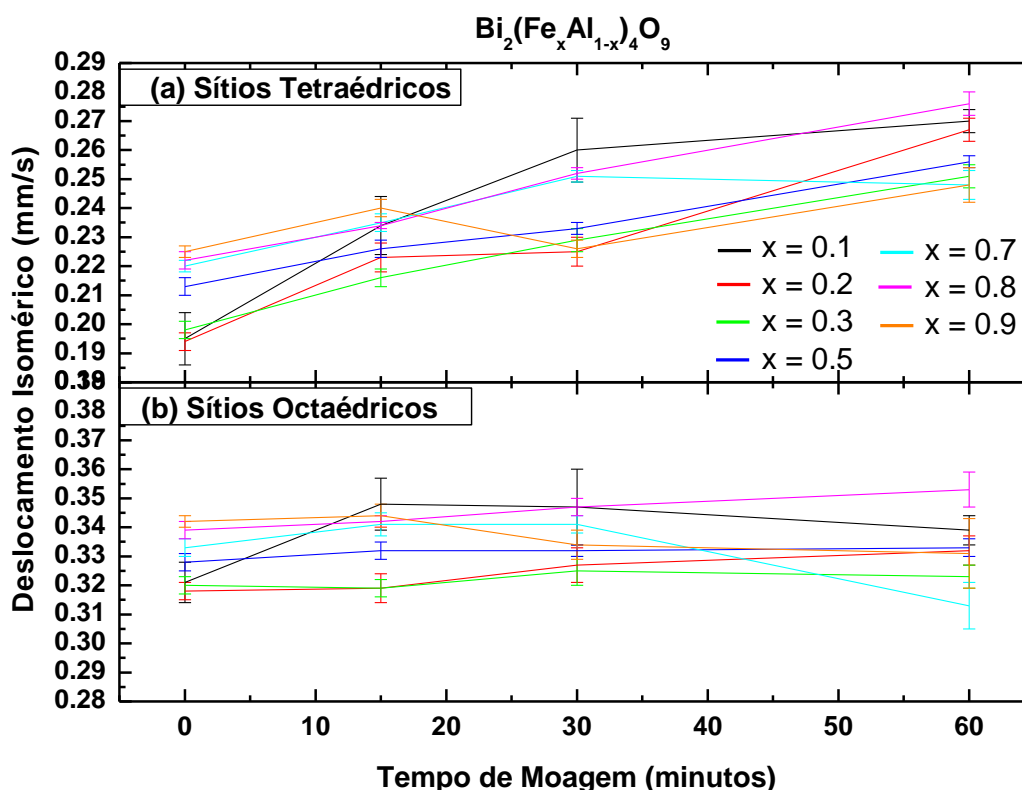


Figura 4.1.20: Deslocamento isomérico vs tempo de moagem, para os sítios tetraédricos (superior) e octaédricos (inferior) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

As figuras 4.1.21a e 4.1.21b, dos desdobramentos quadrupolares para os sítios octaédricos, mostram uma variação aproximadamente linear com o tempo de moagem, enquanto que para os sítios de coordenação tetraédrica essa variação é quase nula. Vale notar que, para as amostras como-preparadas, o desdobramento quadrupolar em ambos os sítios diminui com a concentração de Fe, i.e., o átomo de alumínio era o responsável pelo aumento da distorção na célula unitária. Seguindo a mesma linha de raciocínio utilizada anteriormente, esperaríamos que QS_T diminuísse, uma vez que mais átomos de Fe aumentam nesses sítios, à medida que o tempo de moagem aumenta. No entanto, observando o comportamento dos sítios de coordenação tetraédrica (Fig. 4.1.21a), também notamos uma constância com o

tempo de moagem, similar à que foi observada no caso do IS_O , o que também é inesperado. Assim, parece existir uma correlação entre o IS e o QS ; ou seja, enquanto um sítio varia linearmente para o IS_T , o outro permanece constante (octaédricos); para o QS a variação é inversa: o QS_O varia linearmente, enquanto que permanece constante nos sítios tetraédricos.

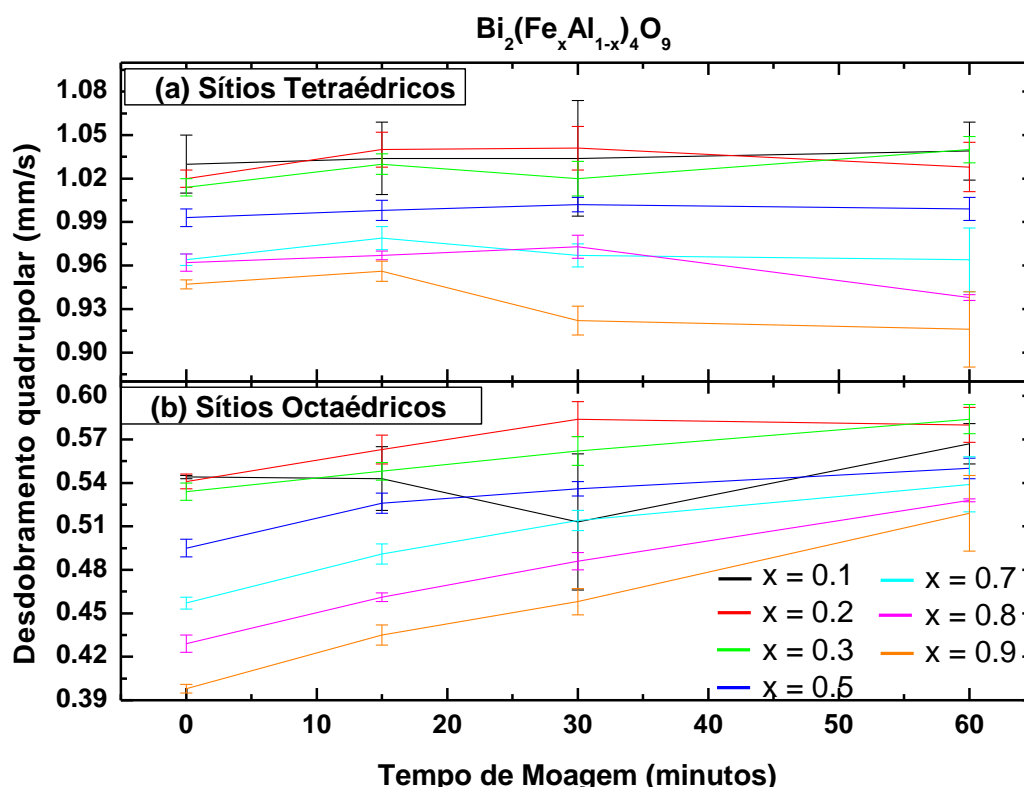


Figura 4.1.21: Desdobramento quadrupolar vs tempo de moagem, para os sítios coordenados tetraédricamente (superior) e octaédricamente (inferior) na solução sólida $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$.

O espectro da amostra tratada mecanicamente (Figura 4.1.11a) exibe um significativo aumento do desdobramento quadrupolar do ferro coordenado octaedricamente, quando comparado com a amostra em equilíbrio com $x = 0.50$ (Figura 4.1.5 e Tabela 4.1.2) e com a amostra “de re-equilíbrio” (Figura 4.1.11b). O desdobramento tem um valor de aproximadamente 0.55 mm.s^{-1} , o qual deve ser comparado ao desdobramento de aproximadamente 0.50 mm.s^{-1} para as outras amostras. O valor de 0.55 mm.s^{-1} é próximo do máximo valor observado para os QS_O respectivo às pequenas concentrações de ferro das amostras em equilíbrio (ver Figura 4.1.8).

Assim, parece que o enriquecimento de íons de alumínio nas colunas dos sítios octaédricos está associado com e é a razão para a distorção da coordenação octaédrica do ferro em baixa concentração de ferro, causando o aumento da interação quadrupolar nesses sítios com a diminuição da concentração de ferro.

Um comentário final em relação à Figura 4.1.11a diz respeito às atribuições de sítios e às estratégias de ajuste escolhidas no presente trabalho. A distribuição de não-equilíbrio de cátions alcançada nas amostras tratadas mecanicamente representa as mais expressivas concentrações de ferro nas duas sub-redes, como relatado na literatura para o sistema $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Portanto, é de importância ainda maior no contexto atual do que a substituição estratégica utilizada por *Kostiner* and *Shoemaker* [4], segundo a qual aproximadamente 6 % do total de ferro foram substituídos por cromo, resultando em uma razão de área experimental de $A_O/A_T \approx 0.88$. Em nosso caso, a qualidade do critério de ajuste χ^2 , para a Figura 4.1.11a assume um valor de 1.25 para a presente estratégia de ajuste, usando um dubleto interno para os sítios octaédricos e um dubleto externo para os sítios tetraédricos. Para efeitos de comparação, um ajuste usando dois dubletos superpostos produziria um $\chi^2 = 1.80$. Portanto, a qualidade muito superior do ajuste obtido no primeiro caso, fornece um forte argumento para a validade da estratégia adotada neste trabalho. Deve-se admitir, no entanto, que o valor do $\chi^2 = 1.25$, para a amostra tratada mecanicamente, é significativamente maior do que os valores normalmente observados em nossos ajustes, o qual consistentemente foram observados valores próximo de 1.0 (exemplo, $\chi^2 = 1.003$ para a Figura 4.1.11b). Isto pode ser devido à ação do processo de moagem de alta energia que leva à fragmentação da amostra causando a formação de certa fração das partículas em escala nanométrica. Este processo está associado com a formação de espécimes de ferro experimentando novos ambientes, exemplo, nos limites dos nanocristalitos e assim, podem levar à formação de novos componentes no espectro Mössbauer, que não foram contabilizados nos ajustes.

A Figura 4.1.22 mostra as curvas de magnetização em função do campo aplicado, obtidos na temperatura de 5 K, para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0 \leq x \leq 1.0$. Como podemos ver, as curvas são compatíveis com sistemas desordenados (paramagnéticos) ou antiferromagnéticos, com exceção da amostra $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ ($x = 0$), a qual mostra um comportamento diamagnético. Como veremos adiante, quando $x \geq 0.5$, o sistema está antiferromagneticamente orientado, em 5 K, enquanto que para $x < 0.5$ o comportamento paramagnético prevalece. Observe-se que o comportamento antiferromagnético foi relatado anteriormente para o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [12].

Também podemos notar que a magnetização para a série completa, i.e., de $x = 0.1$ até $x = 1.0$, não satura, nem mesmo em um campo $H_{\text{ext}} = 5$ T. Traçando M vs. $1/H_{\text{Ext}}$ – como no procedimento aplicado por M. Myndyk. [13] – pode-se estimar o valor da magnetização de saturação da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ (ver Figura 4.1.23 e tabela anexada na figura). Note-se no gráfico, que a magnetização de saturação aumenta de $x = 0.1$ até $x = 0.2$; a partir de $x = 0.2$, no entanto, o comportamento antiferromagnético da amostra começa a prevalecer, o que progressivamente acontece até a amostra pura em ferro ($x = 1.0$). O fato de um átomo não magnético aumentar a magnetização de saturação do sistema $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, se deve ao ordenamento antiferromagnético desse sistema e, nesse caso, a introdução de alumínio faz com que alguns momentos que antes se cancelavam, agora comecem a ter uma pequena contribuição.

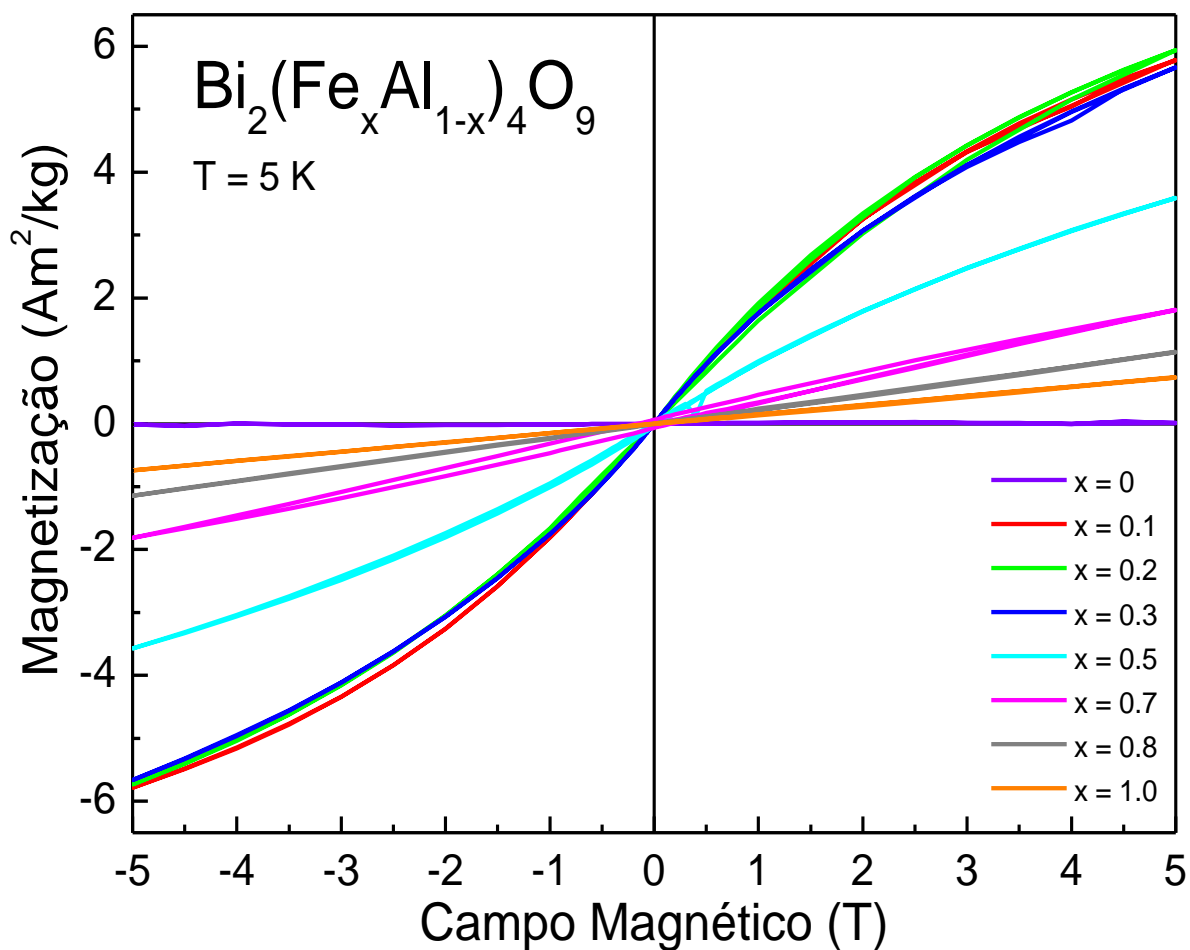


Figura 4.1.22: Magnetização *versus* campo aplicado, para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $0 \leq x \leq 1.0$.

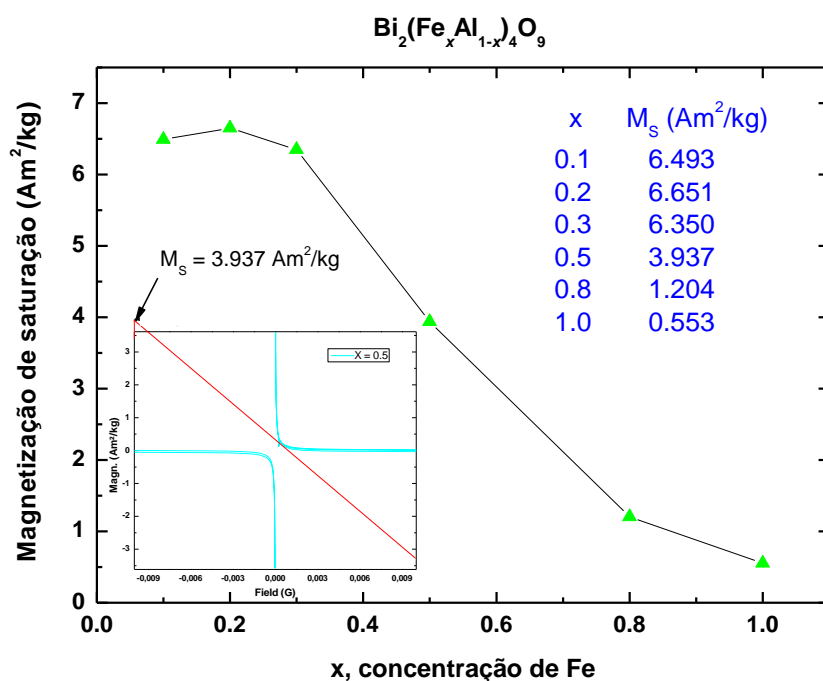


Figura 4.1.23: Magnetização de saturação, como derivado das medidas em 5 K, *versus* x , para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. A inserção exemplifica o procedimento da referência [13].

As curvas de suscetibilidade magnética para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, nas várias concentrações de ferro, estão mostradas nas Figuras 4.1.24, 4.1.25, 4.1.26, 4.1.27 e 4.1.28. Como podemos ver, a curva da Figura 4.1.24 exibe um máximo em, aproximadamente, 265 K, o qual pode ser associado com a temperatura de Néel (T_N) da amostra $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [1]. As Figuras 4.1.25 e 4.1.26 também exibem máximos em aproximadamente 110 K e 5 K, respectivamente, e que também estão associados às temperaturas de Néel (T_N) dos sistemas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ [1]. As soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x < 0.5$ (Figuras 4.1.27 e 4.1.28) não apresentam máximos, o que significa que não transitam para o estado antiferromagnético até a menor temperatura de medida (2 K).

As medidas de suscetibilidade (*Field-cooled (FC)* e *zero-field-cooled (ZFC)*) abaixo da temperatura de ordenamento antiferromagnético (T_N) revelam dependência do campo nas amostras (Figuras 4.1.24, 4.1.25, e 4.1.26). Colocando tais amostras dentro do magnetômetro com o campo magnético aplicado (*FC*), resulta em um comportamento que é, aparentemente, ferrimagnético, enquanto que quando colocada dentro do magnetômetro com o campo magnético desligado (*ZFC*), produz um comportamento que é característico de um antiferromagneto, o qual demonstra o comportamento de vidro de spin para $0.5 \leq x \leq 1.0$. Nenhuma dependência do campo foi observada para as amostras com $x < 0.5$, onde *ZFC* e *FC* exibem curvas de susceptibilidade paramagnética idênticas.

A temperatura de Néel em função da concentração de alumínio para o sistema $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ está mostrada na Figura 4.1.29. T_N foi determinada como sendo a temperatura do ponto de inflexão abaixo do máximo [1,14]. Como podemos ver, a temperatura de Néel não varia significativamente com x para $0.1 \leq x \leq 0.5$. Aumenta quase que linearmente para $x > 0.5$. A presença de alumínio (diamagnético) causa uma perturbação na interação de troca entre átomos de ferro, suficientemente grande para fazer cair a temperatura de ordenamento de 265 K (para $x = 1.0$) para 5 K (para $x = 0.5$). Fica claro que a

dopagem de alumínio de até $x = 0.5$ extingue a temperatura de transição da fase antiferromagnética. Concentrações maiores que 0.5 causam uma diminuição gradual da temperatura de transição até zero [1].

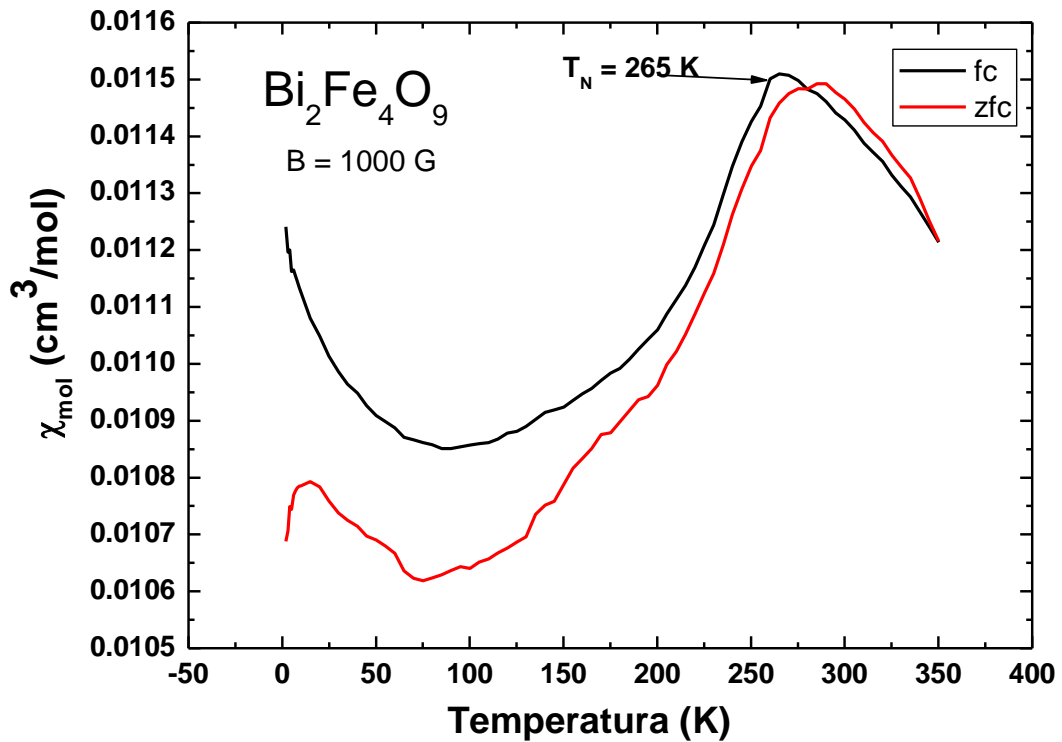


Figura 4.1.24: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

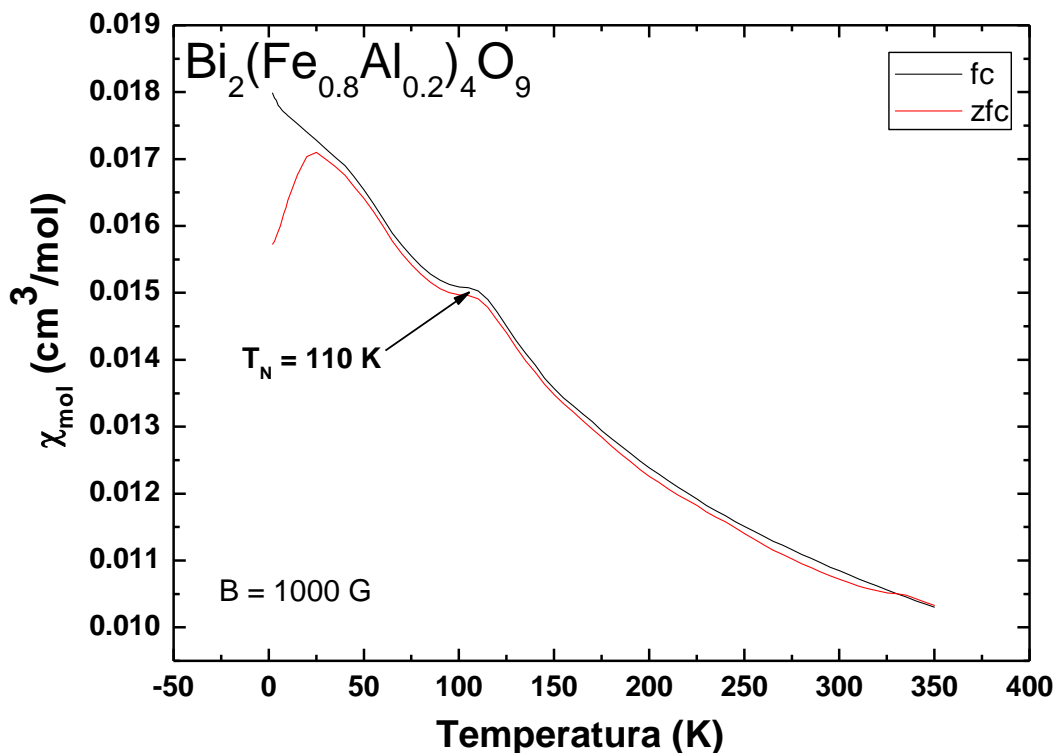


Figura 4.1.25: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$.

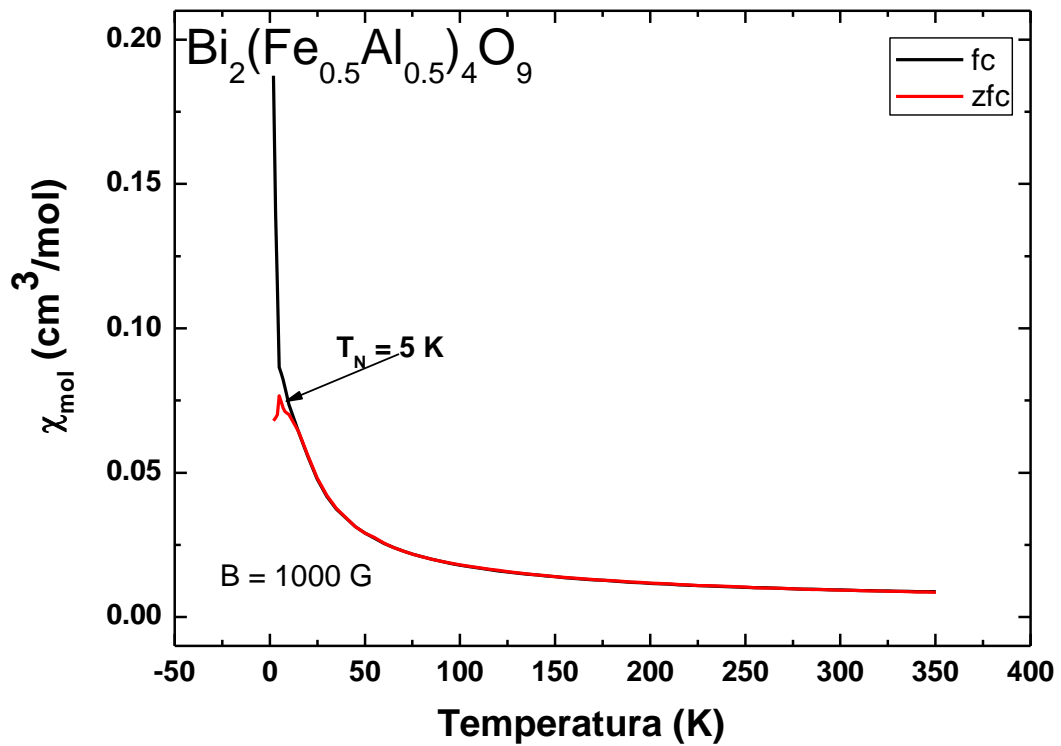


Figura 4.1.26: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$.

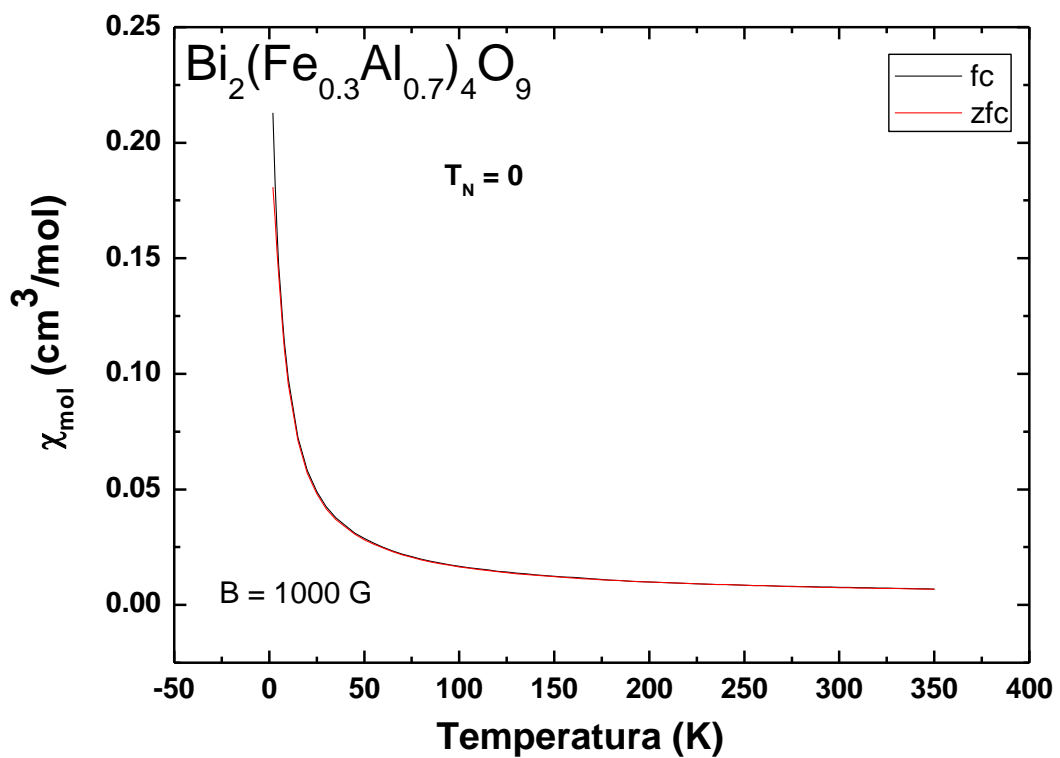


Figura 4.1.27: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$.

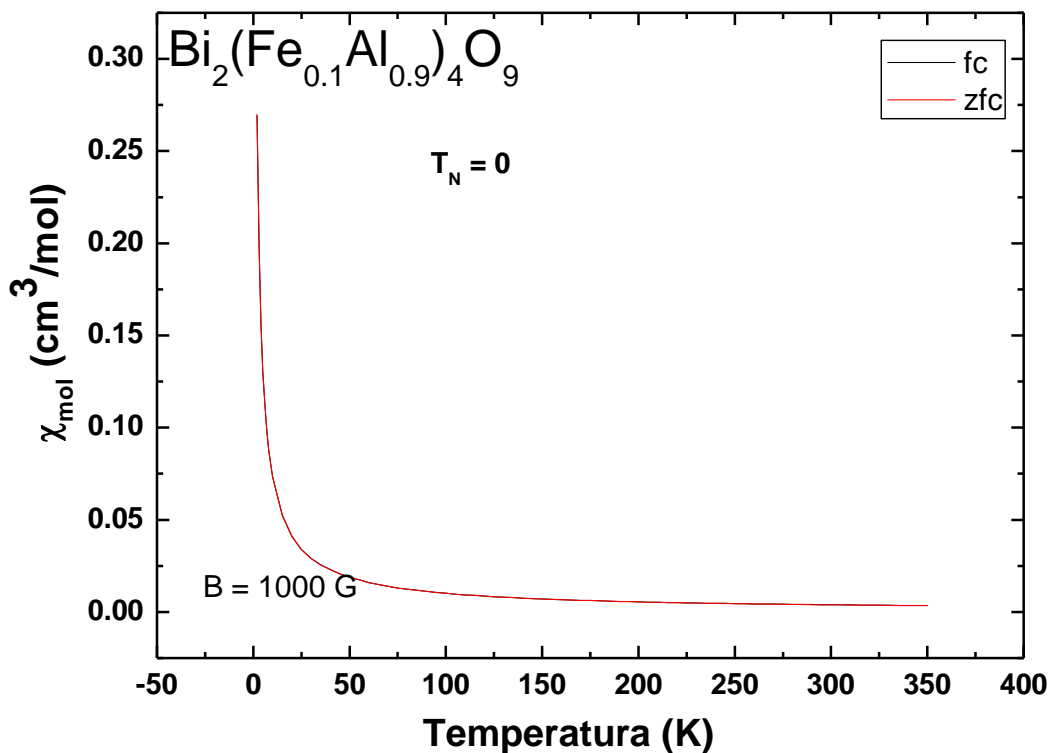


Figura 4.1.28: Susceptibilidade magnética em função da temperatura, para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$.

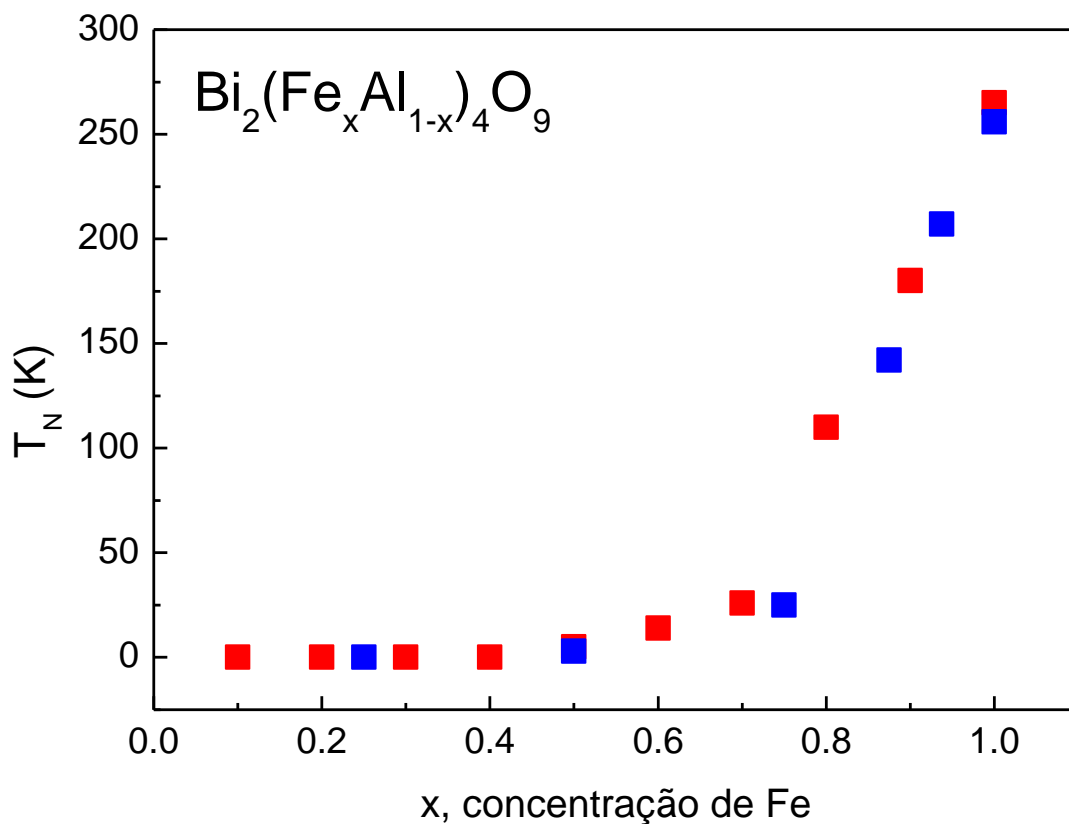


Figura 4.1.29: Temperatura de Néel *versus* concentração de ferro, para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Comparação entre os nossos dados (em vermelho) e dados da literatura (em azul) [1].

As medidas de magnetização vs. campo aplicado, para as amostras submetidas à moagem de alta energia, estão mostradas nas Figuras 4.1.30, 4.1.31, 4.1.32, 4.1.33, e 4.1.34. Como podemos notar, todas as amostras da série exibem curvas compatíveis com sistemas paramagnéticos ou antiferromagnéticos. Como veremos adiante (Figs. 4.1.35, 4.1.36, 4.1.37, 4.1.38 e 4.1.39), quando $x < 0.5$, o sistema está paramagneticamente orientado, em 5 K, enquanto que para $x \geq 0.5$ o comportamento antiferromagneticamente prevalece., mesmo quando submetidas à moagem de alta energia. Isso confirma, ainda mais, que a moagem de, até, 60 minutos não altera muito a estrutura magnética da mulita. Assim como antes, também estimamos o valor da magnetização de saturação, graficando M versus $1/H_{Ext}$. Para $x = 0.7$ e $x = 0.5$, onde a concentração de ferro é maior, enquanto o tempo de moagem aumenta de $t = 0$ até $t = 60$ minutos, a magnetização de saturação aumenta quase que linearmente. Esse aumento da magnetização, em muitos casos, se deve ao fato do tamanho de partícula diminuída devido à moagem. Portanto, concluímos que esse aumento se deve à contribuição superparamagnética de alguns dos grãos em escala nanométrica. Os spins antiparalelos (180°), quando da aplicação da moagem de alta energia, sofrem uma re-orientação em relação ao alinhamento original e isso implica em um aumento de magnetização, como observado nos sistemas $Bi_2(Fe_xAl_{1-x})_4O_9$, com $x = 0.5$ e 0.7 (Figura 4.1.30 e 4.1.31).

Para os sistemas com $x < 0.5$ (i.e., de baixa concentração de ferro) o comportamento mencionado anteriormente deixa de valer. Observando a solução sólida com $x = 0.3$ (Figura 4.1.32), certifica-se que quanto maior o tempo de moagem, menor é a magnetização de saturação (ver tabela 4.1.5); para $x = 0.1$ (ver Figura 4.1.34) também é observada uma diminuição quase que linear da magnetização. Entretanto, para a amostra $x = 0.2$, a magnetização de saturação praticamente não varia com o tempo de moagem. Saliente-se que em $x = 0.2$ foi observado o maior valor de magnetização, saindo da linearidade da variação da magnetização com a concentração de ferro (ver Figura 4.1.22). A explicação para tal pode ser entendida imaginando o caso de sistemas orientados ferromagneticamente que, ao serem

submetidos a moagem, têm seus momentos desorientados, com um ângulo diferente de zero e, desse modo, com sua magnetização diminuída. Na verdade, é o que acontece para os sistemas com alto teor de Al.

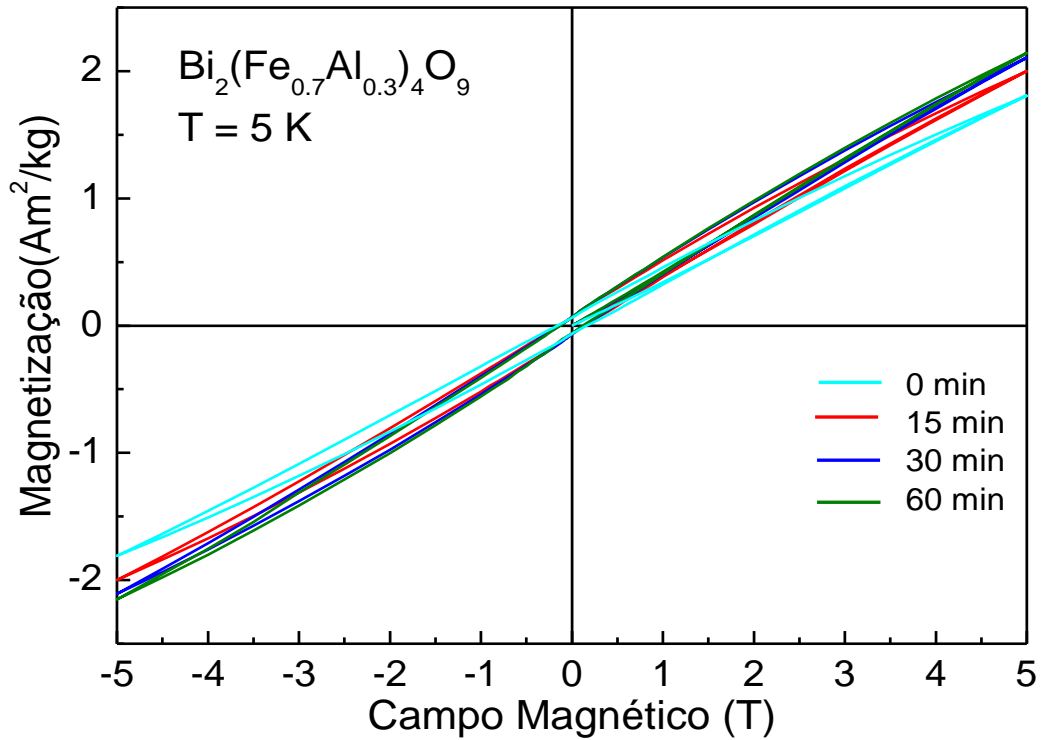


Figura 4.1.30: Magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ moída e tratada por diferentes períodos de tempo.

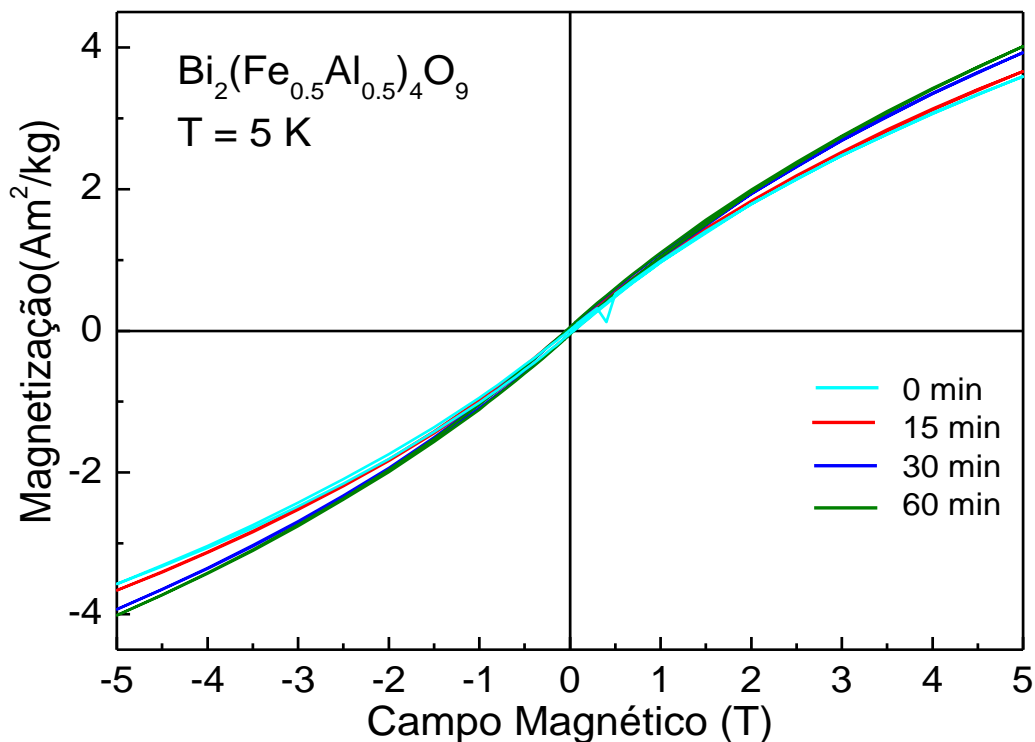


Figura 4.1.31: Magnetização *versus* campo aplicado, para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ por diferentes períodos de tempo.

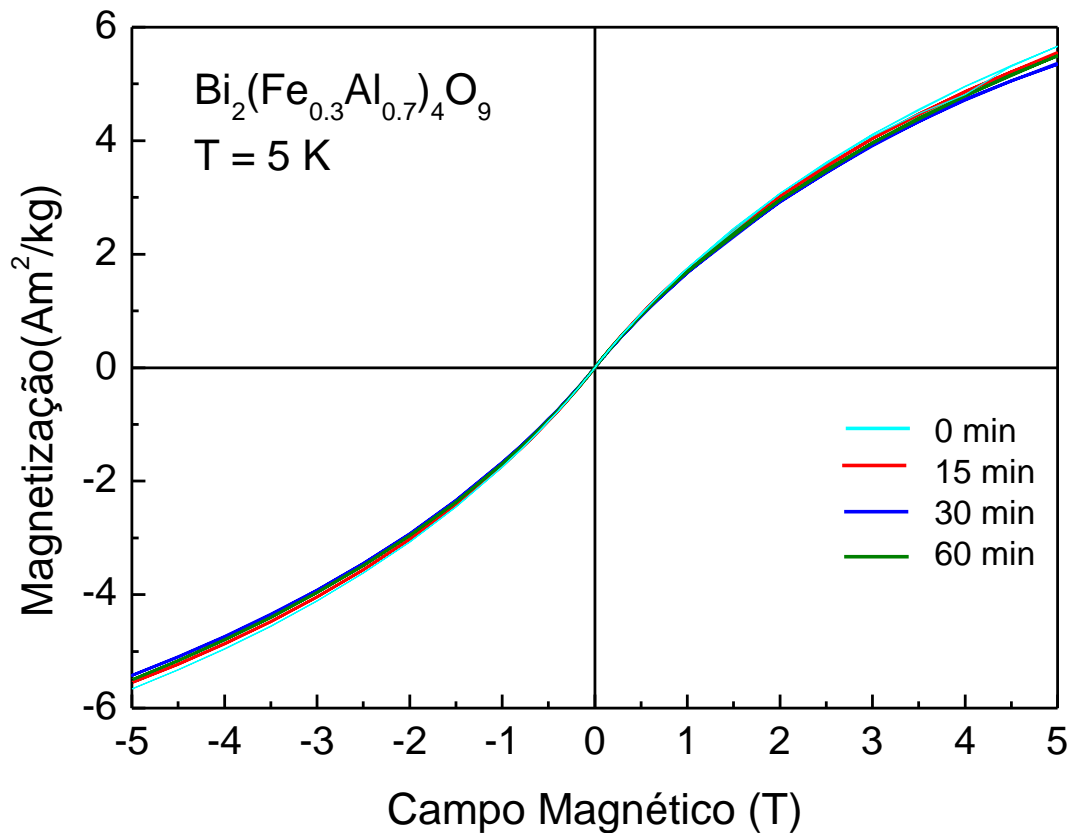


Figura 4.1.32: Magnetização *versus* campo aplicado para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ por diferentes períodos de tempo.

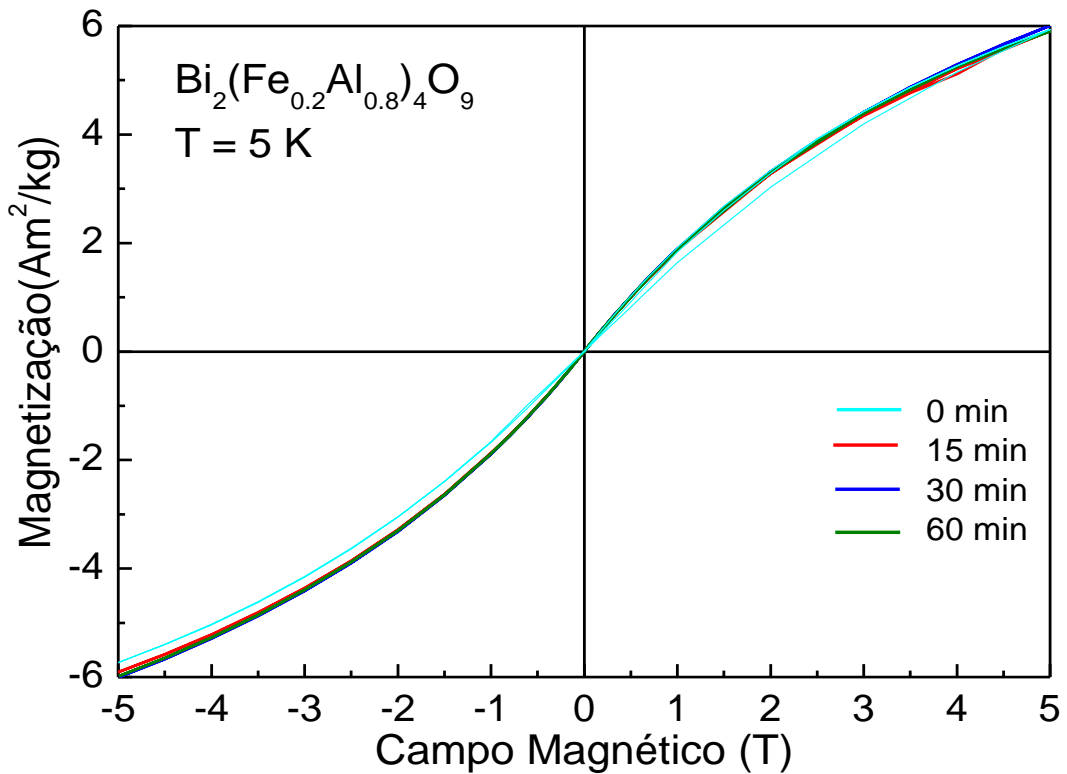


Figura 4.1.33: Magnetização *versus* campo aplicado para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ por diferentes períodos de tempo.

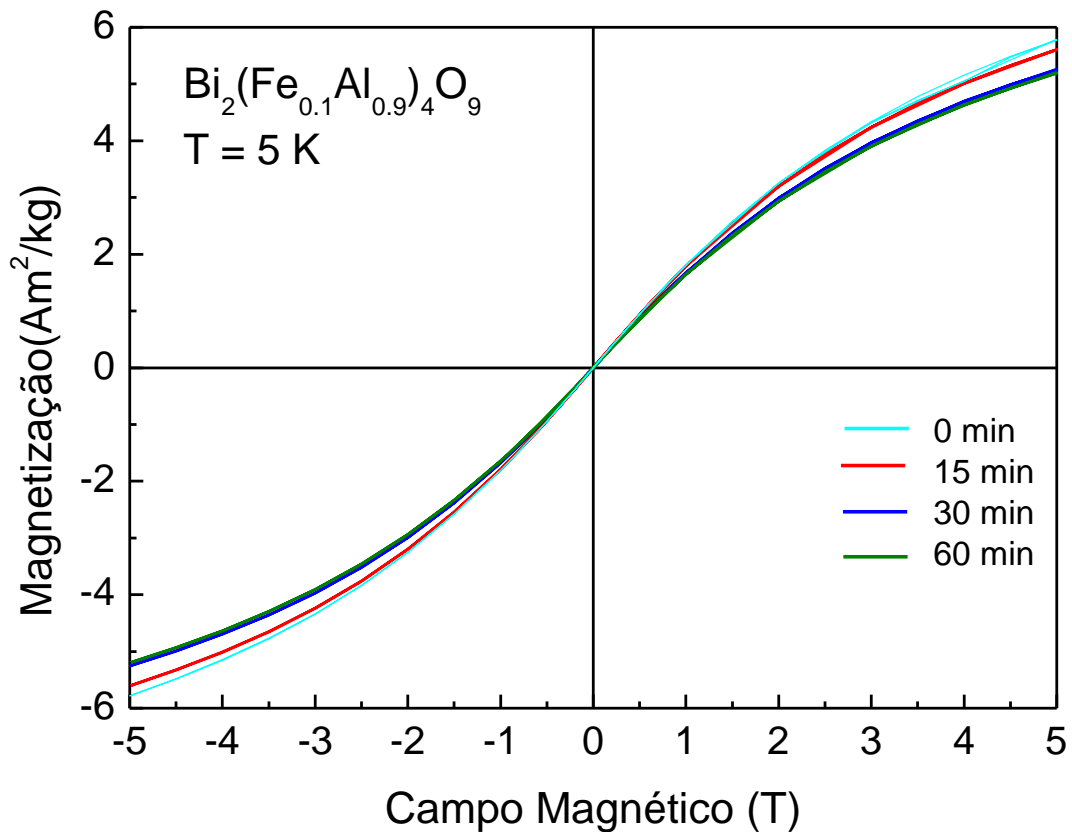


Figura 4.1.34: Magnetização *versus* campo aplicado para a amostra tratada e moída $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ por diferentes períodos de tempo.

Tabela 4.1.5: Magnetização de saturação para as amostras tratadas e moídas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

x	Tempo de moagem (minutos)	M_S (Am^2/kg)
0.1	0	6.493
	15	6.297
	30	5.912
	60	5.902
0.2	0	6.651
	15	6.675
	30	6.758
	60	6.636
0.3	0	6.350
	15	6.211
	30	6.043
	60	6.140
0.5	0	3.937
	15	4.060
	30	4.349
	60	4.448
0.7	0	1.916
	15	2.126
	30	2.267
	60	2.300

As curvas de suscetibilidade magnética (*FC* e *ZFC*) para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, submetida a diferentes tempos de moagem, estão graficadas nas Figuras 4.1.35, 4.1.36, 4.1.37, 4.1.38 e 4.1.39. Nenhuma modificação foi observada para as amostras submetidas a $t = 0, 15, 30$, e 60 minutos de moagem (especificamente no valor da temperatura de Néel); ou seja, os gráficos de suscetibilidade magnética, depois das amostras serem submetidas a moagem de alta energia, são exatamente os mesmos, com os mesmo valores de temperatura de Néel. Desse modo, fica evidente que a estrutura cristalina para essas amostras é a mesma que a das amostras sem a indução de redistribuição de cátions. Caso contrário, picos adicionais ou deslocamentos em suas suscetibilidades magnéticas seriam bem evidentes.

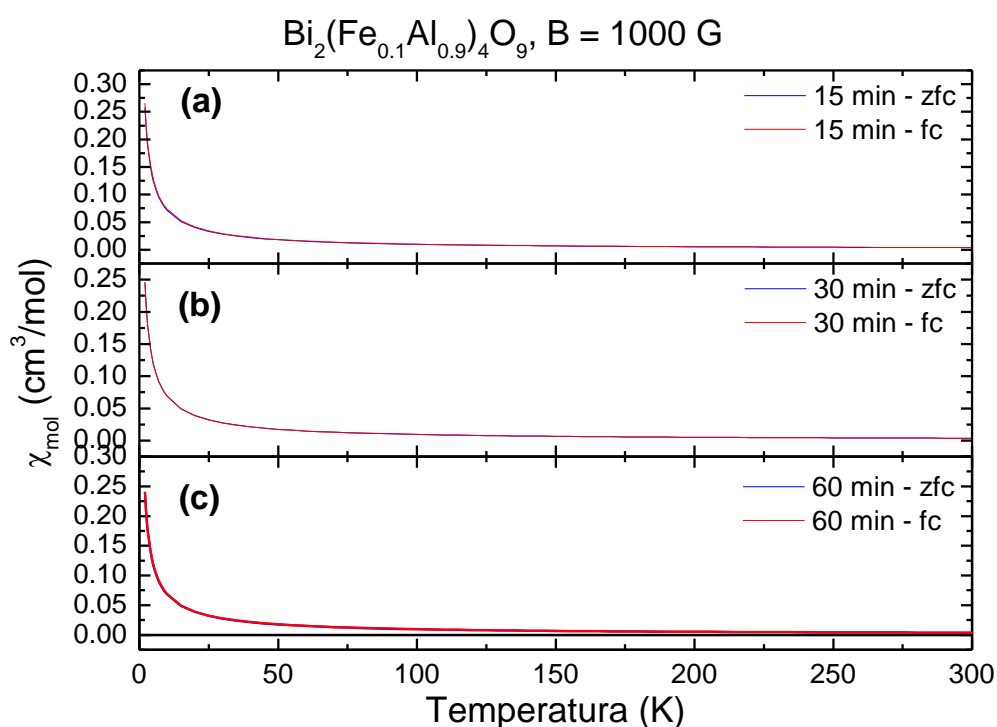


Figura 4.1.35: Susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*) em função da temperatura, para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ moída por 15 (a), 30 (b) e 60 minutos (c).

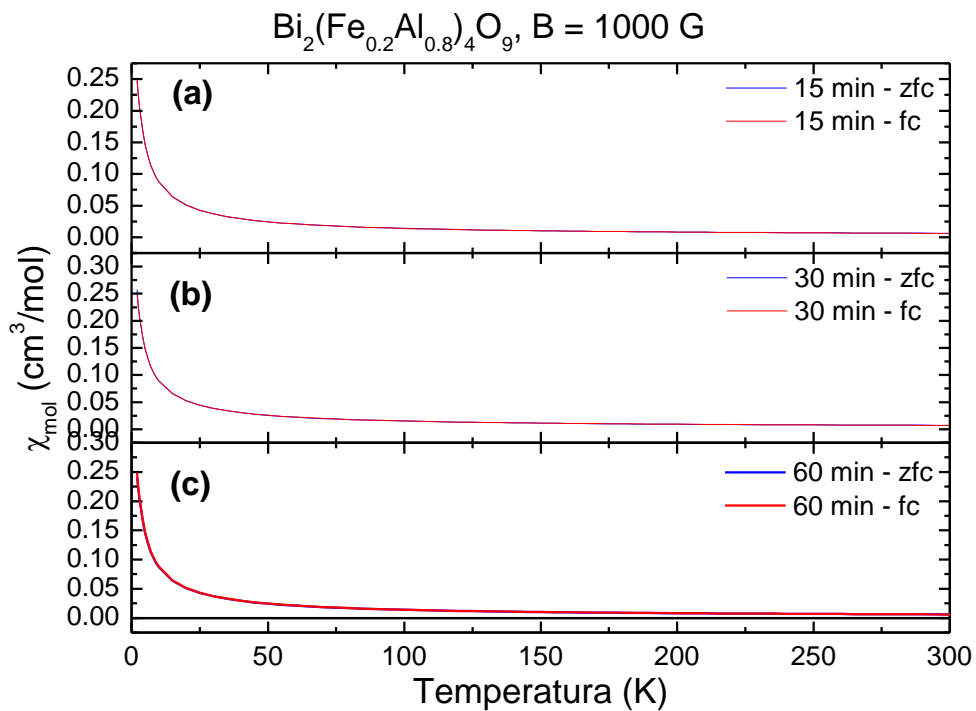


Figura 4.1.36: Susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*) em função da temperatura, para a solução $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ moída por 15 (a), 30 (b) e 60 minutos (c).

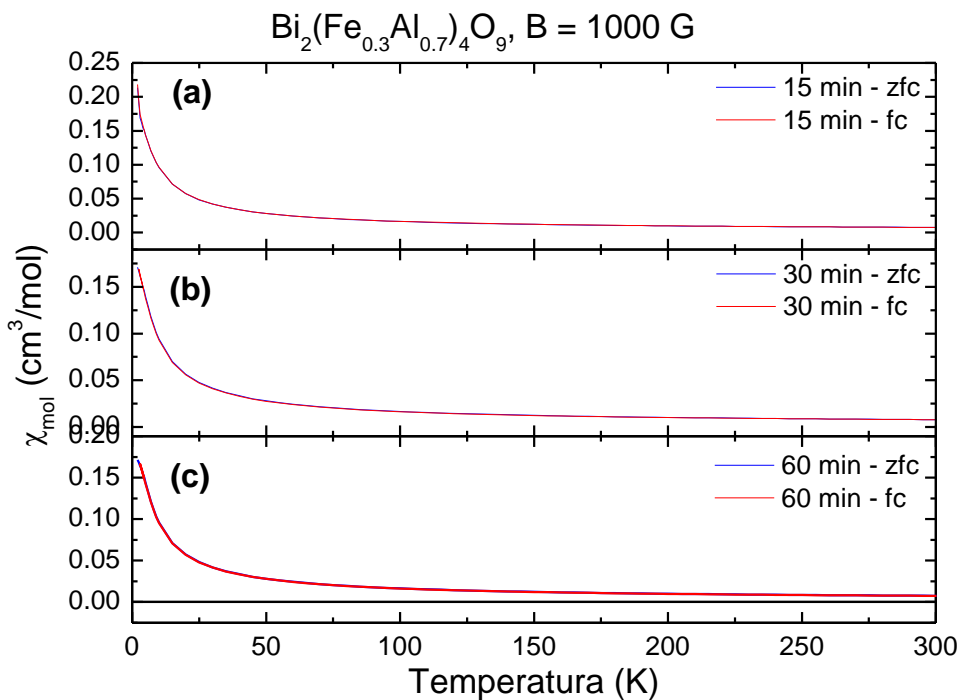


Figura 4.1.37: Susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*) em função da temperatura, para a solução $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ moída por 15 (a), 30 (b) e 60 minutos (c).

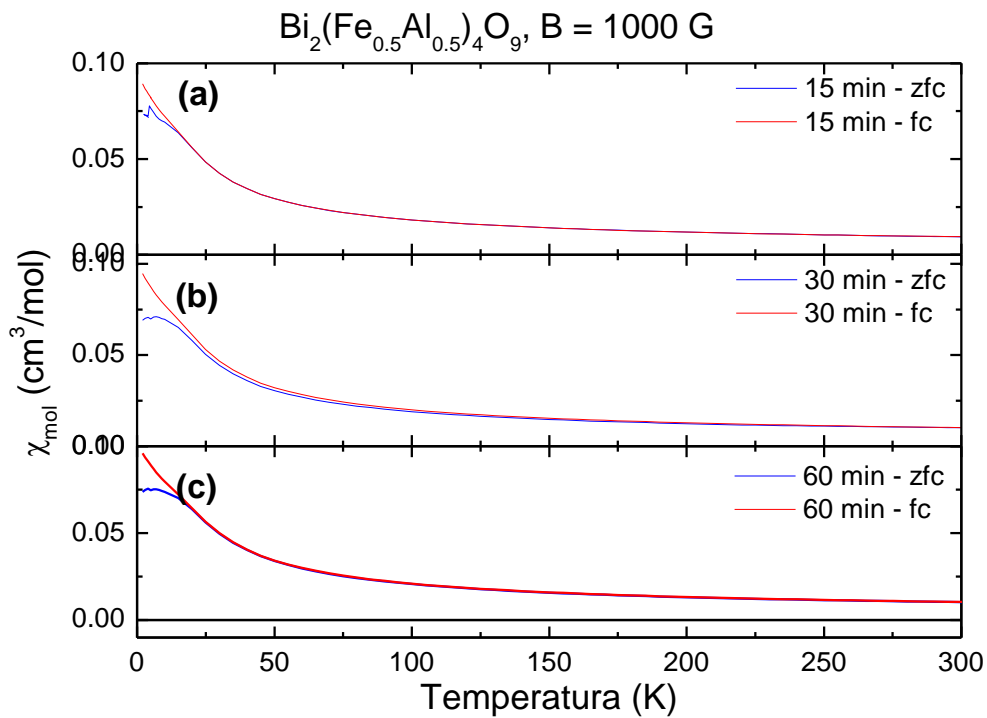


Figura 4.1.38: Susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*) em função da temperatura, para a solução $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$ moída por 15 (a), 30 (b) e 60 minutos (c).

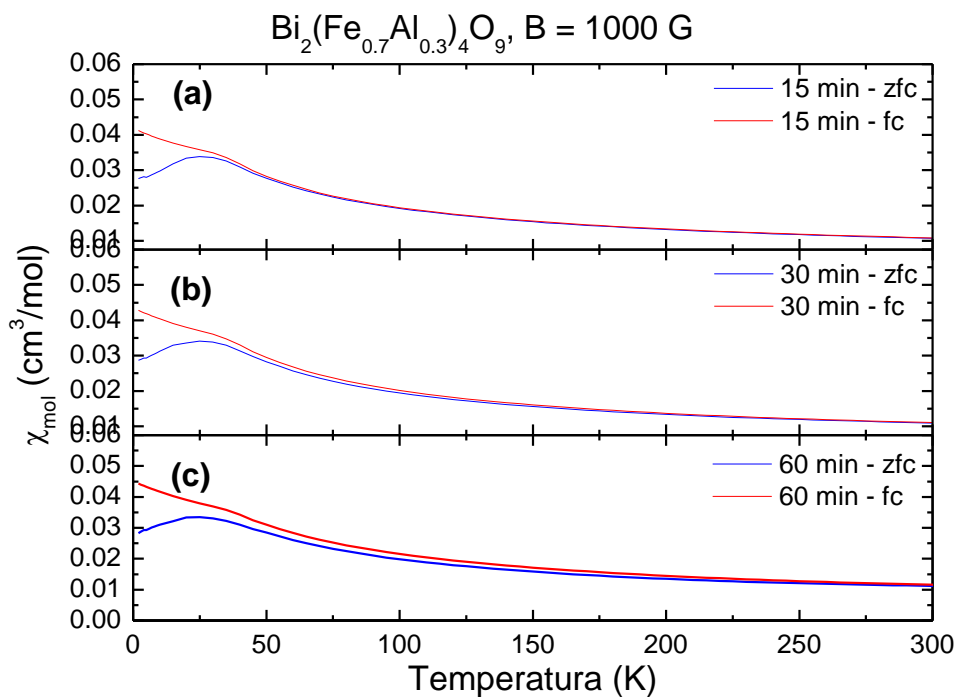


Figura 4.1.39: Susceptibilidade magnética (*ZFC* e *FC*) em função da temperatura, para a solução $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ moída por 15 (a), 30 (b) e 60 minutos (c).

As medidas de infravermelho foram feitas para as soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $0 \leq x \leq 1.0$, no intervalo de número de onda de 400 até 1000 cm^{-1} . Nas Figuras 4.1.40 e 4.1.41 estão dispostos os resultados para as amostras $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, respectivamente. Como podemos observar, os espectros são caracterizados, basicamente, por três grupos distintos de bandas [15]. Um deslocamento das bandas de menor número de onda, indo de $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ para $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, pode ser observado na Figura 4.1.42. Este deslocamento diminui para números de onda menores, à medida que a concentração de ferro aumenta. Isto é causado por uma diminuição da constante de força vibracional, como uma consequência da maior distância do Fe^{3+} -O comparada a distância do Al^{3+} -O [15], uma vez que o raio iônico do $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$. Todos os espectros foram ajustados com 10 modos de vibrações (melhor observado para $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$), utilizando funções gaussianas, com os valores máximos de absorção dados para a série completa dispostos na tabela 4.1.6. Todas as bandas apresentadas na faixa de 400 até 1000 cm^{-1} são atribuídas aos modos de vibração de estiramentos e torções do M-O dos grupos de octaedros e tetraedros (ver tabela 4.1.6). As bandas foram classificadas de acordo com a notação utilizada por Voll *et al.* (2006) [15] e Voll *et al.* (2001) [16].

Os compostos intermediários da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ mostram um desdobramento e deslocamento das bandas de absorção de altas energias em relação aos compostos $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ centradas em 807 cm^{-1} e 922 cm^{-1} , respectivamente. Para $x < 0.5$, isto é, para baixas concentrações de ferro, a banda D se desdobra em dois modos de vibrações (ver Figuras 4.1.43, 4.1.44 e 4.1.45), enquanto que para $x \geq 0.5$ os espectros de absorção do infravermelho apresentam um modo de vibração adicional, ou seja, nesse caso observamos um tripleto na banda D. A banda D é atribuída as vibrações do tipo estiramento dos sítios tetraédricos [15].

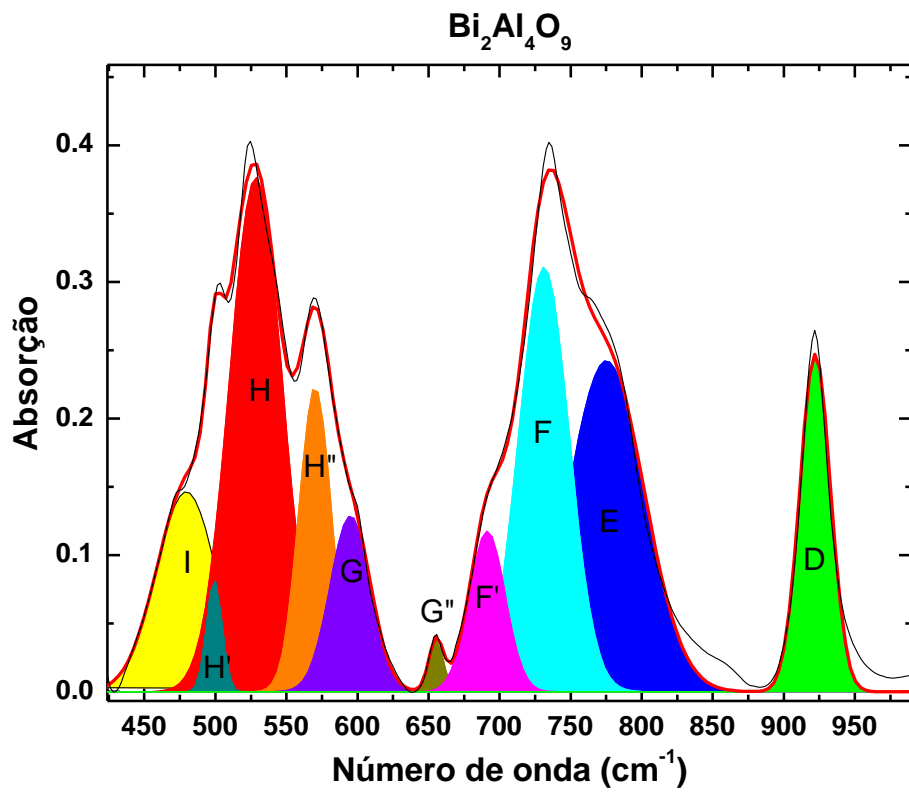


Figura 4.1.40: Espectro de infravermelho para o Bi₂Al₄O₉.

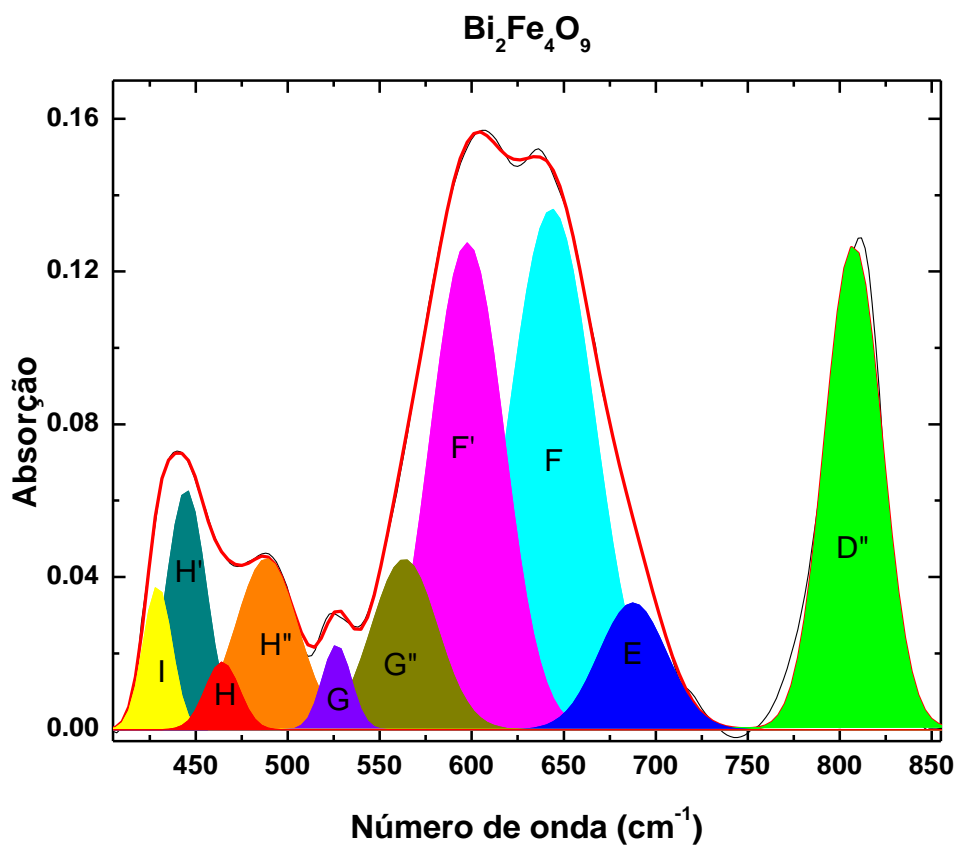


Figura 4.1.41: Espectro de infravermelho para o Bi₂Fe₄O₉.

Nos casos do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$, todos os sítios são ocupados apenas por um único tipo de átomo, Al ou Fe, e, portanto, apenas um pico simples devido à vibração de estiramento do tipo $M\text{-O}$ ($M = \text{Al}$ ou Fe) é observado (ver Figuras 4.1.40 e 4.1.41, respectivamente).

As medidas de infravermelho para $0 < x < 0.5$ (ver Figuras 4.1.43, 4.1.44 e 4.1.45) caracterizam-se por um desdobramento das bandas D em dois picos de absorção. A banda de maior energia, e mais intensa, é atribuída aos modos de vibração de estiramento com Al em ambos os pares tetraédricos (Al-O-Al), e a banda com menor intensidade, e de menor energia, é atribuída aos modos de vibração onde Al e o Fe entram nos sítios tetraédricos (Al-O-Fe e Fe-O-Al, respectivamente) [15].

Para $x \geq 0.5$, a banda D sofre um desdobramento de três picos de absorção (ver Figuras 4.1.46, 4.1.47, 4.1.48 e 4.1.49), diferentemente do caso para $x < 0.5$. Neste caso, o terceiro pico da banda de absorção, que é o de menor energia entre os três picos, é atribuído aos modos de vibração com o Fe em ambos os sítios tetraédricos (Fe-O-Fe). O fato de, para pequenas concentrações de ferro ($x < 0.5$), os espectros de infravermelho só apresentarem dois modos de vibrações, enquanto que para $x \geq 0.5$ apresentam três modos de vibrações é devido à preferência dos íons de ferro pelos sítios octaédricos para $x < 0.5$ no sistema $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Como a quantidade de ferro é pequena e o ferro apresenta preferência para os sítios octaédricos (para $x < 0.5$), então os modos de vibrações devido ao Fe nos sítios tetraédricos não é observado para baixas concentrações. Só é possível identificar esse modo de vibração quando a distribuição de ferro em ambos os sítios se torna aleatória (ou seja, para $x \geq 0.5$). Este resultado concorda plenamente com os resultados obtidos pelas medidas de espectroscopia Mössbauer (ver Figura 4.1.5 e 4.1.9) e do refinamento Rietveld (Figura 4.1.2 e tabela 4.1.3), os quais mostram a mesma preferência dos íons de ferro para os sítios octaédricos quando $x < 0.5$. Portanto, o aparecimento do terceiro modo de vibração na banda D (Figuras 4.1.46, 4.1.47, 4.1.48 e 4.1.49) (para $x \geq 0.5$) está relacionado ao fato da quantidade de Fe nos sítios tetraédricos está aumentando até que a distribuição de ferro fique

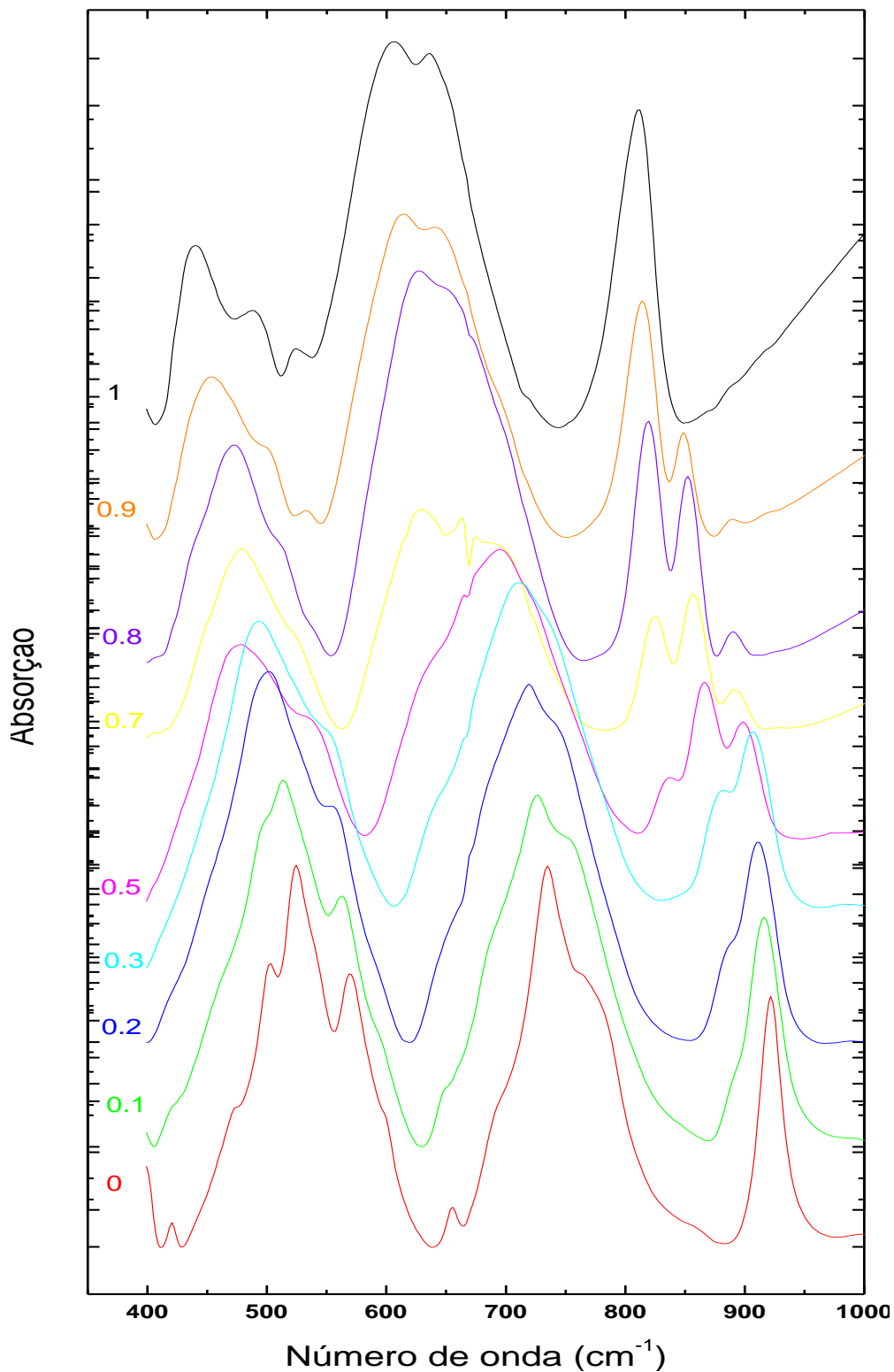


Figura 4.1.42: Espectros de infravermelhos (FTIR) para a série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0 \leq x \leq 1.0$.

aleatória em ambos os sítios no sistema $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Também podemos citar o fato que para $x < 0.5$, as áreas dos espectros do infravermelho, referentes aos modos de vibrações de estiramento dos sítios octaédricos (bandas H, H' e H''), apresentam intensidades bem maiores

quando comparadas à intensidade quando $x \geq 0.5$. Isto indica, realmente, que existe uma preferência do ferro para os sítios octaédricos quando $x < 0.5$ e que essa preferência deixa de existir e se torna aleatória para $x \geq 0.5$.

As bandas D e E são atribuídas aos modos de estiramento dos tetraedros Al(Fe)-O₄, vibrando essencialmente perpendicular ao plano (001) [15]. A banda E é fortemente influenciada pelas bandas F, as quais são atribuídas as vibrações de torção de pares tetraedros Al(Fe)-O-Al(Fe) [15]. As bandas G, fortemente sobrepostas pelas bandas F e H, são atribuídas às vibrações de torção do O-Al(Fe)-O [15]. As bandas H são atribuídas às vibrações de estiramento do Al(Fe)-O nas coordenações octaédricas [15]. Finalmente, as bandas I são atribuídas às vibrações de torção Al(Fe)-O-Al(Fe).

O deslocamento das posições dos picos das bandas de altas energias (banda D) é, para todas as amostras, mostrado na Figura 4.1.50. Pode ser visto que o desdobramento das posições dos picos varia linearmente com a concentração de ferro.

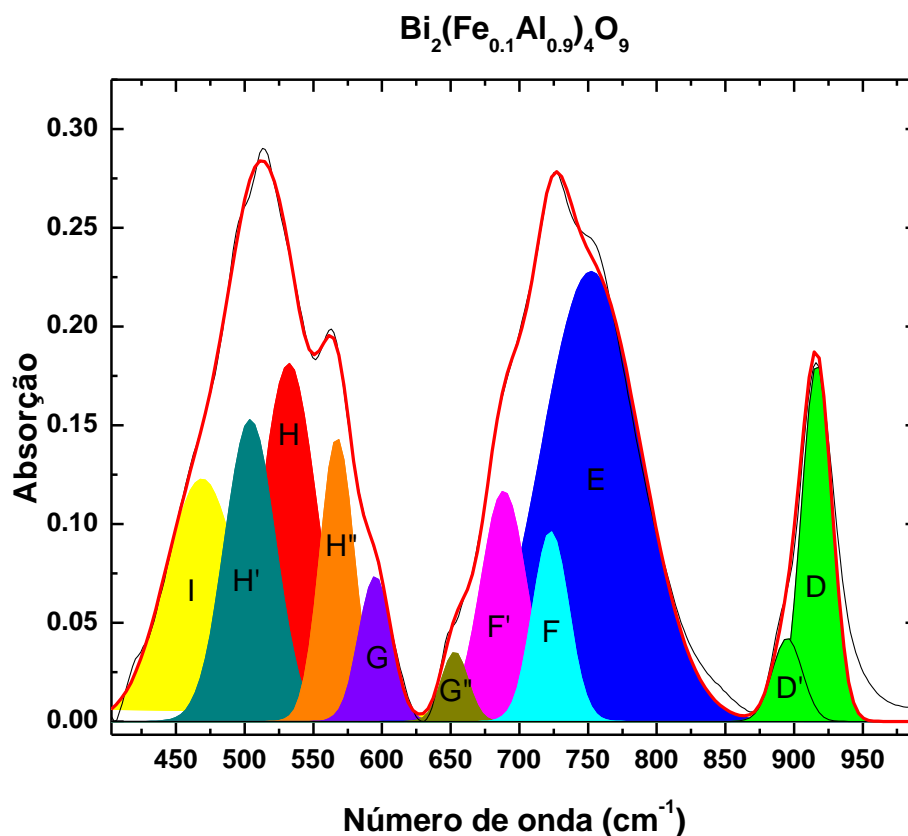


Figura 4.1.43: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$.

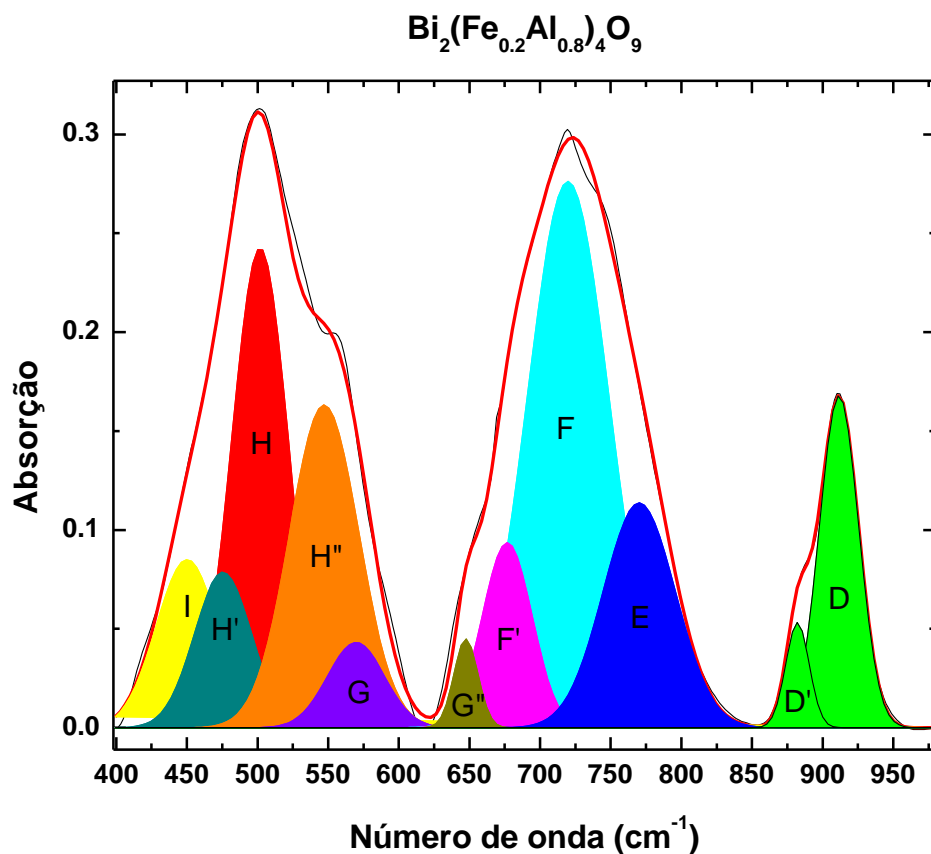


Figura 4.1.44: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$.

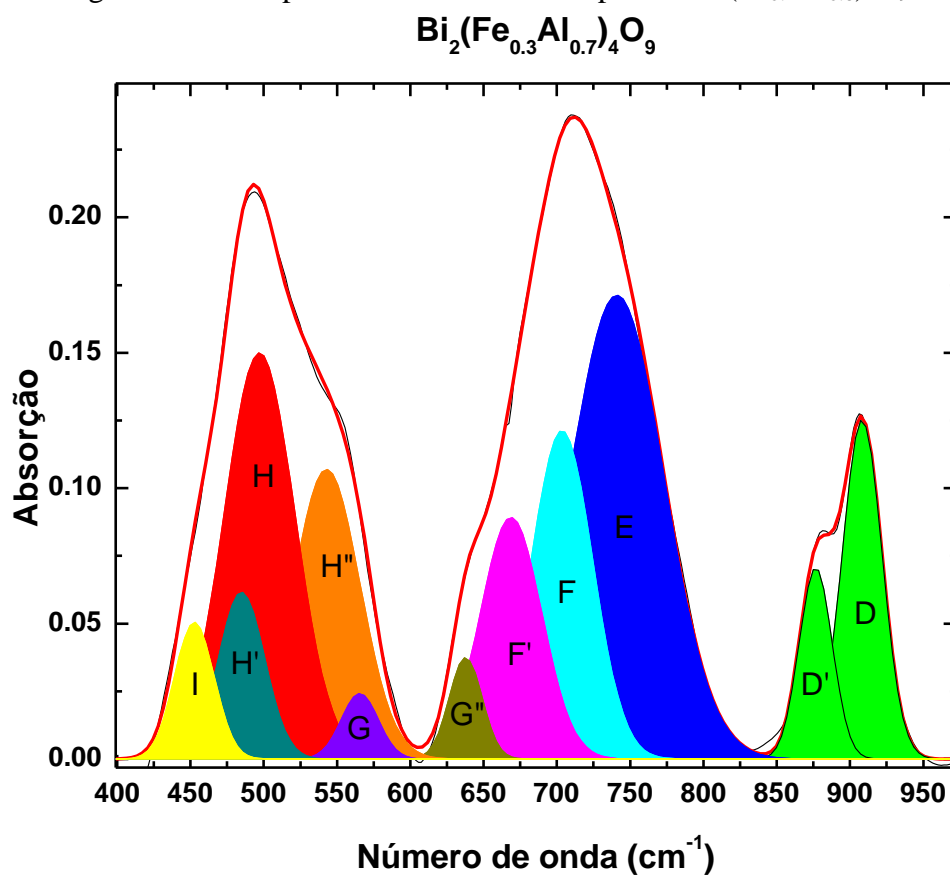


Figura 4.1.45: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$.

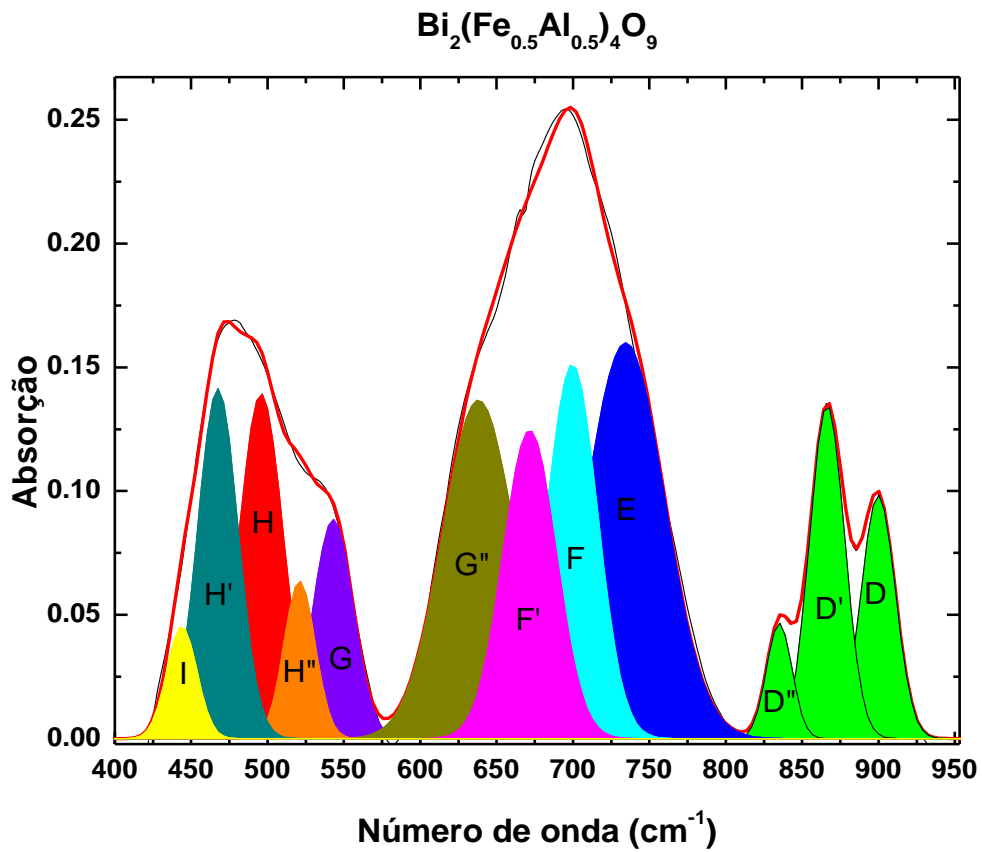


Figura 4.1.46: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$.

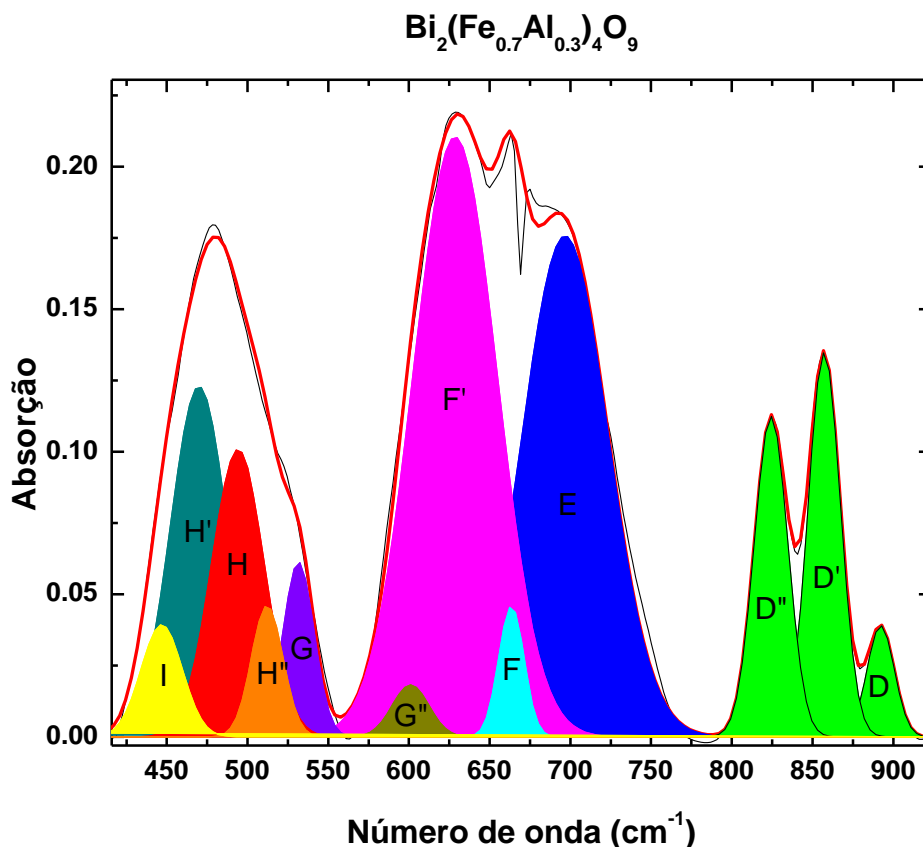


Figura 4.1.47: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$.

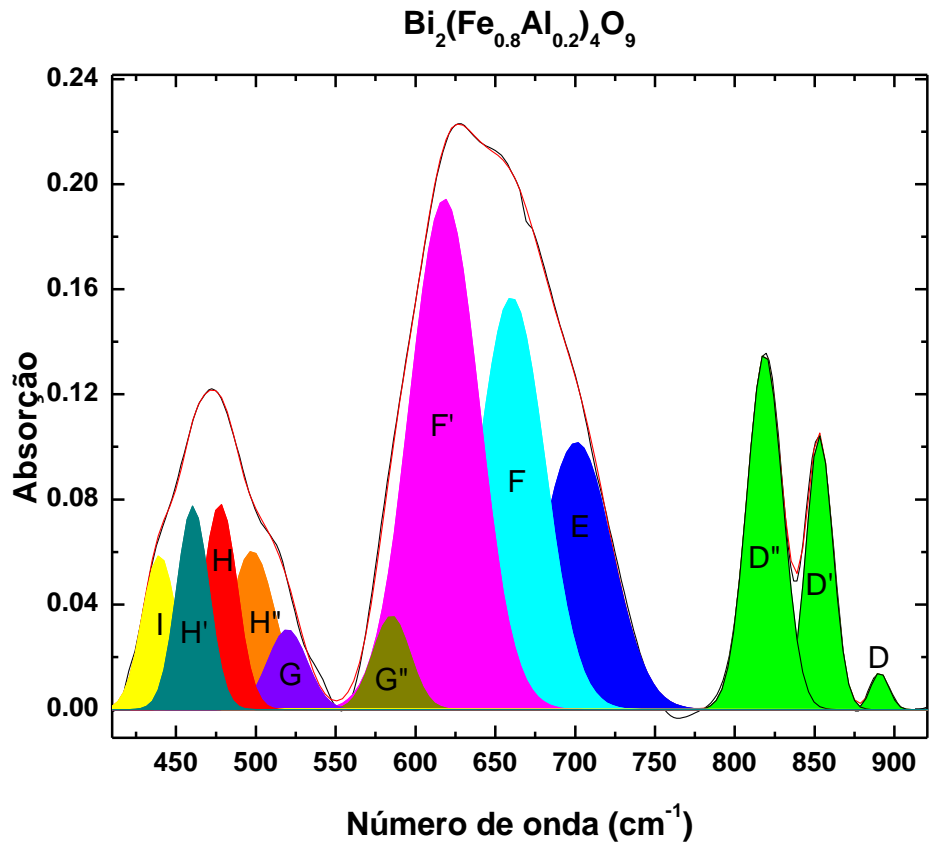


Figura 4.148: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$.

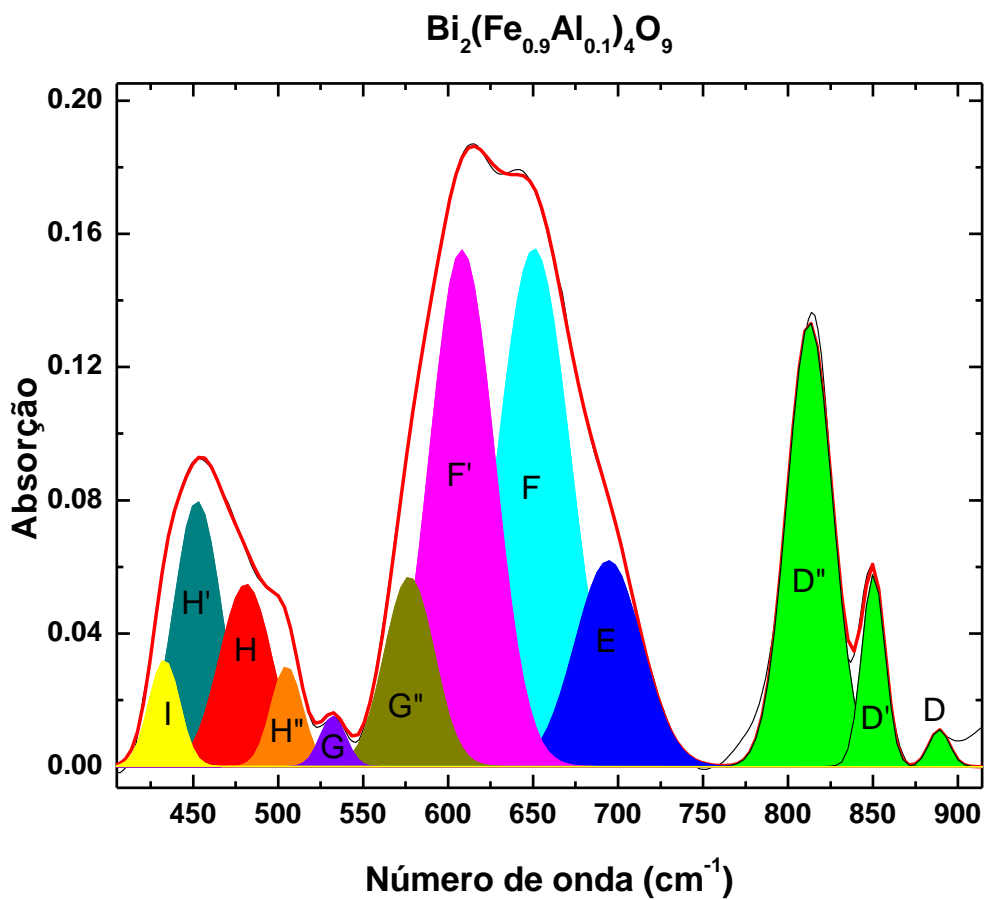


Figura 4.149: Espectro de infravermelho para o $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$.

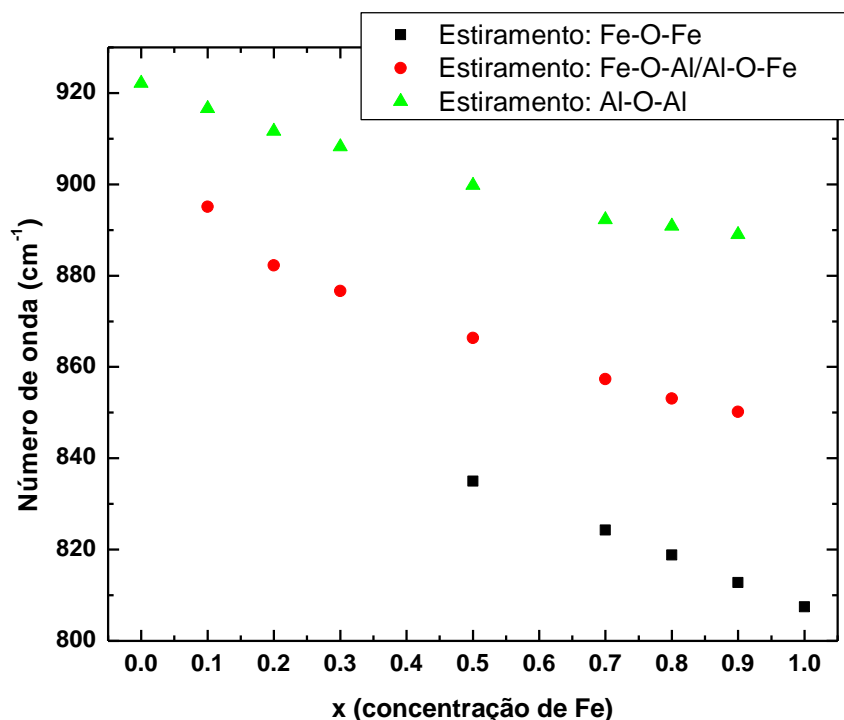


Figura 4.1.50: Posição dos modos de vibração de maior energia (banda D), em função da concentração de Fe, para a série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Tabela 4.1.6: Posição (cm^{-1}) e atribuições das bandas para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.5}\text{Al}_{0.5})_4\text{O}_9$.

Notação da banda	Posição da banda (cm^{-1})	Área	Largura de linha	Atribuição das bandas
D	899.79628	2.76131	22.41004	M-O estiramento (MO4) (Al-O-Al)
D'	866.31964	3.8613	22.86991	M-O estiramento (MO4) (Fe-O-Al) e (Al-O-Fe)
D''	834.97798	0.97569	16.69523	M-O estiramento (MO4) (Fe-O-Fe)
E	734.2926	10.32663	51.52897	M-O estiramento (MO4)
F	699.46128	6.29014	33.18284	M-O-M torção (MO4)
F'	671.61366	5.44048	34.82184	M-O-M torção (MO4)
G''	638.12636	8.12613	47.40071	O-M-O torção (MO4)
G	542.99194	2.90539	26.14722	O-M-O torção (MO4)
H''	520.95744	1.62871	20.39937	M-O estiramento (MO6)
H'	495.8005	4.98005	28.50689	M-O estiramento (MO6)
H	467.4604	4.67686	26.38058	M-O estiramento (MO6)
I	443.87671	1.12464	19.80846	M-O-M torção (MO6)

4.2. A Mulita $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$

Padrões de difração de raios X e um refinamento Rietveld representativo da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ como-tratada estão mostrados nas Figuras 4.2.1 e 4.2.2, respectivamente. Como se vê claramente, a combinação da mecanossíntese e tratamento térmico aqui utilizados também levam à formação de $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ monofásico ($0.1 \leq x \leq 1.0$); todos os picos de difração correspondem à fase mulita, ortorrômbica com grupo espacial *Pbam* (No. 55). Portanto, independentemente das diferentes estequiometrias entre os óxidos de partida (Bi_2O_3 , Ga_2O_3 e Al_2O_3), o processamento mecânico (moagem) da mistura dos precursores para tempos de moagem de até 3 horas, não leva à formação de outras fases.

Uma inspeção dos padrões de DRX da Figura 4.2.1 mostra que, com o aumento da concentração de gálio (x), todos os picos de difração deslocam-se na direção dos menores ângulos (2θ). Além disso, a intensidade de alguns picos (por exemplo, os picos correspondentes ao plano (0 0 1)) diminuem, enquanto que as intensidades de outros (por exemplo, do plano (1 3 0)) aumentam com x . Isto reflete duas coisas: (i) a expansão da rede cristalina e a redistribuição dos cátions Ga e Al entre os sítios tetraédricos (T) e octaédricos [O]. Para quantificar estas mudanças, os difratogramas das soluções sólidas como-tratadas $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ foram refinados usando o método Rietveld. Um refinamento representativo está mostrado na Figura 4.2.2.

Os parâmetros do refinamento da Figura 4.2.2 estão mostrados na Tabela 4.2.1. A análise Rietveld revela que os parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ aumentam linearmente com o aumento da concentração de gálio, de acordo com a lei de Vegard (Ver Figura 4.2.3).

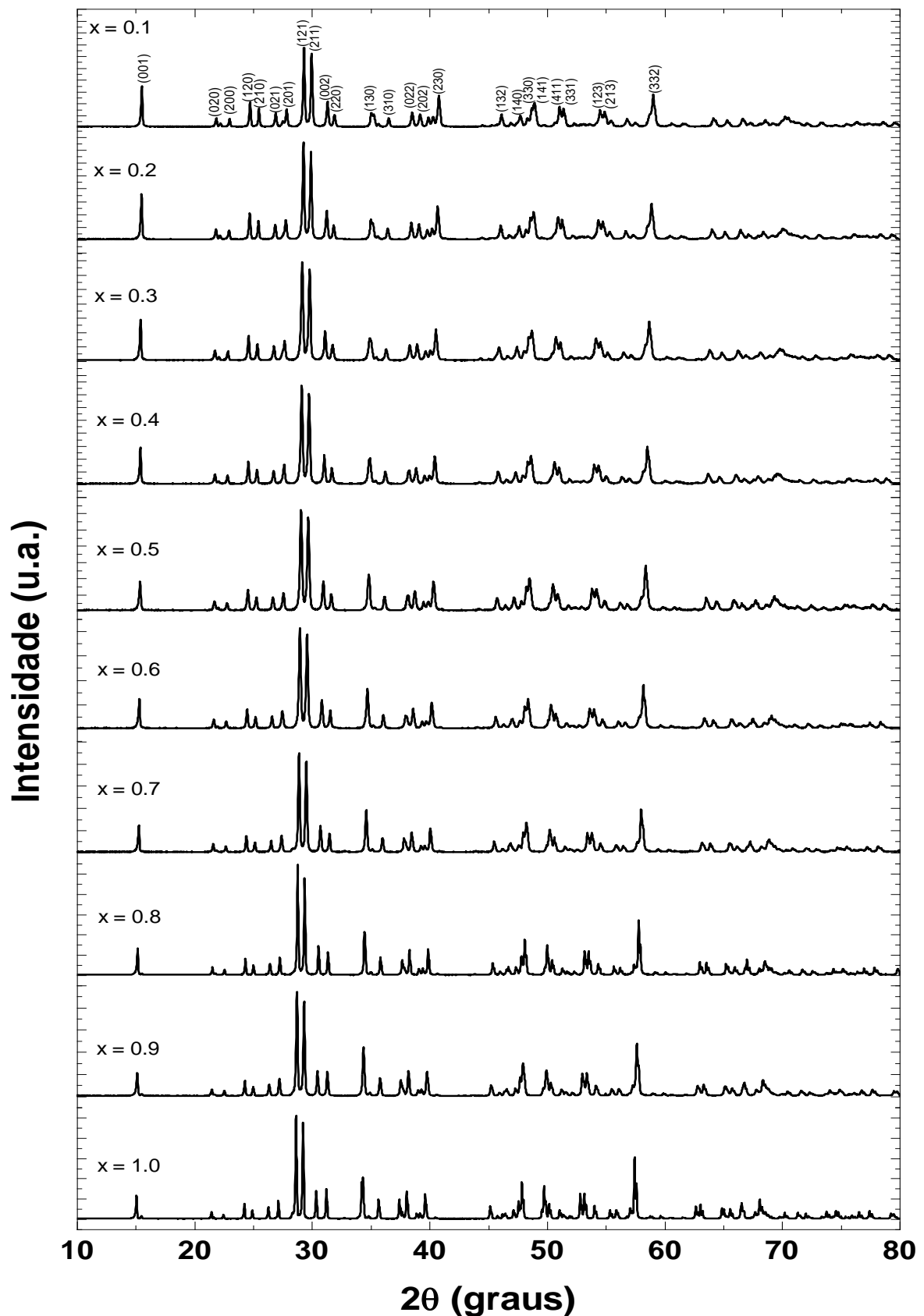


Figura 4.2.1: Difratogramas de raios X da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ como-tratada, com $0.1 \leq x \leq 1.0$. Os índices de Miller dos picos para $x = 0.1$ são indicados..

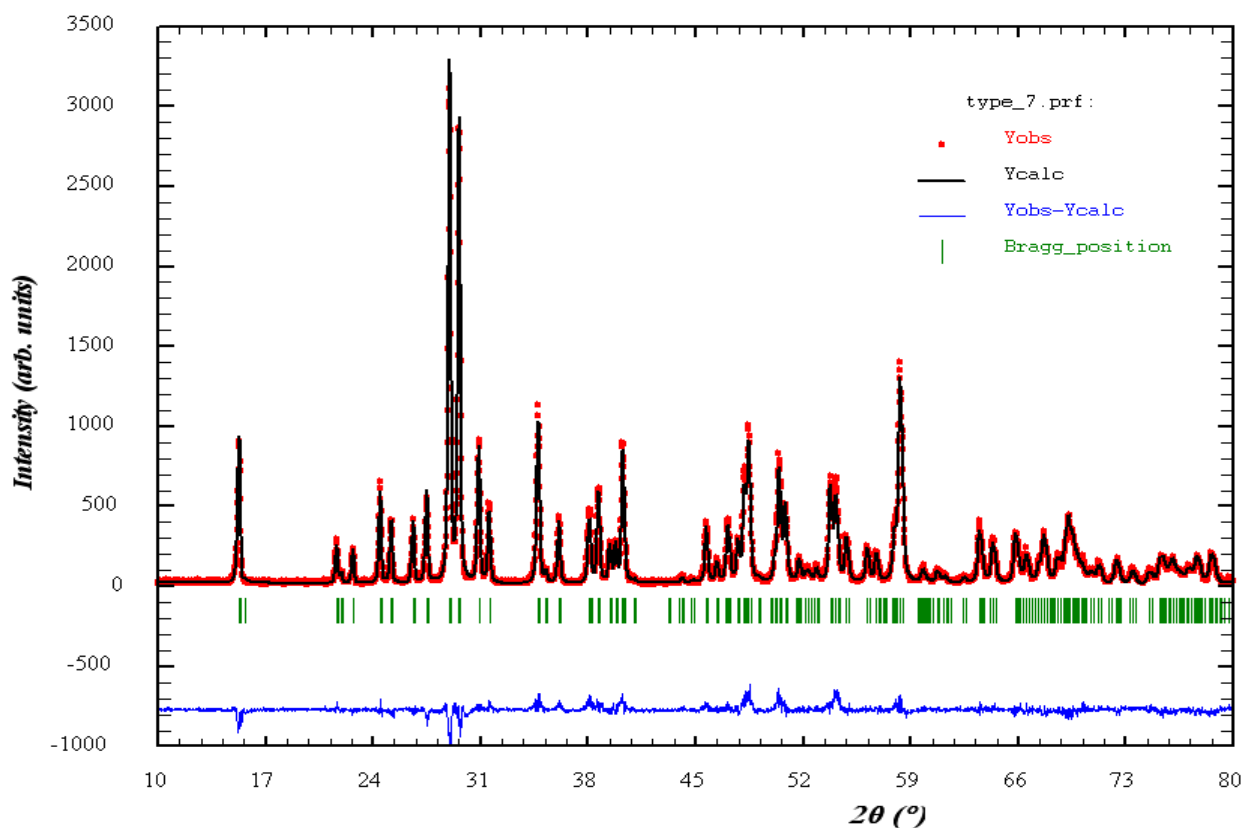


Figura 4.2.2: Refinamento Rietveld do difratograma da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$.

Tabela 4.2.1: Parâmetros cristalográficos do $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$.

Parâmetros			
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$		
Sistema Cristalino	Ortorrômico		
Grupo Espacial	$Pbam$ (No. 55)		
$V, \text{Å}^3$	371.77 (3)		
$a, \text{Å}$	7.8272 (3)		
$b, \text{Å}$	8.2079 (4)		
$c, \text{Å}$	5.7868 (3)		
Posição Atômica	x	y	z
Bi – 4g	0.1714(2)	0.1679(2)	0.0000(0)
Ga ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2638(10)
Ga ₂ – 4h	0.3522(5)	0.3384(7)	0.5000(0)
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2638(10)
Al ₂ – 4h	0.3522(5)	0.3384(7)	0.5000(0)
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)
O ₂ – 8i	0.6227(11)	0.7872(11)	0.2608(18)
O ₃ – 4g	0.1373(18)	0.4152(16)	0.5000(0)
O ₄ – 4h	0.1463(20)	0.4410(20)	0.0000(0)
$R_p, \%$	9.16		
$R_{wp}, \%$	12.3		
$R_{exp}, \%$	8.39		
χ^2	2.17		

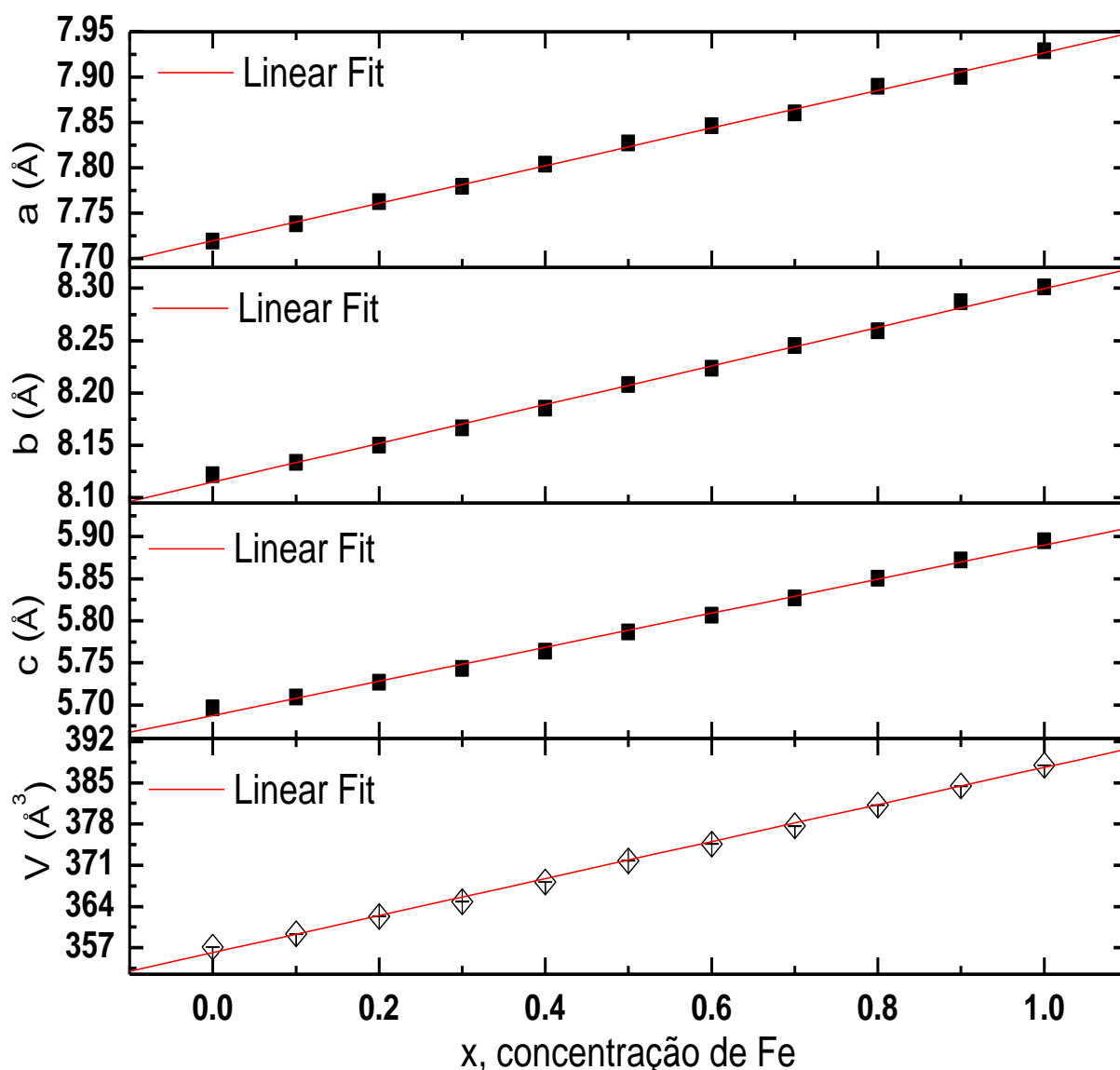


Figura 4.2.3: Parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. A linha sólida (em vermelho) foi obtido por regressão linear.

A análise EDX das soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ confirmou a presença de, apenas, os elementos constituintes Bi, Ga, Al e O e indicou que não há contaminação do vaso ou das esferas usados na moagem (Figura 4.2.4). Além disso, a concentração atômica média do bismuto, gálio, alumínio e oxigênio, como antes, foram determinadas em boa concordância com a fórmula nominal das soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Com base em uma simples análise numérica, verifica-se que as constantes de rede (em Å) dependentes da concentração x e o volume da célula unitária (em Å³) da solução sólida ortorrômbica podem ser expressos da seguinte forma:

$$a = 7.719(2) + 0.207(3)x, b = 8.115(2) + 0.184(4)x, c = 5.687(3) + 0.202(4)x \text{ e } V = 356.1(3) + 31.2(5)x.$$

Estes parâmetros de rede estão em boa concordância com aqueles publicados no trabalho de Debnath *et al.* [17,18], com desvios para a , b e c geralmente bem abaixo de 1 pm. Os dados cristalográficos e os parâmetros de concordância (resíduos) dos ajustes decorrentes da análise Rietveld da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1$) estão listados na tabela 4.2.2.

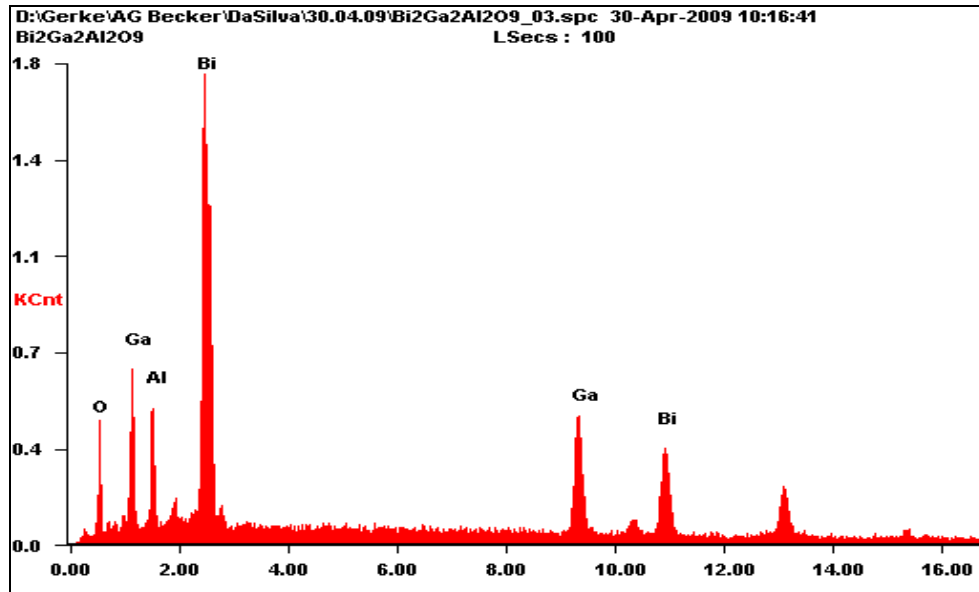


Figura 4.2.4 Espectro EDX da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ ($x = 0.5$).

Tabela 4.2.2: Parâmetros de rede (a , b e c), volume da célula unitária (V) e parâmetros de concordância do ajuste (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 e S) proveniente da análise Rietveld para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ ($0 \leq x \leq 1$).

x	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)	R_p (%)	R_{wp} (%)	R_{exp} (%)	χ^2	S^a
0	7.7188(3)	8.1220(3)	5.6964(2)	357.11(2)	8.28	11.3	6.14	3.41	1.84
0.1	7.7378(4)	8.1338(4)	5.7094(3)	359.33(3)	8.36	11.1	5.64	3.91	1.97
0.2	7.7626(3)	8.1503(4)	5.7267(2)	362.31(3)	7.88	10.9	5.52	3.93	1.97
0.3	7.7790(4)	8.1664(4)	5.7431(3)	364.81(4)	8.08	11.1	5.55	4.01	2.00
0.4	7.8034(3)	8.1852(4)	5.7638(2)	368.15(3)	7.18	9.85	5.51	3.20	1.79
0.5	7.8272(3)	8.2079(4)	5.7868(3)	371.77(3)	9.16	12.3	8.39	2.17	1.47
0.6	7.8458(3)	8.2234(3)	5.8062(2)	374.61(2)	7.14	9.76	5.44	3.22	1.79
0.7	7.8603(2)	8.2451(3)	5.8271(2)	377.66(2)	7.22	10.3	5.52	3.50	1.87
0.8	7.8895(2)	8.2591(2)	5.8504(1)	381.21(1)	8.42	10.9	5.52	3.86	1.97
0.9	7.9002(2)	8.2869(3)	5.8720(2)	384.44(2)	6.99	9.48	5.43	3.05	1.75
1.0	7.9286(2)	8.3012(2)	5.8952(1)	388.00(1)	8.71	11.4	5.69	4.03	2.00

^a $S = R_{wp}/R_{exp}$.

Por meio do refinamento Rietveld, a população dos sítios de diferentes coordenações também foi derivada. A análise mostra que os cátions de gálio e alumínio não são distribuídos aleatoriamente sobre os sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica. Ao contrário, enquanto os íons de gálio preferem ocupar os sítios tetraédricos, os cátions de alumínio mostram uma preferência pelos sítios de coordenação octaédrica. Esta preferência do gálio para os sítios com coordenação tetraédrica também foi observado por Giaquinta *et al.* [19], no caso de $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$, e por Debnath *et al.* [17,18] no caso de $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

A Figura 4.2.5 mostra que as ocupações de sítios, $f(i_\alpha) = N(i_\alpha)/2$, de Al e Ga nos sítios tetraédricos e octaédricos, obtidos da análise Rietveld, onde $N(i_\alpha)$ denota o número de cátions do tipo i ($i = \text{Ga}, \text{Al}$) sobre os sítios do tipo α ($\alpha = (\text{T}), [\text{O}]$) por fórmula unitária de Bi_2M_4O_9 , $M = \text{Ga}, \text{Al}$.

No gráfico, a distribuição aleatória dos cátions M^{3+} está indicada pela linha diagonal pontilhada. A fim de enfatizar de forma mais clara o desvio da solução sólida aleatória, a Figura 4.2.6 mostra a probabilidade de ocupação dos cátions, $\lambda(i_\alpha)$, dado pela fração de cátions do tipo i localizada sobre os sítios do tipo α , $\lambda(i_\alpha) = N(i_\alpha)/(N(i_{\text{T}}) + N(i_{[\text{O}]}))$. O caso aleatório é dado pela linha horizontal pontilhada em $\lambda(i_\alpha) = 0.5$. Como pode ser visto, para pequenas concentrações de Al (Ga), a probabilidade que um íon de alumínio (gálio) esteja localizado sobre um sítio octaédrico (tetraédrico) pode chegar até a 80%. Informações quantitativas sobre a distribuição de cátions para a série da solução sólida estão listadas na tabela 4.2.3.

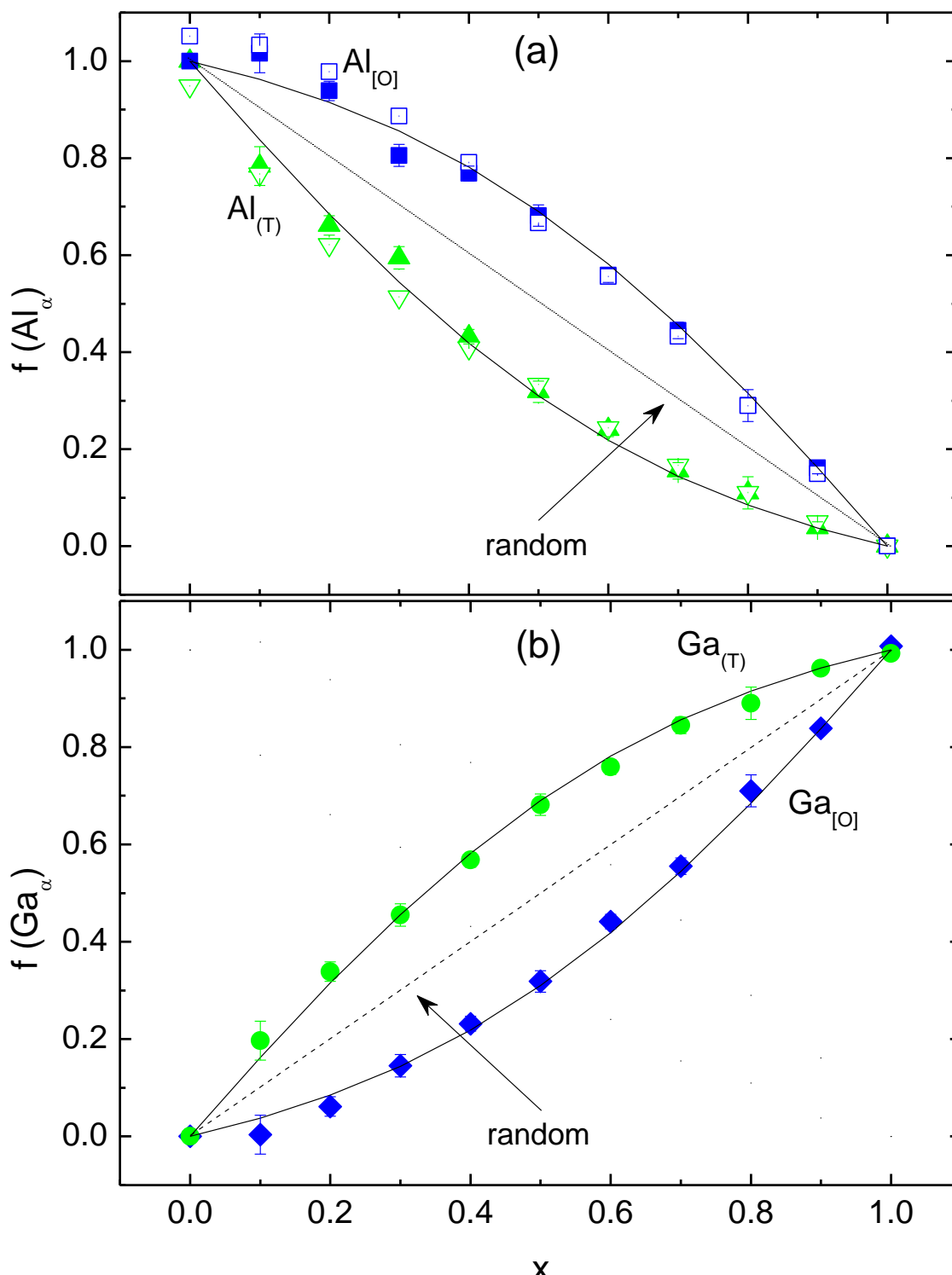


Figura 4.2.5: Frações, $f(i_\alpha) = N(i_\alpha)/2$, dos sítios tetraédricos (em verde) e octaédricos (em azul) ocupados por (a) Al e (b) Ga na série $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ obtidas do refinamento Rietveld dos dados de DRX (símbolos cheios) e as frações dos sítios ocupados por Al derivada do RMN do ^{27}Al (símbolos abertos). A distribuição aleatória está indicada pela linha diagonal pontilhada. As linhas cheias representam os ajustes dos dados experimentais de acordo com a equação (4.2.2) com $K_D = 0.201$, ver texto.

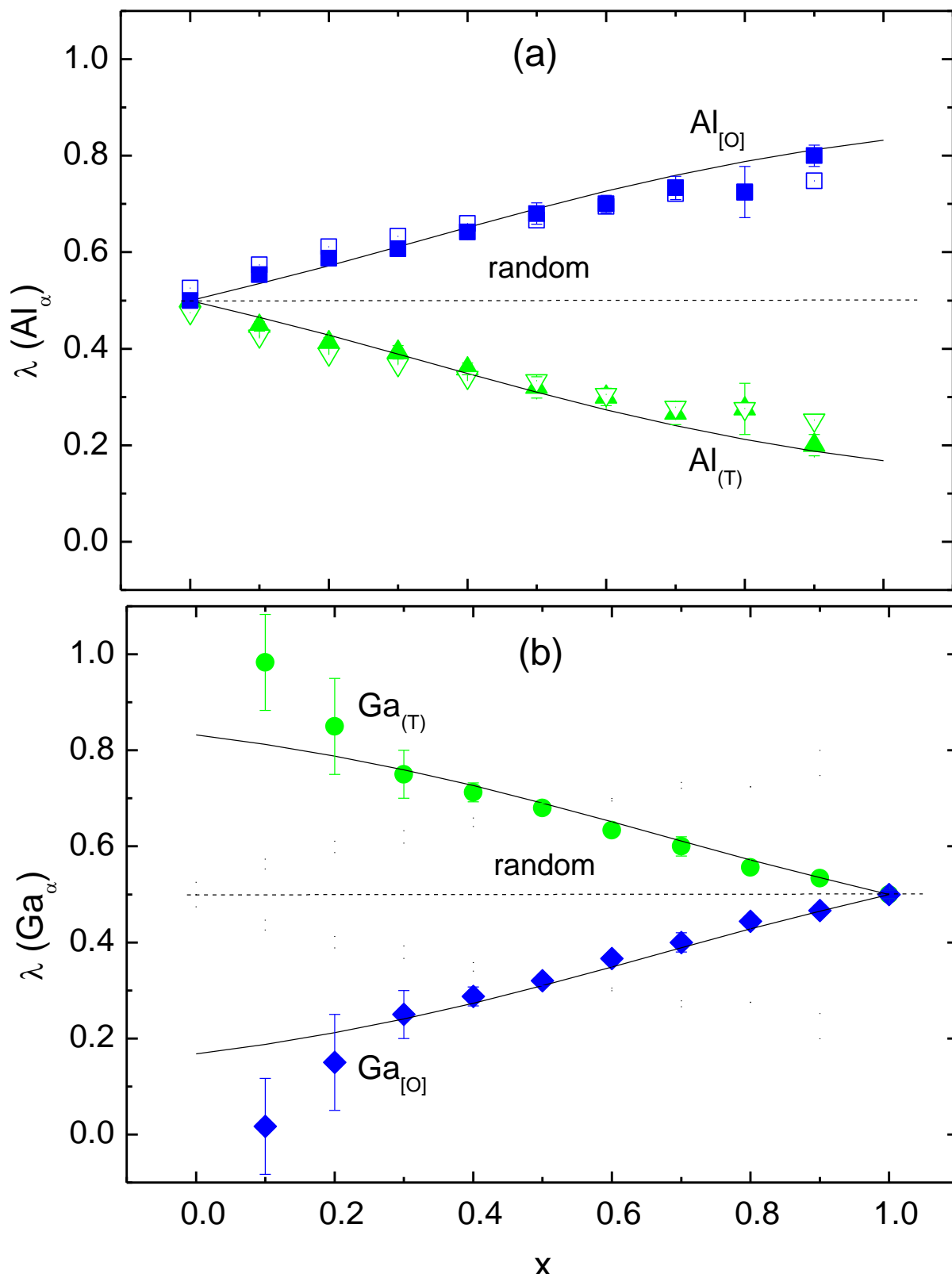


Figura 4.2.6: Frações, $\lambda(i_\alpha) = N(i_\alpha) / (N(i_{(\text{T})}) + N(i_{[\text{O}]})$), dos cátions (a) Al e (b) Ga sobre os sítios do tipo α ($\alpha = (\text{T}), [\text{O}]$) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. A distribuição aleatória está indicada pela linha diagonal pontilhada. As linhas cheias representam os ajustes dos dados experimentais de acordo com a equação (4.2.2) com $K_D = 0.201$, ver texto.

Tabela 4.2.3: Distribuição de cátions na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

X	Distribuição de cátions derivada do refinamento Rietveld	Distribuição de cátions derivada do RMN	K_D^a
0	$\text{Bi}_2(\text{Al})_2[\text{Al}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Al}_{0.94})_2[\text{Al}_{1.06}]_2\text{O}_9$	-
0.1	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.20}\text{Al}_{0.80})_2[\text{Ga}_{0.00}\text{Al}_{1.00}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.20}\text{Al}_{0.80})_2[\text{Ga}_{0.00}\text{Al}_{1.00}]_2\text{O}_9$	0.01
0.2	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.34}\text{Al}_{0.66})_2[\text{Ga}_{0.06}\text{Al}_{0.94}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.38}\text{Al}_{0.62})_2[\text{Ga}_{0.02}\text{Al}_{0.98}]_2\text{O}_9$	0.1
0.3	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.45}\text{Al}_{0.55})_2[\text{Ga}_{0.15}\text{Al}_{0.85}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.49}\text{Al}_{0.51})_2[\text{Ga}_{0.11}\text{Al}_{0.89}]_2\text{O}_9$	0.22
0.4	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.57}\text{Al}_{0.43})_2[\text{Ga}_{0.23}\text{Al}_{0.77}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.59}\text{Al}_{0.41})_2[\text{Ga}_{0.21}\text{Al}_{0.79}]_2\text{O}_9$	0.22
0.5	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.68}\text{Al}_{0.32})_2[\text{Ga}_{0.32}\text{Al}_{0.68}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.72}\text{Al}_{0.28})_2[\text{Ga}_{0.28}\text{Al}_{0.72}]_2\text{O}_9$	0.22
0.6	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_2[\text{Ga}_{0.44}\text{Al}_{0.56}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.76}\text{Al}_{0.24})_2[\text{Ga}_{0.44}\text{Al}_{0.56}]_2\text{O}_9$	0.25
0.7	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.84}\text{Al}_{0.16})_2[\text{Ga}_{0.56}\text{Al}_{0.44}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.83}\text{Al}_{0.17})_2[\text{Ga}_{0.57}\text{Al}_{0.43}]_2\text{O}_9$	0.24
0.8	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.89}\text{Al}_{0.11})_2[\text{Ga}_{0.71}\text{Al}_{0.29}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.89}\text{Al}_{0.11})_2[\text{Ga}_{0.71}\text{Al}_{0.29}]_2\text{O}_9$	0.30
0.9	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.96}\text{Al}_{0.04})_2[\text{Ga}_{0.84}\text{Al}_{0.16}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.95}\text{Al}_{0.05})_2[\text{Ga}_{0.85}\text{Al}_{0.15}]_2\text{O}_9$	0.22
1.0	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_2[\text{Ga}]_2\text{O}_9$	$\text{Bi}_2(\text{Ga})_2[\text{Ga}]_2\text{O}_9$	-

^a Calculado com base em dados de raios X (DRX)

Para determinar a distribuição de cátions nos cristais mistos de $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ através de uma outra técnica local, esta também foi estudada por RMN de alta resolução de ^{27}Al . Os espectros RMN obtidos estão mostrados na Figura 4.2.7. Verifica-se muito claramente a presença de dois sítios, (ver os dois picos bem resolvidos na região característica dos íons de Al^{3+}), certamente coordenados tetraedricamente (deslocamento químico $\delta \approx 51$ ppm) e coordenados octaedricamente ($\delta \approx 10$ ppm). Também é visível que os cátions de alumínio mostram uma preferência para sítios de coordenação octaédrica na estrutura da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. Além disso, esta preferência é mais evidente para maiores valores de x (ver a diminuição da razão da área subspectral $A_{\text{T}}/A_{\text{O}}$ com o aumento de x na Figura 4.2.7).

Como podemos lembrar das Figuras 4.2.5a, 4.2.6a e tabela 4.2.3, as quais também contém resultados quantitativos da ressonância magnética nuclear (RMN), excelente

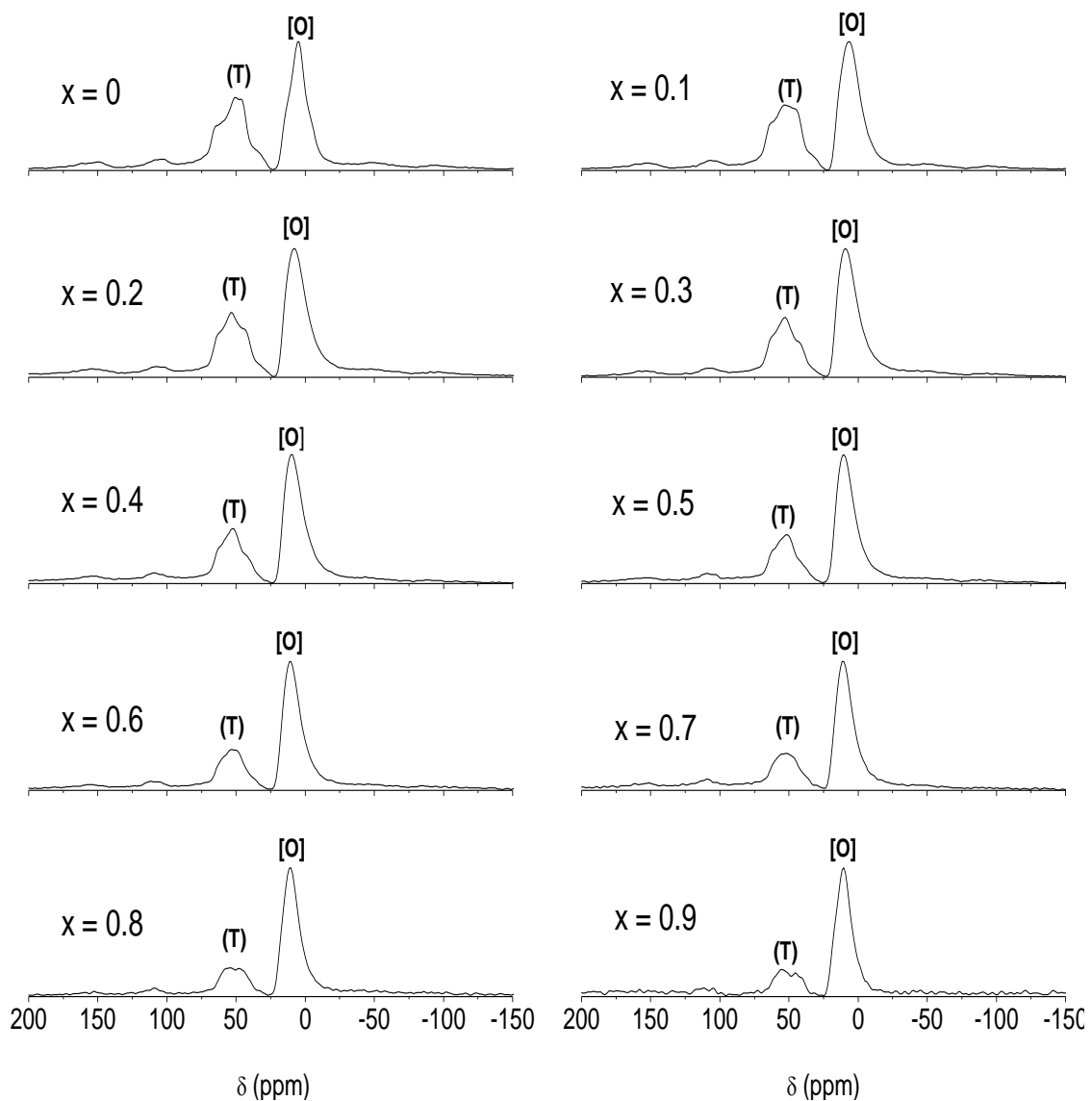


Figura 4.2.7: Espectro RMN no ^{27}Al para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

concordância é alcançada entre os dois conjuntos de resultados obtidos pelas duas diferentes técnicas experimentais (RMN e análise Rietveld).

A distribuição de cátions entre os sítios (T) e [O] na estrutura do tipo mulita é determinada pela reação de troca de sítios homogêneos dos cátions M^{3+}



onde, $Al_{(T)}$ ($Ga_{(T)}$) e $Al_{(O)}$ ($Ga_{(O)}$) significa íons de alumínio (gálio) nos sítios coordenados tetraédricamente e octaédricamente, respectivamente. No equilíbrio termodinâmico define-se, segundo a lei de ação das massas, o coeficiente de distribuição catiônica, K_D , pela equação:

$$K_D = \frac{[Al_{(T)}][Ga_{(O)}]}{[Al_{(O)}][Ga_{(T)}]} \quad (4.2.2)$$

No caso de distribuição aleatória de cátions, K_D assume o valor da unidade. No presente caso, o coeficiente de distribuição assume um valor de aproximadamente 0.2 (ver tabela 4.2.3 e os ajustes mostrados nas Figuras. 4.2.5 e 4.2.6). O último ajuste foi obtido aplicando-se a equação (4.2.2), as condições de conservação de sítio e de átomo, assim como a suposição de que as concentrações de vacâncias nos sítios tetraédricos e octaédricos são sempre desprezíveis em comparação com as concentrações dos cátions M^{3+} nesses sítios. Como pode ser visto nas Figuras 4.2.5 e 4.3.5, os valores calculados para sítios e frações de cátions ajustam os dados experimentais muito bem. Apenas para $x = 0.1$, as frações experimentais dos íons de gálio ocupando os dois sítios estruturais desviam significativamente, Figura 4.2.6. Em parte, no entanto, isto pode ser devido à propagação de erros, o que causa grandes desvios para os componentes minoritários, como indicado pela barra de erros na Figura 4.2.6b, para pequenas concentrações de gálio. O valor de K_D de, aproximadamente, 0.2 dá uma evidência mais clara de uma distribuição de cátions que está longe do comportamento aleatório em toda série da solução sólida. É interessante notar que os dados de Debnath *et al.* [17,18] indicam um coeficiente de distribuição de cátions, de aproximadamente, 0.5 (obs. os parâmetros de concordância extraídos do refinamento Rietveld não estão em boa concordância). Permanece aberta, no momento, se esta significativamente diferença é devido às diferentes rotinas de síntese empregada.

Em conclusão, o presente trabalho sobre a solução sólida $Bi_2(Ga_xAl_{1-x})_4O_9$ oferece clara evidência de um desvio considerável na distribuição de cátions, relativamente à distribuição aleatória ($\lambda = 0.5$, Figura 4.2.6). Resultados derivados do refinamento Rietveld e

do método espectroscópico nuclear estão em boa concordância para a série completa da solução sólida (ver Figuras 4.2.5, 4.2.6 e tabela 4.2.3). Ambas as técnicas experimentais revelam a preferência dos cátions de gálio pelos os sítios tetraédricos. Esta preferência pode ser explicada pela “habilidade” dos íons de gálio de formar ligações de caráter mais covalente nestes sítios do que íons de alumínio podem fazer. Como demonstrada de forma convincente pelas as Figuras 4.2.5, 4.2.6 e tabela 4.2.3, esta preferência leva a uma distribuição de cátions longe do equilíbrio em toda a série da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

5. Conclusão

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

1 – Mulitas monofásicas do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $0 \leq x \leq 1.0$, foram pioneiramente, e com sucesso, sintetizadas por moagem e subsequente tratamento térmico;

2 – O tempo e a temperatura dos tratamentos térmicos para reação completa foram, ambos, significativamente reduzidos, quando comparado com as condições anteriormente apontadas na literatura;

3 – As mulitas produzidas apresentam a mesma estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam*, independentemente da concentração de ferro;

4 – As amostras como-tratadas, permanecem com a mesma estrutura ortorrômbica mesmo quando submetidas a moagem de até 60 minutos; para tempos maiores que 60 minutos, fases adicionais como BiFeO_3 começam aparecer.

5 – Quando $x < 0.5$, revela-se uma pequena preferência do Fe^{3+} pelos sítios octaédricos, enquanto que para $x \geq 0.5$, a solução sólida mostra uma distribuição quase aleatória dos íons de ferro/alumínio nos sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica;

6 – Os parâmetros de rede do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ variam linearmente com a concentração de ferro;

7 – Também pela primeira vez foi possível obter redistribuição de cátions, usando o moinho de bolas de alta energia, isto é, os cátions de ferro passaram a ocupar os sítios tetraédricos à medida que o tempo de ativação mecânica aumenta;

8 – Todas as amostras da série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ revelam um comportamento antiferromagnético que, com a diminuição de ferro, tem-se um aumento da magnetização;

9 – A temperatura de Néel diminui drasticamente com o aumento de Al e para $x < 0.5$, as amostras apresentam-se como paramagnéticas.

10 – As amostras tratadas e moídas não apresentaram variação significativa nas medidas de magnetização vs. campo aplicado; o mesmo acontece com a susceptibilidade, mesmo com o aumento de íons de ferro (de até 70%) para os sítios tetraédricos (i.e., a temperatura de Néel não varia);

11 – Os modos de vibração devido aos sítios octaédricos apresentam maior intensidade para $x < 0.5$, em consistência com a preferência do Fe para esses sítios, como observado pelo refinamento Rietveld e a análise Mössbauer;

12 – Todas as amostras da série $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ revelaram dois dubletos quadrupolares, para íons de Fe^{3+} em sítios de coordenação tetraédrico e octaédrico.

13 – O deslocamento isomérico IS_O e IS_T reflete um aumento da densidade de elétrons ρ no núcleo do ^{57}Fe com a diminuição da concentração de ferro (x).

14 – Os desdobramentos quadrupolares de ambos os sítios, aumentam com a concentração de alumínio.

15 – As amostras tratadas e moídas, para $x \leq 0.5$, também apresentam dois subespectros paramagnéticos quadrupolares referente à mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$, mas com distribuições de íons de Fe aumentando linearmente com o tempo de moagem (i.e., 70% de Fe nos sítios tetraédricos). Para valores maiores de x , a presença da fase BiFeO_3 é observada.

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

1 – A solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ do tipo mulita com $0 \leq x \leq 1.0$ foi sintetizada, também pela primeira vez, por moagem de alta energia das misturas estequiométricas $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, com subsequente tratamento térmico em 800°C , por 24 horas;

2 – O processo de síntese combinando moagem de alta energia e tratamento térmico na obtenção da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ monofásica, representa um procedimento simples, menor custo de preparação e menor tempo de processamento para a síntese de óxidos contendo bismuto com a estrutura da mulita;

3 – Nenhuma contaminação proveniente do processo de moagem foi detectado;

4 – A estrutura da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ é ortorrômbica – isoestrutural a $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ – e os parâmetros de rede variariam linearmente com o conteúdo de gálio;

5 – Os cátions de Ga^{3+} preferem os sítios tetraédricos, enquanto que os de Al^{3+} preferem os sítios octaédricos, levando a uma distribuição preferencial de cátions em toda série da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$;

Referências

- [1] D.M. Giaquinta, G.C. Papaefthymiou, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 199.
- [2] R. Arpe, H.K. Müller-Buschbaum, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1977**, 39, 233.
- [3] F. Menil, *J. Phys. Chem. Solids* **1985**, 46, 763.
- [4] E. Kostiner, G.L. Shoemaker, *J. Solid State Chem.* **1971**, 3, 186.
- [5] V.A. Bokov, G.V. Novikov, V.A. Trukhtanov, S.I. Yushchuk, *Soviet Physics-Solid State* **1970**, 11, 2324.
- [6] V.A. Bokov, S.I. Yushchuk, G.V. Popov, N.N. Perfenova, A.G. Tutov, *Soviet Physics-Solid State* **1971**, 13, 1333.
- [7] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert, G. Robbrecht, *Physica* **1977**, 86-88B, 919.
- [8] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 248.
- [9] Y. Zhang, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 3886.
- [10] F. Van der Woude, G. A. Sawatzky, A. H. Morrish, *Phys. Rev.* **1968**, 167, 533.
- [11] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1976**, 32, 751.
- [12] N. Niizeki, M. Wachi, *Z. Kristallogr.* **1964**, 126, 173.
- [13] M. Myndyk, *Nanocrystalline oxides prepared by mechanochemical reactions*, *Technischen Universität Carolo-Wilhelmina zu Braunschweig*, Tese defendida em **2010**.
- [14] M. E. Fisher, *Philos. Mag.* **1962**, 7, 1731.
- [15] D. Voll, A. Beran, H. Schneider, *Phys. Chem. Minerals* **2006**, 33, 623.
- [16] D. Voll, C. Lengauer, A. Beran, H. Schneider, *Eur. J. Mineral* **2001**, 13, 591.
- [17] T. Debnath, C. H. Rüschler, P. Fielitz, S. Ohmann, G. Borchardt, *Ceram. Trans.* **2010**, 217, 71.

[18] T. Debnath, C. H. Rüscher, P. Fielitz, S. Ohmann, G. Borchardt, *J. Solid State Chem.* **2010**, 183, 2582.

[19] D. M. Giaquinta, G. C. Papaefthymiou, W. M. Davis, H. -C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1992**, 99, 120.

Apêndice A

Todos os artigos publicados durante o tempo de doutorado estão nesta seção.

ARTICLE

DOI: 10.1002/zaac.201000032

Structural Studies of $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ Solid Solutions ($0.1 \leq x \leq 1.0$) Prepared by a Combined Mechanochemical/Thermal Synthesis

Klebson L. Da Silva,^[a,b] Vladimir Šepelák,^[c] Andrea Paesano Jr.,^[b] F. Jochen Litterst,^[d] and Klaus-Dieter Becker^{*[a]}

Dedicated to Professor Rüdiger Kniep on the Occasion of His 65th Birthday

Keywords: Mullite-type compounds; Mössbauer spectroscopy; Rietveld analysis; Bismuth; Iron; Aluminum

Abstract. $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions with $0.1 \leq x \leq 1.0$ prepared by mechanochemical processing of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures and subsequent annealing were investigated by X-ray diffraction, Mössbauer spectroscopy, and EDX. A Rietveld refinement was made for the whole range of the solid solutions. The structure is orthorhombic with space group *Pbam*. Mössbauer spectroscopy reveals paramagnetic behavior for $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ with $0.1 \leq x \leq 1.0$ at room temperature and indicates significant distortion of the octahedral iron coordination

for aluminum-rich mixed crystals. The occupancy of octahedrally and tetrahedrally coordinated sites was determined by Mössbauer spectroscopy and Rietveld analysis. For $x \geq 0.5$, the Mössbauer measurements as well as the Rietveld refinements show an almost random distribution of aluminum and iron cations over the two non-equivalent sites, whereas for $x < 0.5$, a slight preference of iron for the octahedral sites is observed.

Introduction

Bismuth-bearing oxides Bi_2M_4O_9 ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , and Al^{3+}), their substituted derivatives $\text{Bi}_{2-2x}A_{2x}M_4\text{O}_{9-x}$ (e.g. $A = \text{Sr}^{2+}$, $M = \text{Al}^{3+}$, Ca^{3+} , Fe^{3+}), and the wide variety of respective solid solutions are members of the mullite-type family of crystal structures [1–5]. These compounds are orthorhombic and crystallize in the space group *Pbam*. The structure is characterized by columns of edge-sharing MO_6 octahedra parallel to the *c* axis, which are interconnected by M_2O_7 double tetrahedral (Figure 1). The octahedral and tetrahedral sites occur in equal numbers. Because columns of edge-sharing octahedra around M^{2+} ions constitute the characteristic feature of the mullite structure, compounds of the Bi_2M_4O_9 family are termed mullite-type compounds [1].

In mullite-type bismuth metal oxides, the two non-equivalent sites for M^{2+} ions can accept both transition and main group metal ions and, therefore, many materials properties depend on

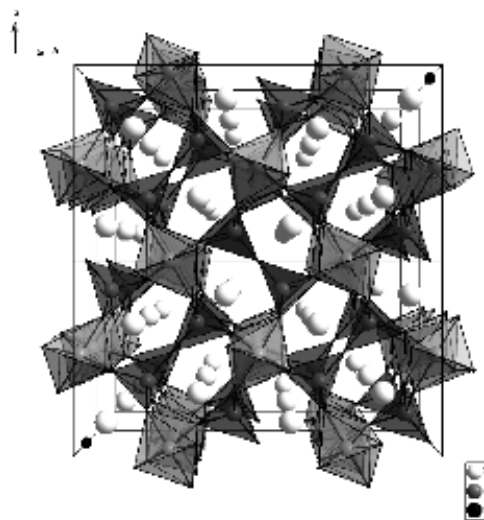


Figure 1. Crystal structure of $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ (space group *Pbam*) consisting of chains of edge-connected FeO_6 octahedra parallel to the *c* axis, which are interconnected by Fe_2O_7 double tetrahedra.

the distribution of the different M^{2+} cations on the two non-equivalent sites. Some of these materials show remarkable ionic conductivity of anions [5, 6] having potential as electrolytes in solid oxide fuel cells (SOFC) or as oxygen sensors [7,

* Prof. Dr. K.-D. Becker

Fax: +49-531-391-7305
E-Mail: k-d.becker@tu-braunschweig.de

[a] Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Technische Universität Braunschweig
Hans-Sommer-Strasse 10
38106 Braunschweig, Germany

[b] Department of Physics
State University of Maringá
CEP 87020-900 Maringá, Brazil

[c] Institute of Nanotechnology
Karlsruhe Institute of Technology
76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany
[d] Institut für Physik der Kondensierten Materie
Technische Universität Braunschweig
38106 Braunschweig, Germany



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Solid State Chemistry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jssc

Mechanochemical–thermal preparation and structural studies of mullite-type $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions

K.L. Da Silva^{a,b,c}, V. Šepelák^{d,*1}, A. Düvel^b, A. Paesano Jr.^c, H. Hahn^d, F.J. Litterst^e, P. Heitjans^b, K.D. Becker^a

^a Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technische Universität Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106 Braunschweig, Germany

^b Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstr. 3a, 30167 Hannover, Germany

^c Department of Physics, State University of Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, Brazil

^d Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^e Institute of Condensed Matter Physics, Technische Universität Braunschweig, Mendelssohnstr. 3, 38106 Braunschweig, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 December 2010

Received in revised form

11 March 2011

Accepted 4 April 2011

Available online 13 April 2011

Keywords:

Mullite

Mechanochemical processing

Cation distribution

Rietveld refinement

NMR

ABSTRACT

A series of $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions ($0 \leq x \leq 1$), prepared by mechanochemical processing of $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures and subsequent annealing, was investigated by XRD, EDX, and ^{27}Al MAS NMR. The structure of the $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions is found to be orthorhombic, space group *Pbam* (No. 55). The lattice parameters of the $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ series increase linearly with increasing gallium content. Rietveld refinement of the XRD data as well as the analysis of the ^{27}Al MAS NMR spectra show a preference of gallium cations for the tetrahedral sites in $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$. As a consequence, this leads to a far from random distribution of Al and Ga cations across the whole series of solid solutions.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Bismuth-bearing oxides $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($M = \text{Fe}^{3+}$, Ga^{3+} , Al^{3+} and In^{3+}), their substituted derivatives $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ (e.g. $A = \text{Sr}^{2+}$), and the wide variety of respective solid solutions are members of the mullite-type family of crystal structures [1–5]. In $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$, sites for M^{3+} ions of tetrahedral (T) and octahedral (O) coordination occur in equal numbers with $N_{\text{T}} = N_{\text{O}} = 2$, where N_{T} and N_{O} are the numbers of the indicated non-equivalent sites per formula unit of the mullite-type material. The crystal structure of $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ is shown in Fig. 1. It is characterized by columns of edge-sharing MO_6 octahedra parallel to the *c*-axis which are interconnected by M_2O_7 double tetrahedra ($M = \text{Ga}$ or Al).

The (T) and (O) sites for M^{3+} ions can accept both transition and main group metal cations. As a consequence, many materials properties depend on the distribution of different M^{3+} cations on the two non-equivalent coordination sites. Some of these materials show remarkable ionic conductivity of anions [5,6] having potential as electrolytes in solid oxide fuel cells or as oxygen sensors [7,8]. Others

possess a high emissivity in the infrared region and, thus, may be utilized as high-energy scintillator materials [9,10]. Another point of fundamental interest in these materials is related to the role played by the lone electron pair of Bi^{3+} ions with respect to structure and materials properties of this class of compounds [2].

In the present work, the synthesis of $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ solid solutions ($0 \leq x \leq 1$) of the mullite-type is reported via mechanochemical processing of stoichiometric $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ mixtures and subsequent annealing. It should be emphasized that, whereas the end members $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ and $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ of the series are treated to a limited extent in the literature [2,7,10–12], the preparation of the complex $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ mixed crystals ($0 < x < 1$) has only very recently been reported using the glycine method for synthesis [13,14]. The combined mechanochemical/thermal process used in the present study represents a simple, less elaborate, high-yield, shorter processing time, and, thus, a low-cost procedure for the synthesis of these structurally and constitutionally complex materials. On the basis of the Rietveld analysis of the X-ray diffraction (XRD) data, the unit cell dimensions and the cation occupation factors in the investigated systems are determined. In addition to the XRD analysis, quantitative information on the distribution of aluminium ions in the mixed crystals is obtained employing ^{27}Al magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy.

* Corresponding author. Fax: +49 721 60826368.

E-mail address: vladim.ssepelak@kit.edu (V. Šepelák).

¹ On leave from the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, Košice, Slovakia.

Mechanosynthesized BiFeO₃ Nanoparticles with Highly Reactive Surface and Enhanced Magnetization

Klebson L. Da Silva,⁵ Dirk Menzel,^{||} Armin Feldhoff,⁵ Christian Kübel,[†] Michael Bruns,[#] Andrea Paesano, Jr.,[‡] Andre Düvel,⁵ Martin Wilkening,⁵ Mohammad Ghafari,[†] Horst Hahn,[†] Fred J. Litterst,[§] Paul Heitjans,⁵ Klaus D. Becker,[†] and Vladimir Šepelák^{*,#}

[†]Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

^{||}Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Braunschweig University of Technology, Hans-Sommer-Strasse 10, D-38106 Braunschweig, Germany

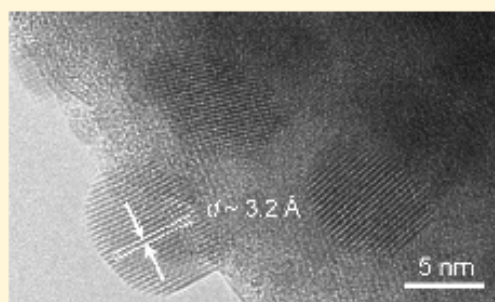
⁵Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstrasse 3-3A, D-30167 Hannover, Germany

[‡]Institute of Condensed Matter Physics, Braunschweig University of Technology, Mendelssohnstrasse 3, D-38106 Braunschweig, Germany

[‡]Physics Department, State University of Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, Brazil

^{*}Institute for Applied Materials, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

ABSTRACT: A one-step synthesis of nanostructured bismuth ferrite (BiFeO₃) via mechanochemical processing of a α -Fe₂O₃/Bi₂O₃ mixture at room temperature is reported. The mechanically induced phase evolution of the mixture is followed by XRD and ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy. It is shown that the mechano-synthesis of the rhombohedrally distorted perovskite BiFeO₃ phase is completed after 12 h. Compared to the traditional synthesis route, the mechanochemical process used here represents a one-step, high-yield, low-temperature, and low-cost procedure for the synthesis of BiFeO₃. High-resolution TEM and XRD studies reveal a nonuniform structure of mechano-synthesized BiFeO₃ nanoparticles consisting of a crystalline core surrounded by an amorphous surface shell. The latter is found to exhibit an extraordinarily high metastability causing a rapid crystallization of nanoparticles under irradiation with electrons. In situ high-resolution TEM observations of the crystallization clearly show that the heterogeneous processes of nucleation and growth of bismuth iron oxide crystallites are spatially confined to the amorphous surface regions. This fact provides access to the elucidation of the mechanism of mechano-synthesis. It is demonstrated that the mechano-synthesized ferrite nanoparticles exhibit a partial superparamagnetism at room temperature. Quantitative information on the short-range structure and hyperfine interactions, provided by the nuclear spectroscopic technique, is complemented by an investigation of the magnetic behavior of nanostructured BiFeO₃ on a macroscopic scale by means of SQUID technique. As a consequence of canted spins in the surface shell of nanoparticles, the mechano-synthesized BiFeO₃ exhibits an enhanced magnetization, an enhanced coercivity, and a shifted hysteresis loop.



INTRODUCTION

Multiferroics are promising materials for the design and synthesis of multifunctional materials. They are noteworthy for their unique and strong coupling of electric, magnetic, and structural order parameters, giving rise to simultaneous ferroelectricity, ferromagnetism, and ferroelasticity.¹ BiFeO₃, as a rhombohedrally distorted perovskite belonging to the space group R3c (Figure 1), is one of the most studied multiferroics possessing antiferromagnetic and ferroelectric properties at room temperature.² The material exhibits a ferroelectric Curie temperature of about 1100 K and simultaneously shows G-type antiferromagnetism below its Néel temperature of

640 K.^{2,3} Many theoretical and experimental investigations have been performed recently to characterize the properties of BiFeO₃.^{4–16} In spite of an intense study, a fundamental understanding of the structure–property correlations in BiFeO₃ is still missing. Specifically, the fundamental dependence of its magnetic behavior on the particle size is an issue of deep interest.

It is widely appreciated that the performance of multiferroics is closely related to the ways in which they are processed.

Received: October 22, 2010

Revised: February 27, 2011

Published: March 24, 2011

Structural and magnetic properties of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$) nanoparticles prepared via sol–gel method

Mohammad Javad Nasr Isfahani^{a,*}, Parisa Nasr Isfahani^b, Klebson Lucenildo Da Silva^c,
Armin Feldhoff^d, Vladimir Šepelák^e

^a Islamic Azad University, Lenjan Branch, Isfahan, Iran

^b Faculty of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

^c Department of Physics, State University of Maringá, Av. Colombo 5790, 87020-900 Maringá, Brazil

^d Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstr. 3-3A, 30167 Hannover, Germany

^e Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

Received 4 January 2011; received in revised form 8 February 2011; accepted 11 February 2011

Available online 19 February 2011

Abstract

$\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$) nanopowders were synthesized via sol–gel method. The precursor gels were calcined at 773 K in air for 1 h to obtain the pure nanostructured $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ spinel phase. The crystal structure and magnetic properties of the substituted spinel series of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ have been investigated by means of ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, transmission electron microscopy and alternating gradient force magnetometry. Mössbauer spectroscopic measurements revealed that Bi^{3+} cations tend to occupy octahedral positions in the structure of the substituted ferrite, i.e., the crystal-chemical formula of the as-prepared nanoparticles may be written as: $(\text{Fe})[\text{NiFe}_{1-x}\text{Bi}_x]\text{O}_4$ ($x = 0, 0.1, 0.15$), where parentheses and square brackets enclose cations on sites of tetrahedral and octahedral coordination, respectively. Selective area electron diffraction studies provided evidence that the samples of the $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ series, independently of x , exhibit the cubic spinel structure. The values of the saturation magnetization and the coercive field of $\text{NiFe}_{2-x}\text{Bi}_x\text{O}_4$ nanoparticles were found to decrease with increasing degree of bismuth substitution.

© 2011 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

Keywords: D. Ferrite; Nanostructured materials; Sol–gel method; Mössbauer spectroscopy

1. Introduction

Nanosized spinel-type ferrites with the general formula $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ (M is a divalent metal cation) have attracted considerable attention during the past several decades [1]. Their unique properties, for instance, an enhanced chemical reactivity, an enhanced magnetization, and an enhanced magnetic ordering temperature [2–4], make them attractive, both from the scientific and application points of view. There are various techniques to obtain $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanoparticles such as hydrothermal reactions [5], coprecipitation [6], combustion synthesis [7], thermal decomposition [8], mechanosynthesis [9], microwave processing [10], electrospinning [11], the

reverse micelle technique [12], the plasma deposition method [13], the radio-frequency thermal plasma torch technique [14], the pulsed wire discharge [15], sonochemical synthesis [16], and sol–gel method [17]. The latter method generally refers to the hydrolysis and the condensation of a metal nitrate or citrate, leading to dispersions of oxide particles in a “sol”. The “sol” is then dried or “gelled” by the solvent removal or by a chemical reaction. The solvent used is generally water, but the precursors can also be hydrolyzed by an acid or base [18]. The rates of hydrolysis and condensation are important parameters that affect the particle size and, consequently, macroscopic properties of the final products. The particle size of a final nanooxide also depends on the solution composition, pH, and sintering temperature [19].

The particle size- and shape-dependent magnetic properties of $M\text{Fe}_2\text{O}_4$ nanomaterials [20] can additionally be changed by the substitution of M^{2+} and/or Fe^{3+} cations. The system under

* Corresponding author. Tel.: +98 913 3195944; fax: +98 334 2432522.
E-mail address: nasr_pjy@yahoo.com (M.J. Nasr Isfahani).

Cite this: *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 5873

www.rsc.org/materials

COMMUNICATION

Structural and morphological study of mechanochemically synthesized tin diselenide

Marcela Achimovičová,^{a*} Klebson Lucenildo da Silva,^b Nina Daneu,^c Aleksander Rečnik,^c Sylvio Indris,^d Holger Hain,^d Marco Scheuermann,^d Horst Hahn^d and Vladimír Šepelák^{a,d}

Received 21st January 2011, Accepted 6th March 2011

DOI: 10.1039/c1jm10330f

Mechanochemical synthesis of tin diselenide, SnSe₂, was performed by high-energy milling of tin and selenium powder in a planetary ball mill. The mechanothesized product was characterized by X-ray diffraction, ¹¹⁹Sn MAS NMR and ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy, which confirmed the presence of the hexagonal SnSe₂ phase after 100 min of milling. The size and morphology of tin diselenide particles were studied by specific surface area measurements, and transmission electron microscopy. The specific surface area of powders was found to increase with increasing time of mechanochemical synthesis. Electron diffraction revealed reflections that correspond to hexagonal SnSe₂ modification. TEM observations show that the mechanochemical preparation route results in the formation of nanosized thick barrel-shaped SnSe₂ platelets. SnSe₂ nanoparticles show good absorption in the visible region of the UV-Vis optical spectrum and they evidence direct and indirect types of transitions in the lattice.

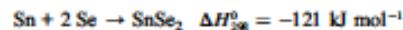
1. Introduction

Tin diselenide (SnSe₂) belongs to the A^{IV}B₂^{VI} group of semiconductors with layered structure which have brilliant application prospects due to their optical and electrical properties and can be applied in film electrodes, infrared optoelectronic devices, thermoelectric refrigerators and solar cells. It has the CdI₂-type hexagonal structure, in which the Sn planes are sandwiched by the Se planes. The Se–Sn–Se unit layers repeat along the *c* crystal axis interacting by van der Waals forces only giving rise to the anisotropic electro-optical properties of this material.¹ The selenide anions form a hexagonal close-packed arrangement while the tin cations fill alternating layers of octahedral sites. The unit cell contains two molecules. The clusters [SnSe₆]²⁻ are characteristic for the structure where the coordination

around the Sn atom is that of a distorted octahedron.² Metal selenides have been synthesized by solvothermal route,³ electrodeposition,⁴ chemical vapor deposition,⁵ hydrothermal route⁶ and mechanochemical synthesis as well.^{7–9} In this article, we report on a dry one-step mechanochemical synthesis of SnSe₂ nanocrystals. Crystal structure, morphology, surface and optical properties of the as-prepared nanomaterial have been investigated.

2. Experimental

Mechanochemical synthesis of SnSe₂ was performed by high-energy milling of tin (99.85% Aldrich, Germany) and selenium powders (99.9% Aldrich, Germany) in a planetary ball mill Pulverisette 6 (Fritsch, Germany) according to the following reaction:



The following conditions were used for mechanochemical synthesis: loading of the mill: 31 balls of 10 mm diameter, material of milling chamber and balls: WC, volume of milling chamber: 250 ml, mass of Sn: 2.15 g, mass of Se: 2.85 g, ball-to-powder weight ratio: 50, milling atmosphere: Ar, rotation speed: 600 rpm, milling time: 30–100 min.

X-ray diffraction (XRD) measurements were carried out using a PHILIPS PW 1820 (Netherlands) diffractometer operating in the 2 θ geometry using CuK α radiation. The JCPDS PDF database was utilized for phase identification. The specific surface area of the synthesized samples was determined by the low-temperature nitrogen adsorption method using a Gemini 2360 sorption apparatus (Micromeritics, USA). ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy measurements were carried out in transmission mode at room temperature. ¹¹⁹Sn in CaSnO₃ was used as the γ -ray source. The velocity scale was calibrated relative to ¹¹⁹Sn in CaSnO₃. ¹¹⁹Sn magic angle spinning (MAS) nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were acquired with 2.5 mm rotors at a spinning speed of 35 kHz. The magnetic field was 11.7 T corresponding to a resonance frequency of 186.5 MHz. Spectra were referenced to SnO₂ with an isotropic chemical shift of –604.3 ppm.¹⁰ The crystallinity and the morphology of tin diselenide nanoparticles were studied using a transmission electron microscope JEM-2100 (Jeol Ltd., Japan) equipped with an EDX spectrometer. UV-Vis optical absorption spectrum of the synthesized sample

^a Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovakia. E-mail: achimov@upjske.sk; Fax: +00421557922604; Tel: +00421557922606

^b Braunschweig University of Technology, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Braunschweig, Germany

^c Jožef Stefan Institute, Department for Nanostructured Materials, Ljubljana, Slovenia

^d Karlsruhe Institute of Technology, Institute of Nanotechnology, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany



Mössbauer spectroscopy in the system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$

K.L. da Silva ^a, A. Börger ^a, K.-D. Becker ^{a,*}, F. Tietz ^b, D. Stöver ^b

^a Technische Universität Braunschweig, Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Hans-Sommer-Strasse 10, D-38106 Braunschweig, Germany

^b Forschungszentrum Jülich, Institute of Energy Research (IEF-1), D-52425 Jülich, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 August 2009

Accepted 14 June 2010

Available online 10 July 2010

Keywords:

Perovskites

Mössbauer spectroscopy

Magnetic phase diagram

ABSTRACT

A systematic study of room temperature ^{57}Fe -Mössbauer spectra has been undertaken in the quasi-ternary system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$. The spectra exhibit a wide variety from simple to complex line shapes due to varying magnetic and/or quadrupolar interactions. Most samples are non-magnetic and show a linear variation of isomer shift vs. formal oxidation state. Magnetism seems to depend on a critical amount of Fe^{2+} - Fe^{3+} interactions. A magnetic phase diagram of the system at room temperature is presented.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Perovskites of the composition $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ are suitable candidates for numerous different applications, such as cathodes in SOFCs, oxygen sensors and membranes. However, there is still a considerable lack in systematic investigations of materials' properties and their dependence on oxygen non-stoichiometry and conditions of synthesis. In a first attempt, Tietz et al. [1] investigated electrical conductivity and thermal expansion, recently also oxygen non-stoichiometry was reported [2]. In the present work, a spectroscopic Mössbauer study is performed on iron-containing samples in the quasi-ternary system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ - $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ in order to elucidate the charge state of the iron ions and the conditions for magnetism in the system.

2. Experimental

Samples were prepared in air. Details of the Pechini synthesis procedure are described in Ref. [3]. The compositions of the fourteen samples investigated in the present study are given in Table 1. After synthesis, the powders were heat-treated at 1100 °C for 6 h and subjected to chemical analysis using ICP-OES to ensure sample composition.

Crystallinity and phase composition of the samples were checked by X-ray diffraction (XRD) analysis using a Siemens D5000 diffractometer and $\text{CuK}\alpha$ radiation. All Mössbauer spectra were taken at room temperature and measured by means of a home-built

Mössbauer spectrometer [4]. Fits of the Mössbauer spectra have been made using the program Recoil [5].

3. Results and discussion

3.1. Composition and crystal structure

The chemical analyses of the synthesized powders showed no considerable deviations from the nominal compositions. Deviations were found to be smaller than experimental error (<3%) of the analytical technique used for the analysis.

The peak profiles in the XRD analysis were very sharp indicating a high degree of crystallinity, Fig. 1. The quasi-binary compositions in the system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}(\text{Mn,Fe,Co})\text{O}_3$ containing Co and Fe (Table 1) crystallize as pure perovskite phases without any impurity phases. It is worth noting that $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$ shows an orthorhombic structure, whereas the cobalt-containing powders crystallize as hexagonally distorted perovskites. Among the compositions containing Fe and Mn, only $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.25}\text{O}_3$ is a pure hexagonal perovskite phase, whereas the other compositions contain small amounts (<5%) of La_2O_3 as impurity. Previously [6], it was reported that $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{O}_3$ contained both orthorhombic perovskite and La_2O_3 . Other XRD results of the series $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ are in good agreement with the former investigation of Caboche and Dufour [6]. $\text{Sr}_2\text{MnO}_{4-x}$ is of tetragonal structure [7]; it was detected in very small concentrations in samples of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.125}\text{Co}_{0.75}\text{O}_3$ and $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.125}\text{Fe}_{0.375}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$ [8]. Presumably, the powders containing all three B-site cations require heat treatments at more elevated temperatures for diminishing secondary phases.

* Corresponding author. Tel.: +49 531 391 5341; fax: +49 531 391 7305.
E-mail address: k-d.becker@tu-braunschweig.de (K.-D. Becker).



A rapid one-step mechanosynthesis and characterization of nanocrystalline CaFe_2O_4 with orthorhombic structure

L.J. Berchmans^a, M. Myndyk^b, K.L. Da Silva^{b,c}, A. Feldhoff^d, J. Šubrt^e, P. Heitjans^d,
K.D. Becker^b, V. Šepelák^{f,*,1}

^a Electroprometallurgy Division, Central Electrochemical Research Institute, Karaikkudi 630006, Tamil Nadu, India

^b Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Braunschweig University of Technology, Hans-Sommer-Straße 10, 38106 Braunschweig, Germany

^c Department of Physics, State University of Maringá, Maringá, Brazil

^d Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Leibniz University Hannover, Callinstraße 3–3A, 30167 Hannover, Germany

^e Institute of Inorganic Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, 25068 Řež, Czech Republic

^f Institute of Nanotechnology, Karlsruhe Institute of Technology, Hermann-von-Helmholtz-Platz 1, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 February 2010

Received in revised form 15 March 2010

Accepted 17 March 2010

Available online 2 April 2010

Keywords:

Nanostructured materials

Mechanochemical processing

Microstructure

Core-shell morphology

Mössbauer spectroscopy

Transmission electron microscopy

ABSTRACT

CaFe_2O_4 nanopowders were prepared via single-step mechanochemical processing of two various mixtures of precursors: simple oxides (CaO and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and elemental metal and oxide powders (Ca and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$). The mechanically induced evolution of the $\text{CaO}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and $\text{Ca}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ mixtures was followed by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy, XRD, and HR-TEM. The mechanosynthesis of CaFe_2O_4 proceeds very rapidly if starting from the metal/oxide system; after only 1 h of the mechanochemical treatment performed at room temperature, the synthesis of the complex oxide is almost completed. This is in a strong contrast to the conventional solid-state synthesis of CaFe_2O_4 , which requires prolonged exposure (~20 h) at considerably elevated temperatures (~1400 K). It was revealed that mechanochemical synthesis of CaFe_2O_4 nanoparticles with an average size of about 15 nm possess the core-shell structure consisting of an ordered inner core surrounded by a disordered surface shell with the thickness of about 1.9 nm. The main structural features of the surface shell of nanoparticles are distorted oxygen octahedra.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The unique properties of nanocrystalline materials have kindled the interest on their newer and simpler preparative techniques [1]. Nanocrystalline materials behave indeed differently from their macroscopic counterparts; the enhanced properties of these materials are achieved from their large number of atoms residing in defect environments such as grain boundaries, near-surface layers, interfaces and triple junctions compared to coarse-grained polycrystalline materials [1–3].

Ferrite materials have opened a new vista in view of their technological applications such as high-density data storage [4], ferrofluid technology [5], magnetocaloric refrigeration [6], magnetically guided drug delivery [7], and heterogeneous catalysis [8,9]. The preparation of finely dispersed ferrites has been achieved by some novel methods like combustion synthesis [10], citrate gel process [11], and co-precipitation technique [12]. Nanosized ferrite

materials have also been prepared by mechanical activation and mechanosynthesis, and their structural and magnetic properties have been elucidated [13–15].

The system Ca-Fe-O has for several decades been the subject of a great number of studies because of its applications as oxidation catalysts, high-temperature sensors, gas absorbers, etc. [16,17]. Nowadays, Ca-Fe-O complex oxides are promising materials for high-temperature electrochemical devices, such as ceramic membranes and electrodes for solid oxide fuel cells [18]. The phase diagram of $\text{CaO-Fe}_2\text{O}_3$ shows the existence of two compounds: CaFe_2O_4 with an orthorhombic structure and $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ with the brownmillerite structure. CaFe_2O_4 is used as pigment [19] or as anode in lithium batteries [20] and as photocathodic material. $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ is mostly employed as catalytic material [21].

Many methods have been employed to synthesise Ca-Fe-O complex oxides using simple oxides, carbonates, organic precursors, hydroxides, and also using solution chemistry. CaFe_2O_4 , for example, has been synthesised using the ceramic method by annealing a mixture of $\text{CaCO}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ for 24 h at 1453 K [20]. This demonstrates that the conventional solid-state synthesis of CaFe_2O_4 proceeds very slowly and requires prolonged exposure at considerably elevated temperatures. Also the Pechini process has been used to prepare crystalline CaFe_2O_4 at 1073 K [22], and

* Corresponding author. Tel.: +49 7427 828929; fax: +49 7427 826368.

E-mail address: vladimir.sepelak@kit.edu (V. Šepelák).

¹ On leave from the Slovak Academy of Sciences, Watsonova 45, 04353 Košice, Slovakia.



Nanocrystalline Mn–Zn ferrites from mixed oxalates: Synthesis, stability and magnetic properties

A. Angermann^a, J. Töpfer^{a,*}, K.L. da Silva^b, K.D. Becker^b

^a University of Applied Sciences, Dept. SciTec, Carl-Zeiss-Promenade 2, 07745 Jena, Germany

^b Institute of Physical and Theoretical Chemistry, Technische Universität Braunschweig, Hans-Sommer-Str. 10, 38106 Braunschweig, Germany

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 April 2010

Received in revised form 12 August 2010

Accepted 24 August 2010

Keywords:

Ferrites

Oxalates

Powder morphology

ABSTRACT

Nanocrystalline Mn–Zn ferrite spinel powders were synthesized by thermal decomposition of mixed β -(Mn, Zn, Fe)(C₂O₄)·2H₂O oxalate. Thermolysis of the oxalate for 2 h at 300 °C in air yields an amorphous product, whereas at 400 and 500 °C ferrite spinels with unit cell parameters of 8.394(7) and 8.495(3) Å, respectively, are formed. Decomposition of the oxalate at 500 °C for 24 h results in a mixture of haematite and a Fe-poor spinel revealing the metastability of the nanocrystalline spinel at that temperature. The crystallite sizes are 12 and 45 nm for ferrite spinel powders synthesized at 400 and 500 °C, respectively. Zero ferrous ion concentrations were measured by redox titration, suggesting that the ferrites are defect spinels containing Fe³⁺ and cation vacancies. Thermal analysis and XRD demonstrate that the ferrites undergo several phase transitions during annealing in air.

Magnetic measurements reveal that the saturation magnetization at 5 K of the ferrites increases with crystallite size. Hysteresis loops measurements demonstrate superparamagnetic behavior at room temperature of the nanocrystalline powder obtained at 300 °C. Mössbauer spectroscopy at room temperature confirms the superparamagnetic character of that sample. The ferrites obtained at 400 and 500 °C, however, represent a mixture of small superparamagnetic and larger ferrimagnetic particles.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Various synthesis routes for nanocrystalline oxide powders have been explored in recent years. This trend also holds for soft ferrites with the spinel structure. Spinel-type Mn–Zn ferrites are an important group of soft ferrites which are commercially used for power supplies, inductors, chokes, etc. [1]. Some of these applications require high-purity ferrites with fine-grained, dense and homogeneous microstructures. Moreover, the distribution of additives in the ppm concentration range within the ceramics microstructure is of major importance. Usually, highly reactive Mn–Zn ferrite powders are prepared by the standard mixed oxide route including intense fine milling procedures. However, powders from that process might suffer from contaminations from grinding media or unfavorable aggregation behavior, etc. Therefore, alternative synthesis routes for the preparation of non-contaminated, sub-micron and nanocrystalline ferrite powders were studied aiming at replacing the traditional mixed oxide ceramic process. Examples of synthesis techniques for nanocrystalline Mn–Zn ferrite powders include hydrothermal synthesis [2–4], mechano-chemical synthesis [5–7], sol–gel chemistry [8,9], combustion synthesis

[10], and micro-emulsion technique [11,12]. Another promising synthesis route is the thermal decomposition of precursors coprecipitated from aqueous/alcoholic metal solutions. Several precursor routes were examined, e.g. the coprecipitation with hydroxide [13].

The synthesis of spinel-type ferrites MeFe_2O_4 through thermal decomposition of oxalates is a straightforward synthesis route [14], which could be easily up-scaled as batch-type process for ferrite powder fabrication. Oxalate coprecipitation was already applied for the synthesis of reactive Mn–Zn ferrite powders [15]. A modified oxalate-hydrazine precipitation technique was reported recently [16]. Angermann and Töpfer explored the synthesis of nanocrystalline Mn–Zn ferrite powders via oxalate precursors [17] and reported on the structure, morphology and thermal behavior of the mixed oxalates prepared at different precipitation conditions.

The precipitation of transition metals with oxalic acid yields oxalates that might crystallize in two different polymorphs. Ferrous oxalate dihydrate, $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, for example, appears as α -ferrous oxalate (Humboltine) with a monoclinic unit cell, space group C2/c (No. 15), and $a_0 = 12.05 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.57 \text{ \AA}$, $c_0 = 9.76 \text{ \AA}$, and $\beta = 124^\circ 18'$ ($z = 4$) or as a β -polymorph with an orthorhombic cell, space group Cccm (No. 66), with $a_0 = 12.26 \text{ \AA}$, $b_0 = 5.57 \text{ \AA}$, and $c_0 = 15.48 \text{ \AA}$ ($z = 8$) [18]. It was shown recently, that the temperature of precipitation is a key parameter for the synthesis of either α - or β -Fe- or (Fe, Mn, Zn)-oxalates, respectively. Moreover, the

* Corresponding author. Tel.: +49 3641 205350; fax: +49 3641 205451.
E-mail address: joerg.toepfer@ftf-jena.de (J. Töpfer).

STUDY OF TIN SELENIDE MECHANOCHEMICAL SYNTHESIS**Dr. Marcela Achimovičová¹****Dr. Aleksander Rečnik²****Dr. Nina Daneu²****Klebson Lucenildo da Silva³****Dr. Jarmila Harvanová⁴**¹ Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Sciences, **Slovakia**² Jožef Stefan Institute, Department for Nanostructured Materials, **Slovenia**³ Braunschweig University of Technology, **Germany**⁴ University of Veterinary Medicine and Pharmacy, **Slovakia****ABSTRACT**

Tin selenide SnSe was synthesized from tin and selenium powder precursors by high-energy milling in planetary ball mill. X-ray diffraction analysis confirmed that an orthorhombic tin selenide SnSe phase was formed already after 4 min of milling. ¹¹⁹Sn Mössbauer spectroscopy documented the values of SnSe isomer shifts corresponded to Sn in the oxidation state II. The size and morphology of tin selenide particles were studied by specific surface area measurements, and transmission electron microscopy. Specific surface area of tin selenides increased with increasing time of mechanochemical synthesis. According to the transmission electron microscopy observations mechanochemically synthesized SnSe forms crystals from 5 nm to 500 nm with plate-like morphology. SnSe nanoparticles show a good absorption in the visible region of UV-Vis-NIR optical spectra and they evidence indirect and direct type of transition in the lattice.

Keywords: tin selenide, milling, transmission electron microscopy, optical properties, semiconductor

INTRODUCTION

Tin selenide (SnSe) represents a group of layered compounds that are known as sandwich semiconductors ($A^{IV}B^{VI}$) in solid-state physics. SnSe is a binary compound with an orthorhombic crystal structure consisting of two-dimensional sheets of strongly bonded Sn and Se atoms [1]. Specifically, the unit cell of SnSe consists of 8 atoms and is two layers thick (Fig.1). The Sn and Se atoms are joined together with strong heteropolar bonds (a combination of both ionic and covalent type) to form the crystalline layers [1]. As illustrated in Fig.1, each layer is made up of two planes of zigzag Sn-Se type chains [2]. It was found that this structure is of distorted NaCl type, isomorphous with GeS and SnS [3]. SnSe belongs to interesting narrow-band gap semiconductors and can be used in photovoltaic applications [4]. SnSe has been used in the field of infrared optoelectronic devices, radiation detectors, holographic recording systems, electrical switching and polarity dependent memory switching devices etc. [2, 3, 5]. Different methods of the preparation of SnSe have been described in the literature. It has been synthesized by chemical route [6], aqueous solution route [7], solvothermal

Apêndice B

Nesta seção temos os espectros adicionais que não foram colocados na parte de resultados e discussões das duas soluções sólidas $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$ e $\text{Bi}_2(\text{Ga}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

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

Refinamento Rietveld

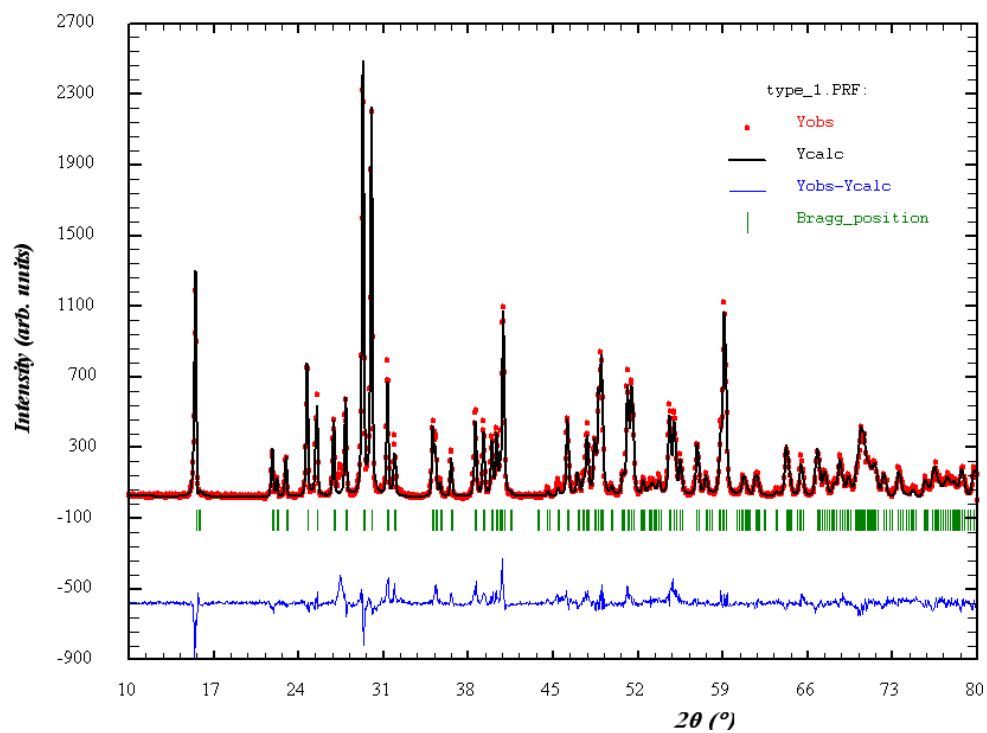


Figura B1: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ ($x = 0$).

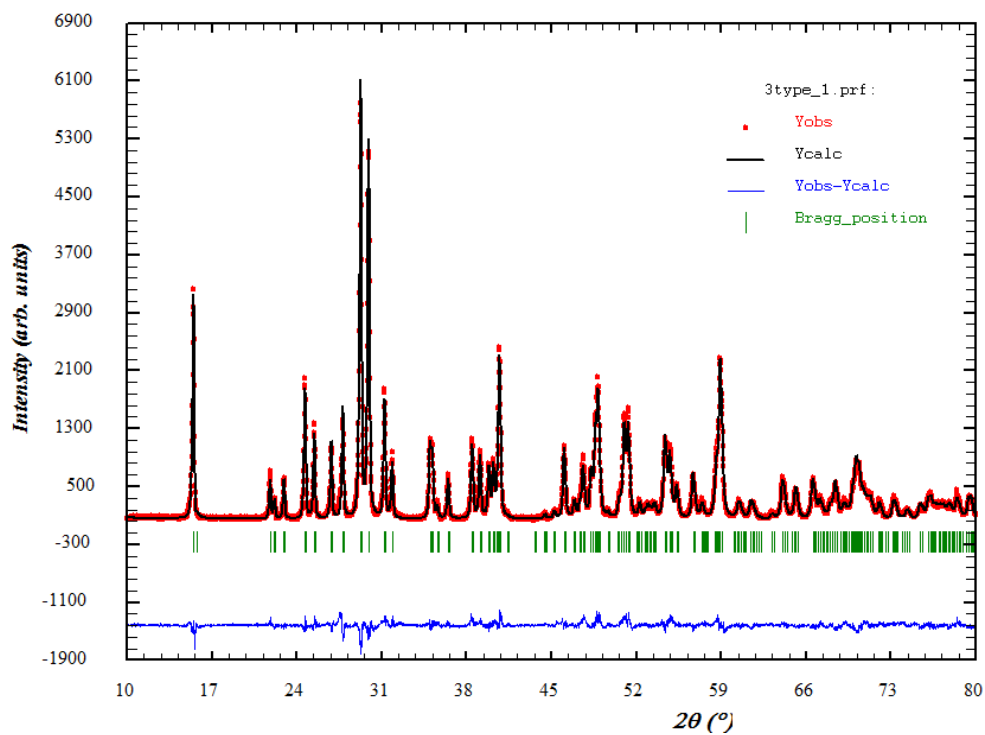


Figura B2: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ ($x = 0.1$).

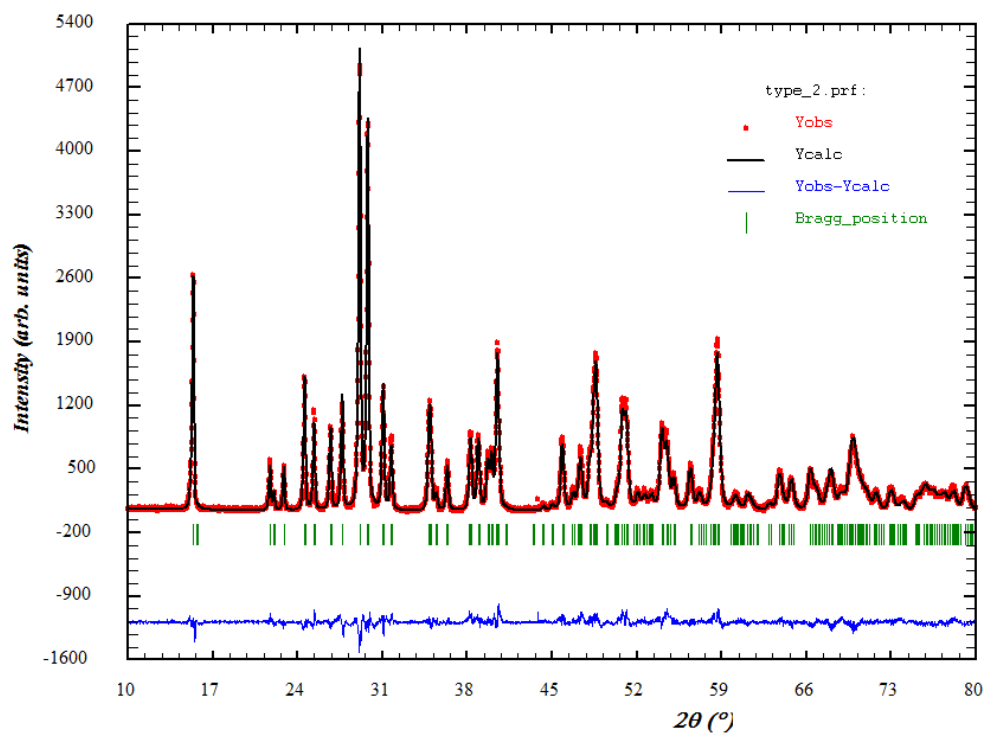


Figura B3: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ ($x = 0.2$).

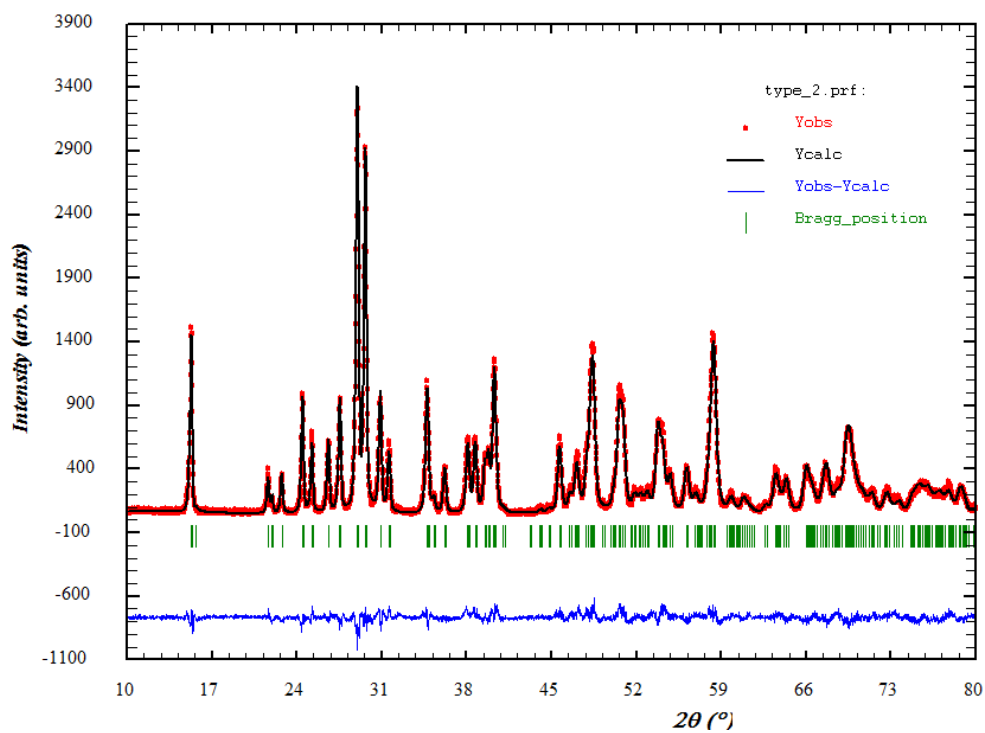


Figura B4: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ ($x = 0.3$).

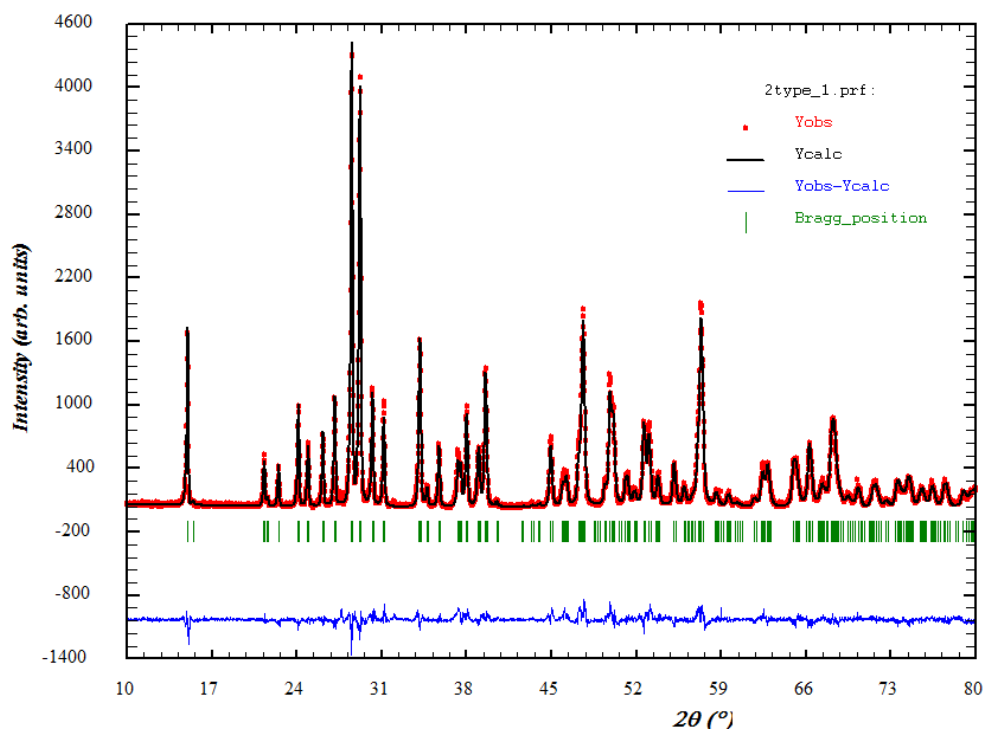


Figura B5: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ ($x = 0.7$).

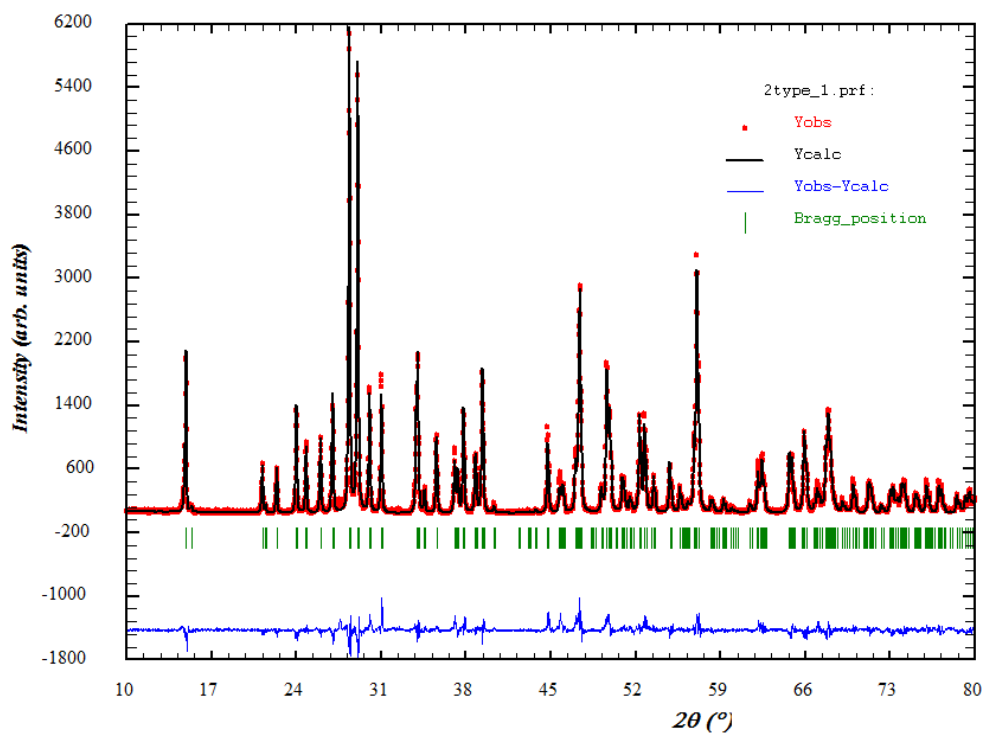


Figura B6: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$ ($x = 0.8$).

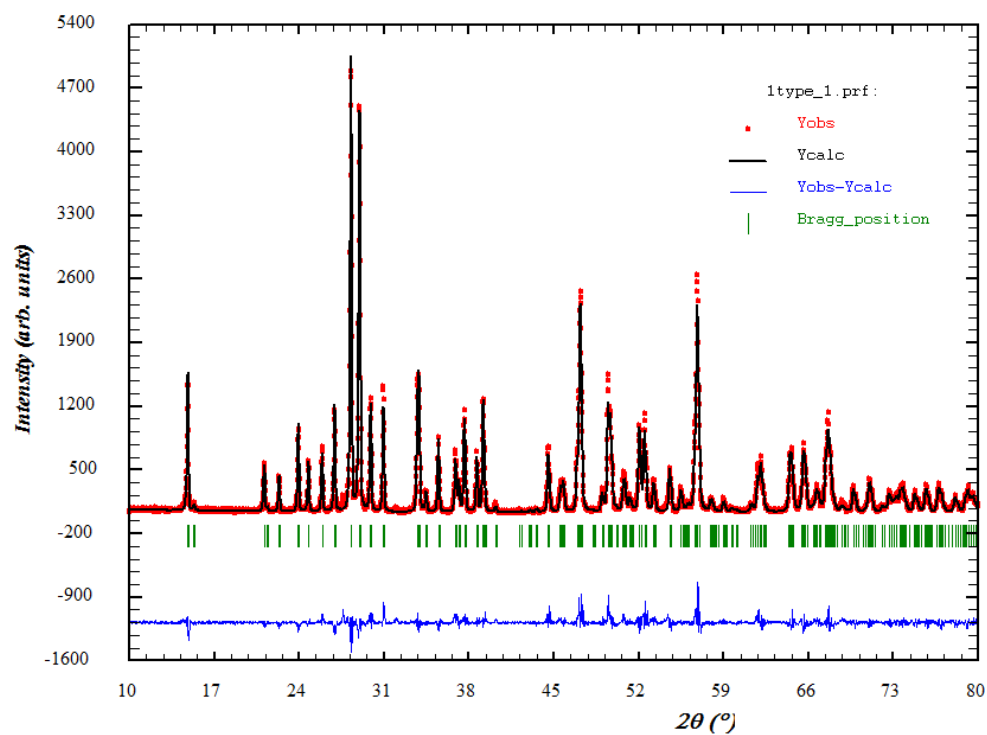


Figura B7: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$ ($x = 0.9$).

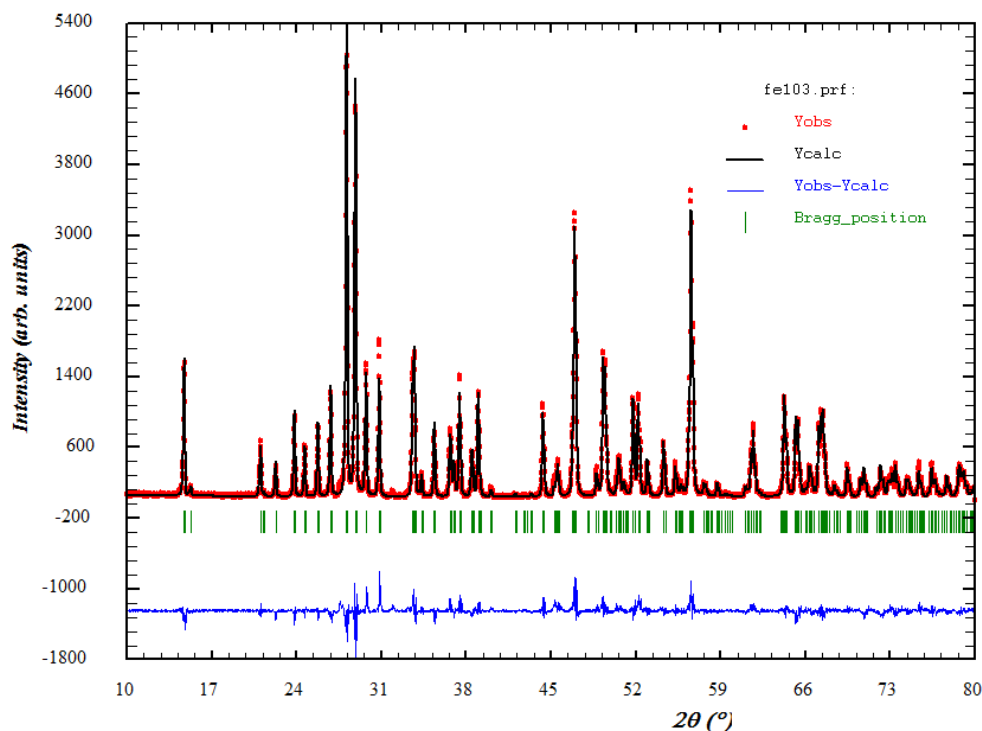


Figura B8: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ ($x = 1.0$).

Tabela B1: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Al}_{0.5})_2[\text{Al}_{0.5}]_2\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	$Pbam$ (No. 55)			
Volume, Å^3	356.58(5)			
a, Å	7.7161(7)			
b, Å	8.1166(7)			
c, Å	5.6936(5)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1701(2)	0.1667(2)	0.0000(0)	0.500
Al ₁ – 4f	0.0000(0)	0.5000(0)	0.2690(27)	0.500
Al ₂ – 4h	0.3570(14)	0.3497(17)	0.5000(0)	0.500
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3871(16)	0.2111(19)	0.2500(0)	1.000
O ₃ – 4g	0.1391(31)	0.4237(23)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1538(31)	0.43890(22)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	9.72			
R _{wp} , %	14.0			
R _{exp} , %	8.62			
χ^2	2.63			

Tabela B2: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.046}\text{Al}_{0.454})_4[\text{Fe}_{0.054}\text{Al}_{0.446}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å ³	360.99(2)			
a, Å	7.7450(2)			
b, Å	8.1446(2)			
c, Å	5.7227(2)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1715(1)	0.1681(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2695(12)	0.054
Fe ₂ – 4h	0.3562(6)	0.3459(8)	0.5000(0)	0.046
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2695(12)	0.446
Al ₂ – 4h	0.3562(6)	0.3459(8)	0.5000(0)	0.454
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3773(9)	0.2182(10)	0.2734(14)	1.000
O ₃ – 4g	0.1364(13)	0.4138(11)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1444(16)	0.4416(15)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	8.25			
R _{wp} , %	10.7			
R _{exp} , %	5.68			
χ^2	3.58			

Tabela B3: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.096}\text{Al}_{0.404})_4[\text{Fe}_{0.120}\text{Al}_{0.380}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å ³	365.96(4)			
a, Å	7.7722(4)			
b, Å	8.1811(5)			
c, Å	5.7555(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1719(1)	0.1674(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2645(13)	0.120
Fe ₂ – 4h	0.3580(7)	0.3409(10)	0.5000(0)	0.096
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2645(13)	0.380
Al ₂ – 4h	0.3580(7)	0.3409(10)	0.5000(0)	0.404
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3778(8)	0.2173(11)	0.2587(15)	1.000
O ₃ – 4g	0.1488(17)	0.4148(13)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1561(17)	0.4401(13)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	6.96			
R _{wp} , %	9.28			
R _{exp} , %	5.91			
χ^2	2.47			

Tabela B4: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.139}\text{Al}_{0.361})_4[\text{Fe}_{0.183}\text{Al}_{0.317}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å^3	370.85(5)			
a, Å	7.8040(6)			
b, Å	8.2122(6)			
c, Å	5.7866(4)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1728(1)	0.1666(1)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2649(11)	0.183
Fe ₂ – 4h	0.3600(5)	0.3434(8)	0.5000(0)	0.139
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2649(11)	0.317
Al ₂ – 4h	0.3600(5)	0.3434(8)	0.5000(0)	0.361
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3756(8)	0.2259(10)	0.2687(13)	1.000
O ₃ – 4g	0.1408(14)	0.4151(12)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1662(13)	0.4402(10)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	7.09			
R _{wp} , %	9.24			
R _{exp} , %	6.27			
χ^2	2.17			

Tabela B5: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.358}\text{Al}_{0.143})_4[\text{Fe}_{0.342}\text{Al}_{0.156}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å^3	389.56(4)			
a, Å	7.9045(4)			
b, Å	8.3380(4)			
c, Å	5.9107(3)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1747(2)	0.1716(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2627(10)	0.342
Fe ₂ – 4h	0.3577(6)	0.3406(9)	0.5000(0)	0.358
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2627(10)	0.156
Al ₂ – 4h	0.3577(6)	0.3406(9)	0.5000(0)	0.143
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3740(9)	0.2188(15)	0.2556(19)	1.000
O ₃ – 4g	0.1418(18)	0.4092(18)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1560(23)	0.4377(18)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	8.26			
R _{wp} , %	11.3			
R _{exp} , %	6.81			
χ^2	2.75			

Tabela B6: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.410}\text{Al}_{0.090})_4[\text{Fe}_{0.398}\text{Al}_{0.102}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å ³	394.92(2)			
a, Å	7.9341(2)			
b, Å	8.3742(3)			
c, Å	5.9440(2)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1758(2)	0.1726(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2612(10)	0.398
Fe ₂ – 4h	0.3573(5)	0.3405(8)	0.5000(0)	0.410
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2612(10)	0.102
Al ₂ – 4h	0.3573(5)	0.3405(8)	0.5000(0)	0.090
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3675(10)	0.2175(15)	0.25369(19)	1.000
O ₃ – 4g	0.1343(14)	0.4011(20)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1600(23)	0.4314(16)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	8.71			
R _{wp} , %	11.4			
R _{exp} , %	6.32			
χ^2	3.24			

Tabela B7: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.444}\text{Al}_{0.056})_4[\text{Fe}_{0.444}\text{Al}_{0.056}]_4\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å ³	399.50(3)			
a, Å	7.9518(4)			
b, Å	8.4091(4)			
c, Å	5.9746(2)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1761(2)	0.1724(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2638(10)	0.444
Fe ₂ – 4h	0.3591(6)	0.3422(7)	0.5000(0)	0.444
Al ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2638(10)	0.056
Al ₂ – 4h	0.3591(6)	0.3422(7)	0.5000(0)	0.056
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3740(10)	0.2100(16)	0.2496(21)	1.000
O ₃ – 4g	0.1334(14)	0.3698(37)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1582(24)	0.4341(16)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	9.28			
R _{wp} , %	12.3			
R _{exp} , %	6.96			
χ^2	3.14			

Tabela B8: Parâmetro da estrutura cristalina do $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$.

Parâmetros				
Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.50})_2[\text{Fe}_{0.50}]_2\text{O}_9$			
Sistema Cristalino	Ortorrômbica			
Grupo Espacial	<i>Pbam</i> (No. 55)			
Volume, Å^3	404.61(2)			
a, Å	7.9743(3)			
b, Å	8.4470(3)			
c, Å	6.0067(2)			
Posições Atômicas	x	y	z	Occ
Bi – 4g	0.1760(2)	0.1760(2)	0.0000(0)	0.500
Fe ₁ – 4f	0.5000(0)	0.0000(0)	0.2628(9)	0.500
Fe ₂ – 4h	0.3571(5)	0.3407(7)	0.5000(0)	0.500
O ₁ – 2b	0.0000(0)	0.0000(0)	0.5000(0)	0.250
O ₂ – 8i	0.3735(12)	0.2186(12)	0.2442(22)	1.000
O ₃ – 4g	0.1374(16)	0.4029(17)	0.5000(0)	0.500
O ₄ – 4h	0.1679(23)	0.4476(14)	0.0000(0)	0.500
R _p , %	9.05			
R _{wp} , %	11.8			
R _{exp} , %	6.66			
χ^2	3.16			

Espectroscopia Mössbauer das Amostras Como-Preparadas

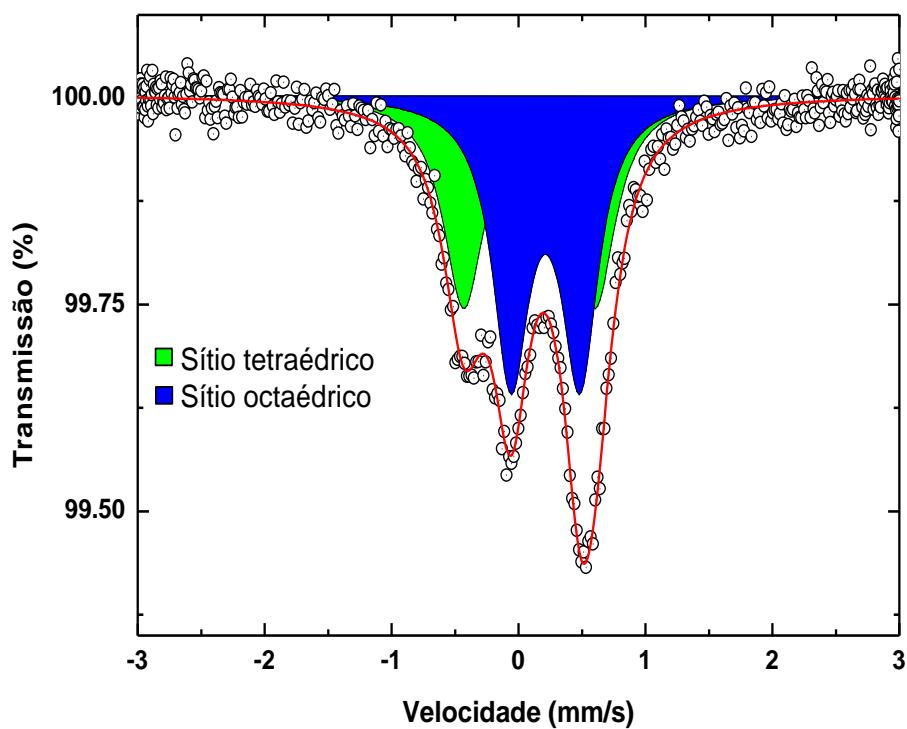


Figura B9: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ para $x = 0.1$.

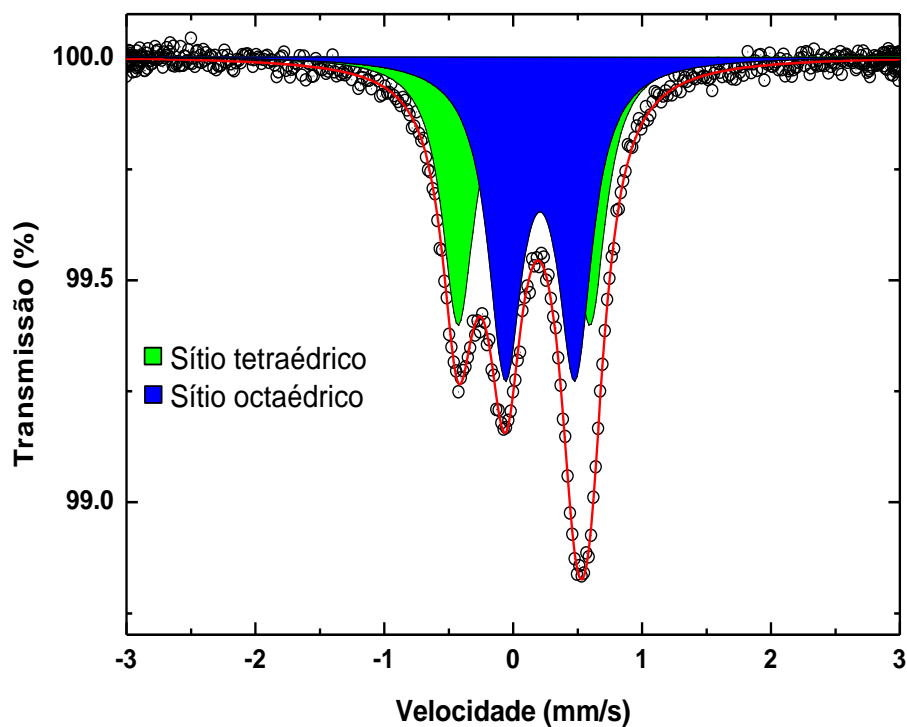


Figura B10: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ para $x = 0.2$.

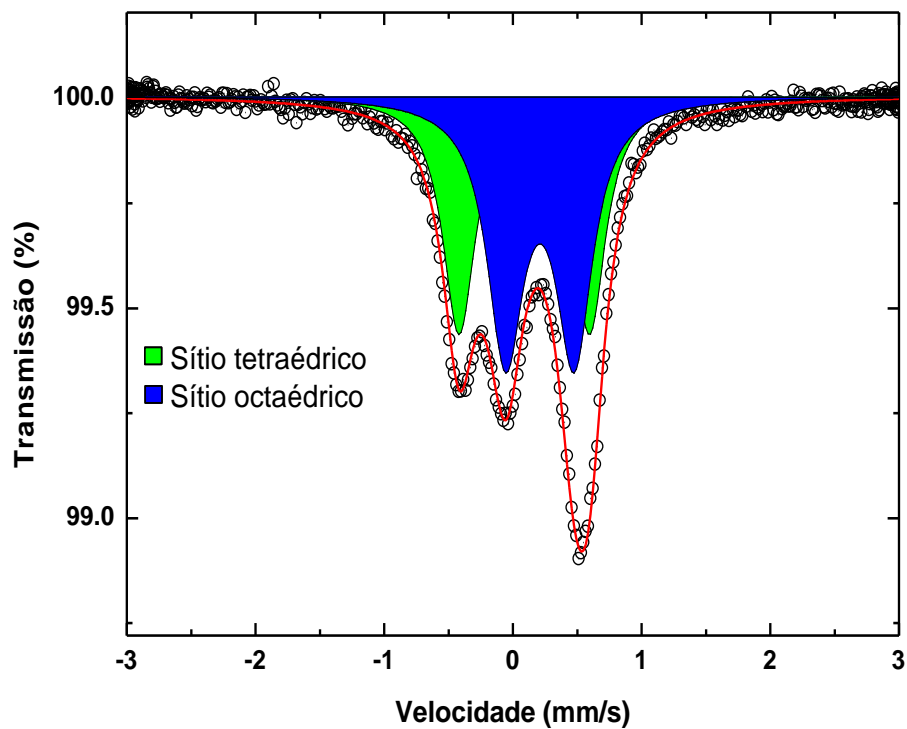


Figura B11: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ para $x = 0.3$.

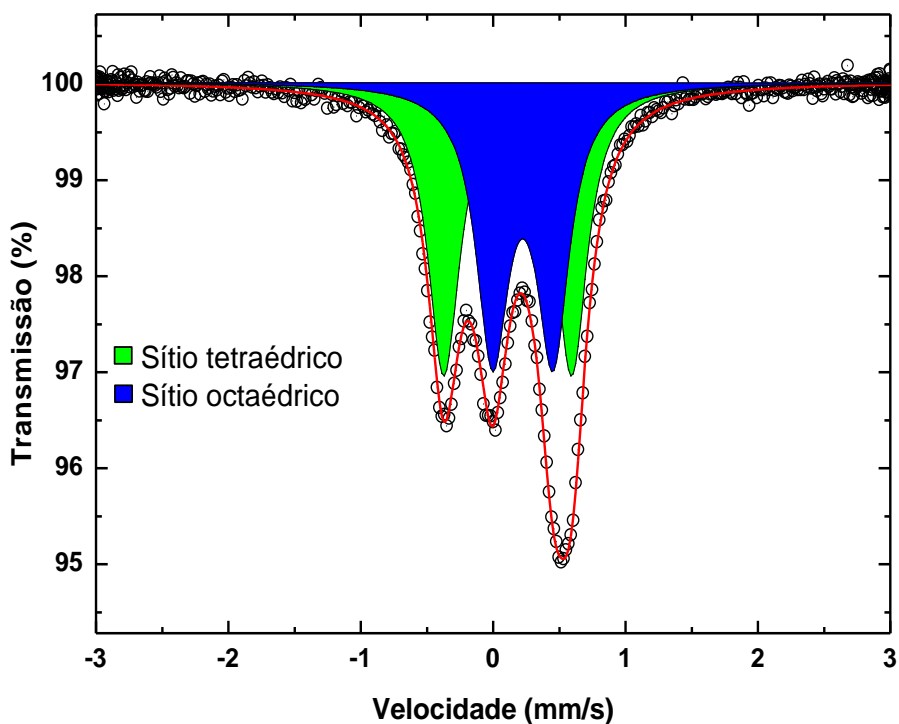


Figura B12: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ para $x = 0.7$.

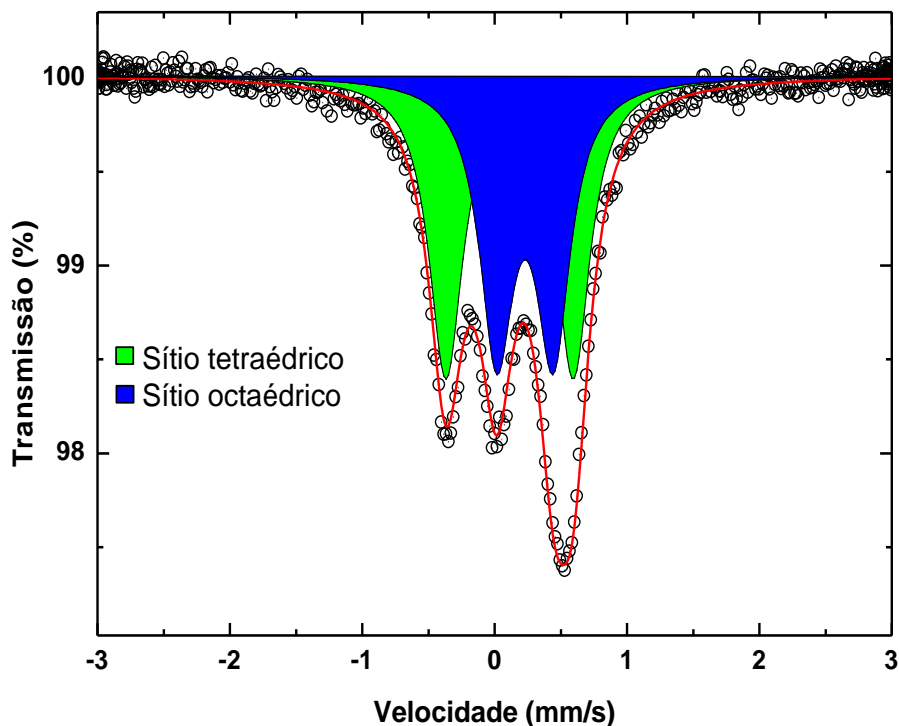


Figura B13: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$ para $x = 0.8$.

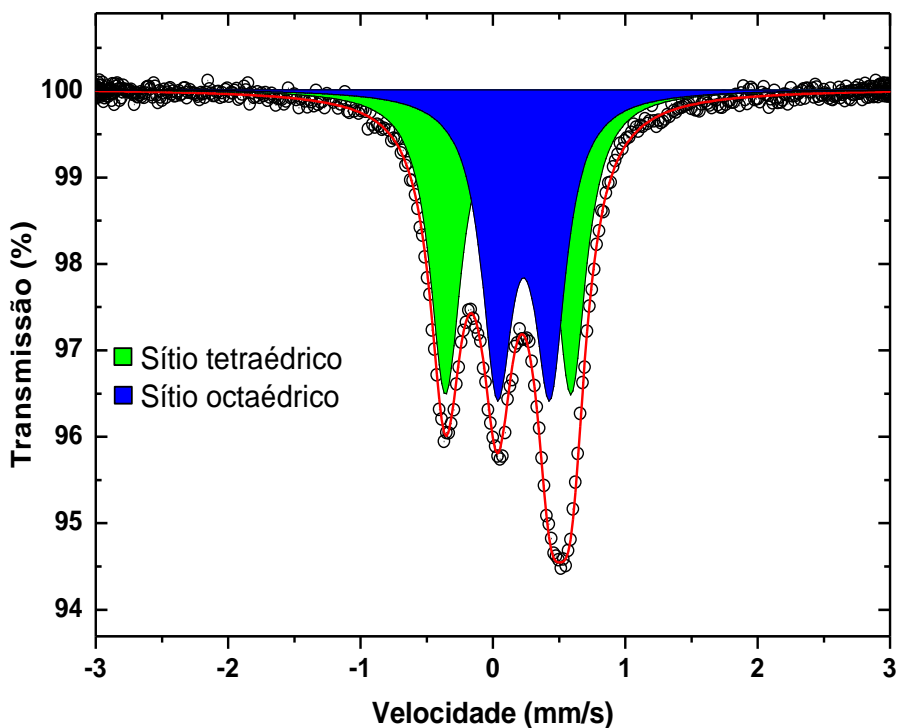


Figura B14: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$ para $x = 0.9$.

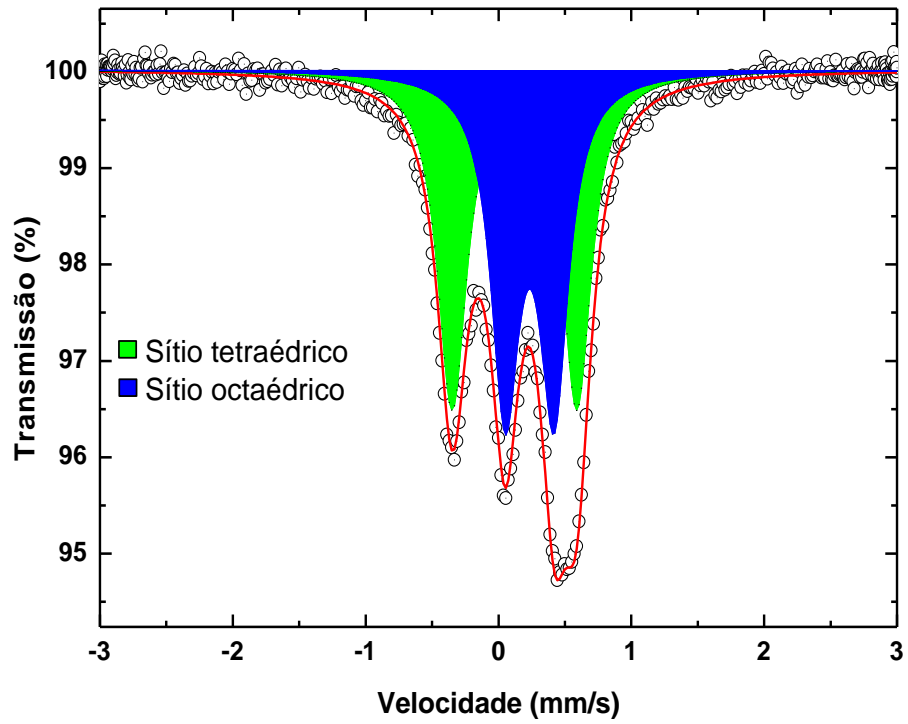


Figura B15: Espectro Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ para $x = 1.0$.

Espectros Mössbauer das Amostras Como-Preparadas Moídas

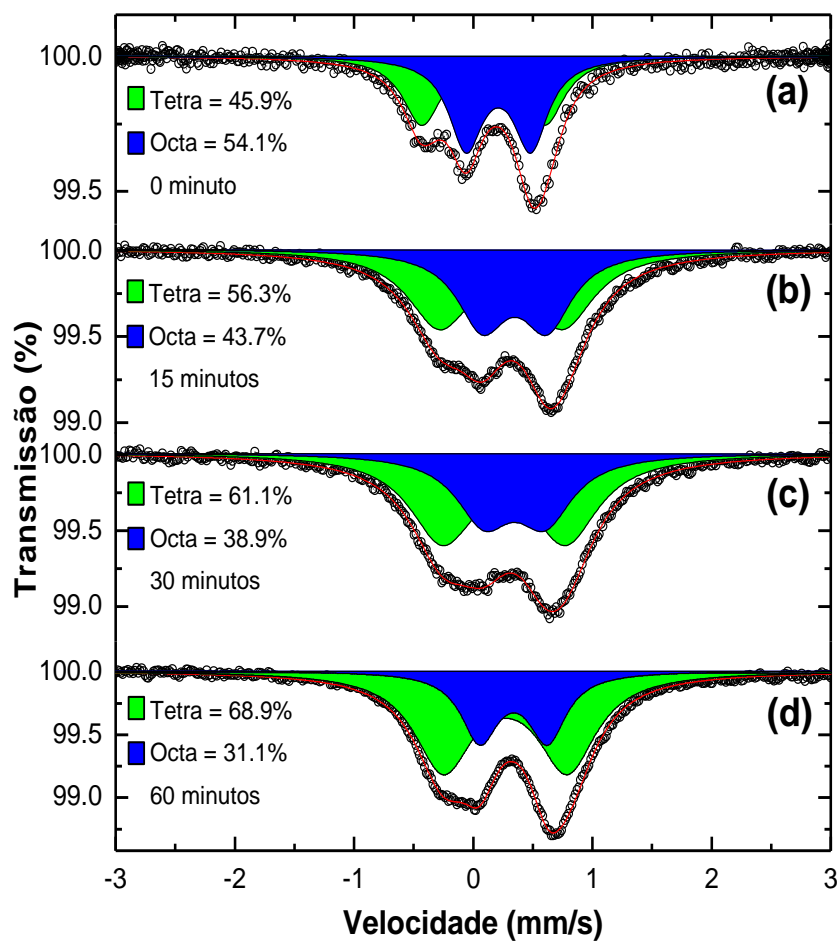


Figura B16: $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ moída em (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (c) 60 minutos.

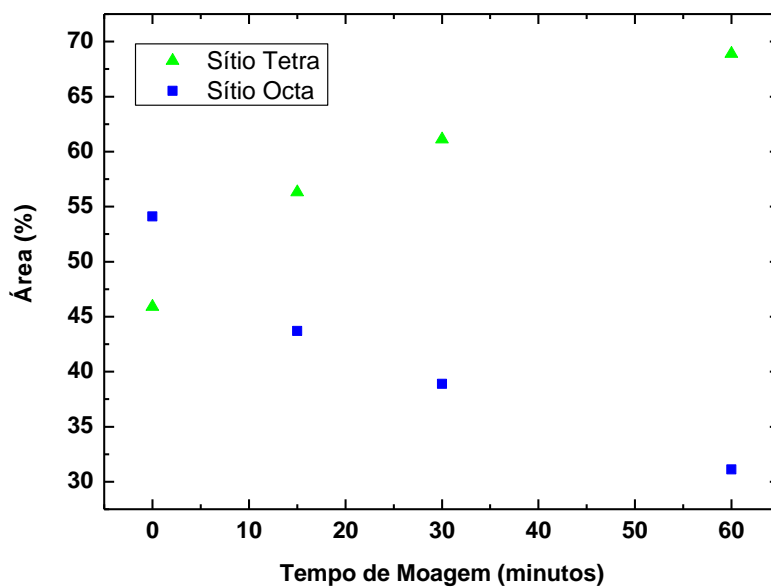


Figura B17: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$.

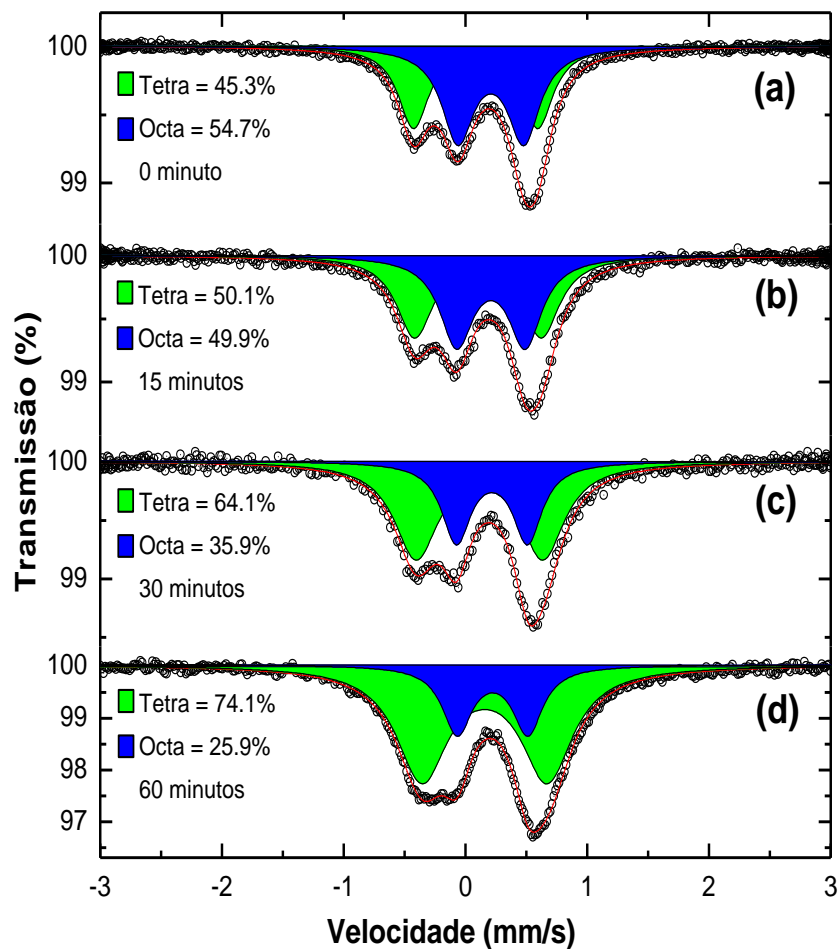


Figura B18: $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ moída em (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (c) 60 minutos.

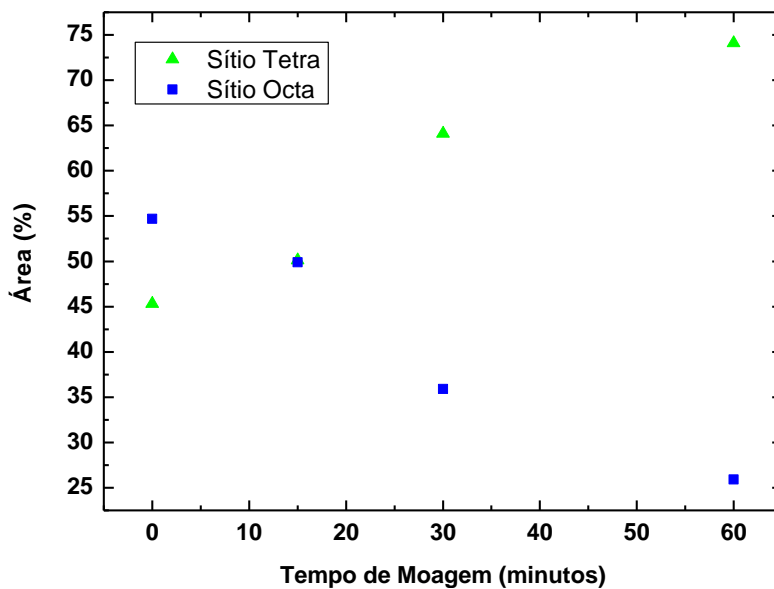


Figura B19: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$.

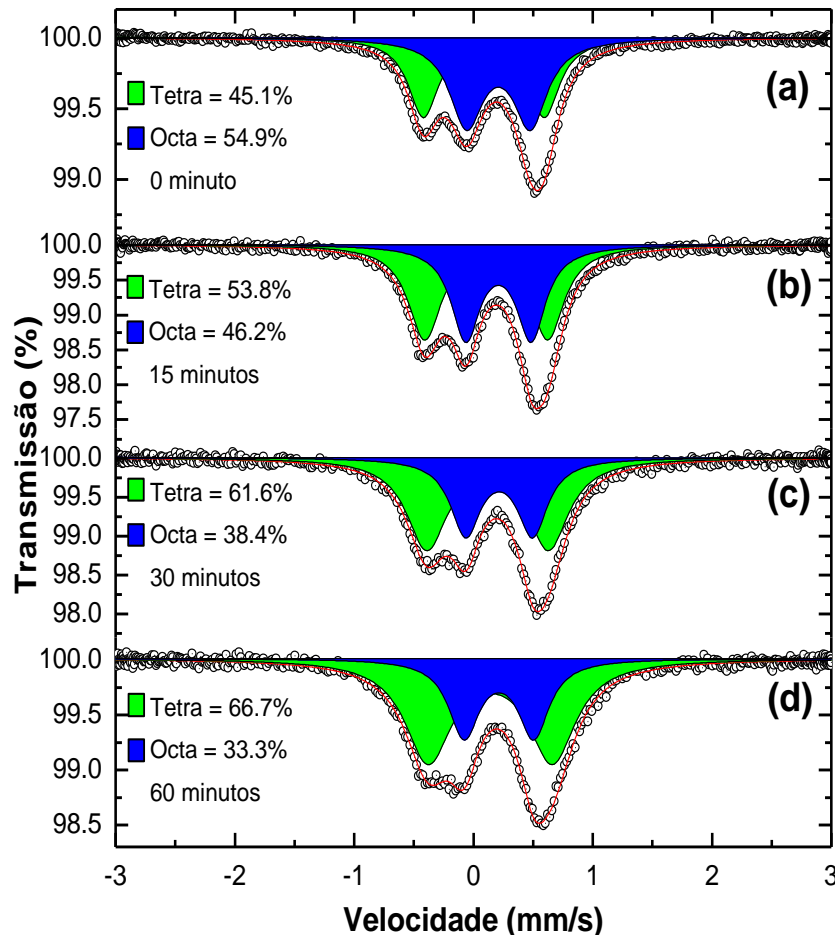


Figura B20: $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ moída em (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (c) 60 minutos.

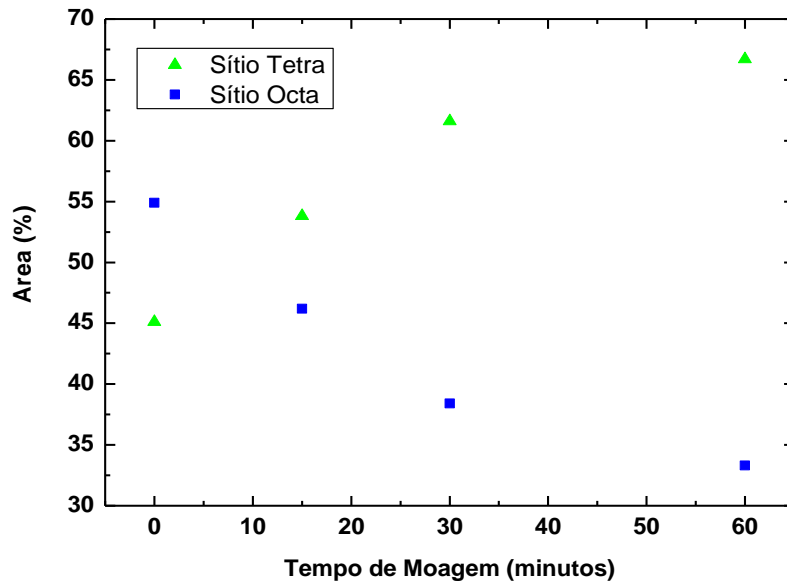


Figura B21: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$.

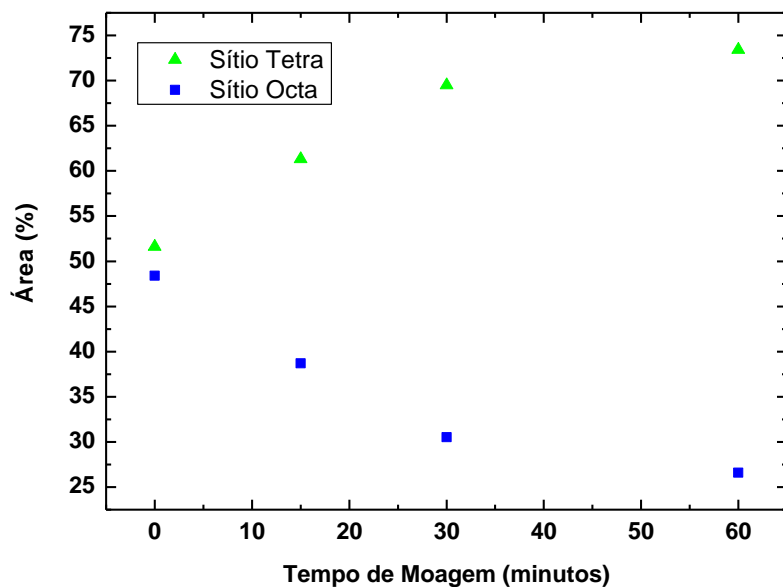


Figura B22: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$.

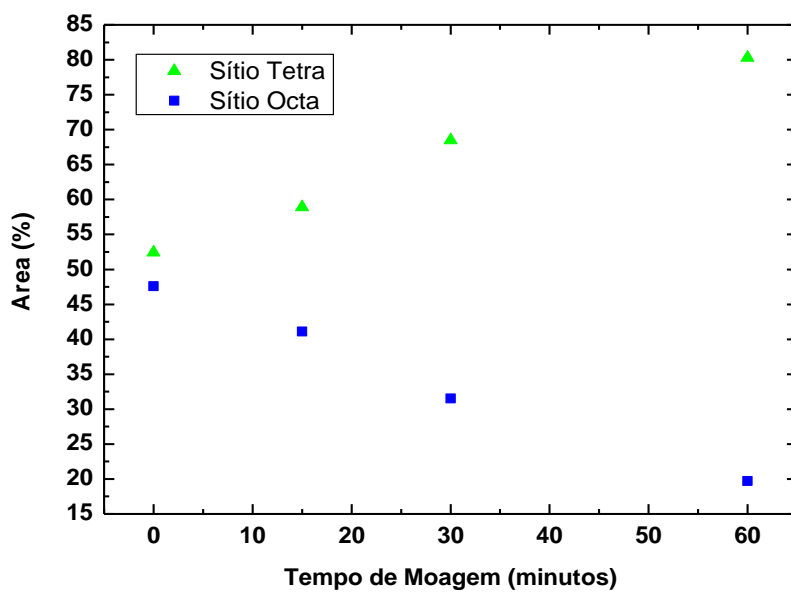


Figura B23: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$.

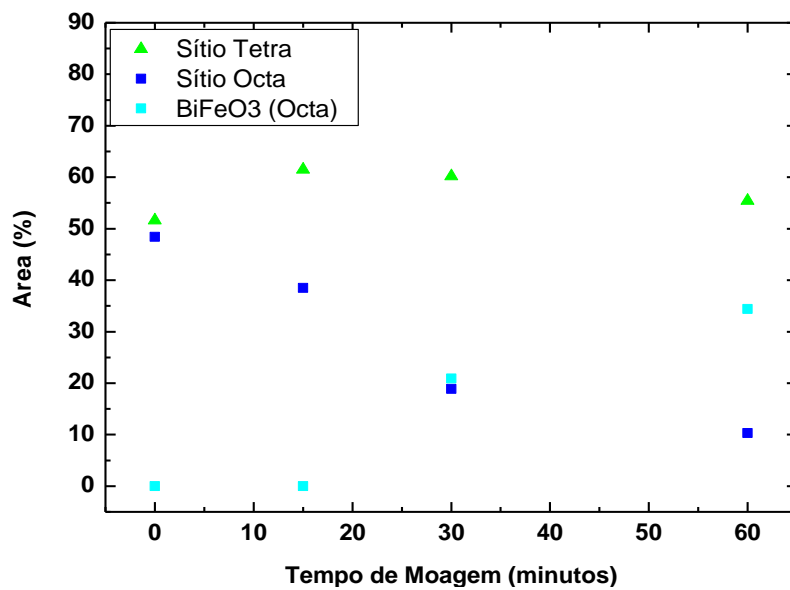


Figura B24: Variação das áreas espectrais em função do tempo de moagem na amostra como-preparada $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$.

Padrões de DRX das Amostras Como-Preparadas Moídas

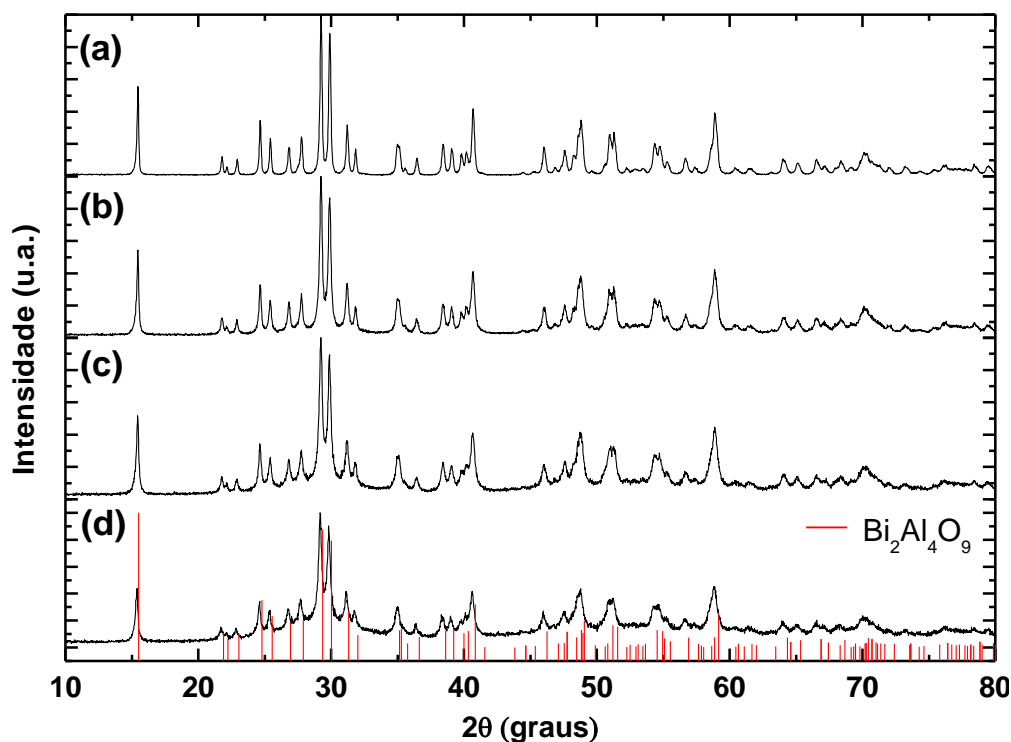


Figura B25: Padrões de DRX do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ submetida a moagem por (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (d) 60 minutos. As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 89-8452).

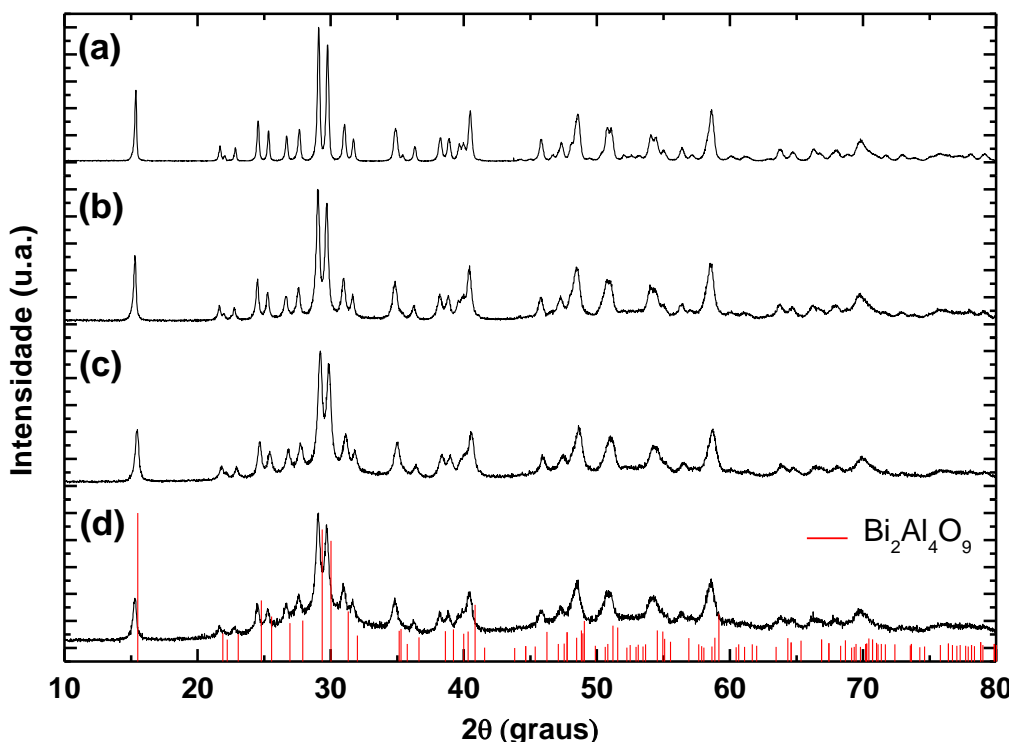


Figura B26: Padrões de DRX do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ submetida a moagem por (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (d) 60 minutos. As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 89-8452).

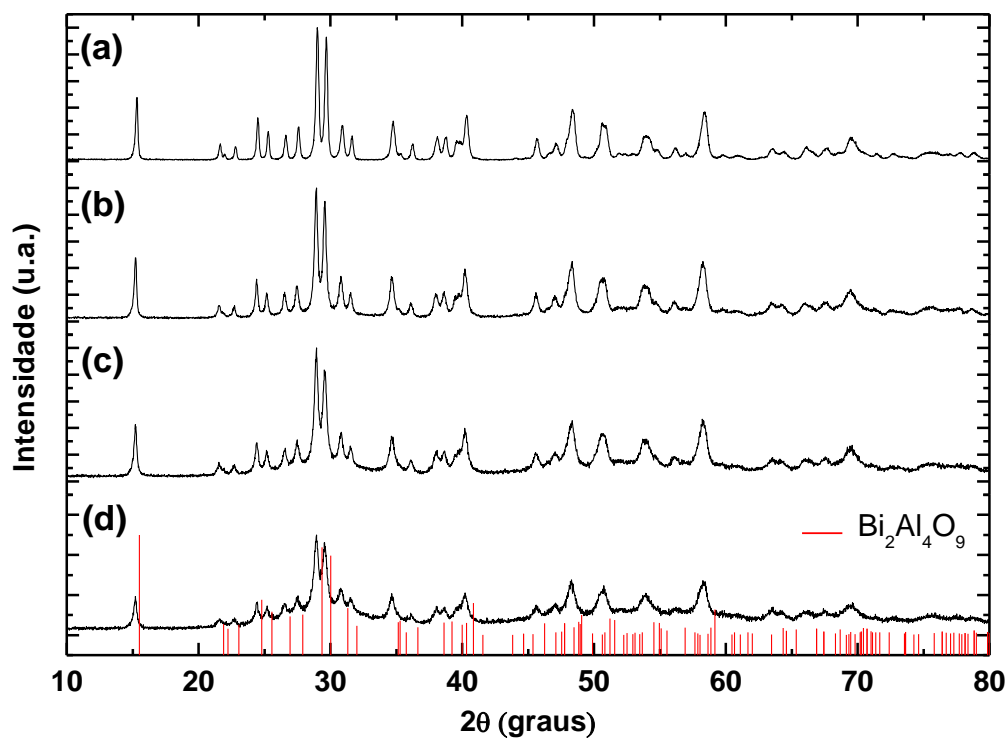


Figura B27: Padrões de DRX do $\text{Bi}_2(\text{Fe}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ submetida a moagem por (a) 0, (b) 15, (c) 30, e (d) 60 minutos. As barras verticais representam a fase do $\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$ (JCPDS: 89-8452).



Refinamento Rietveld

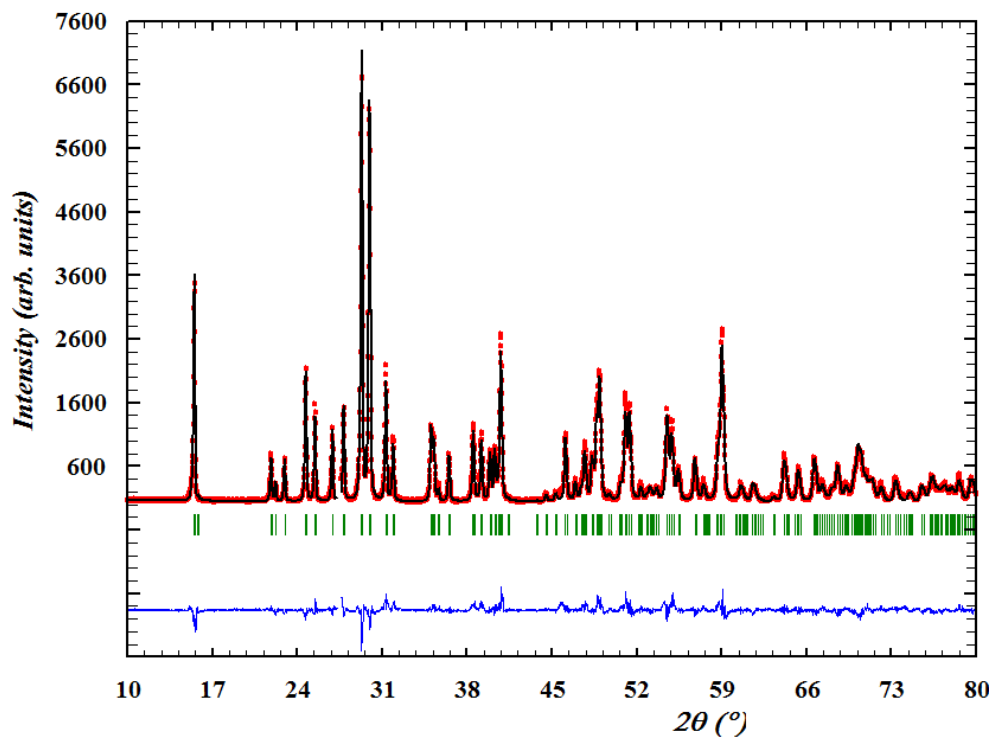


Figura B28: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_4\text{O}_9$ ($x = 0.1$).

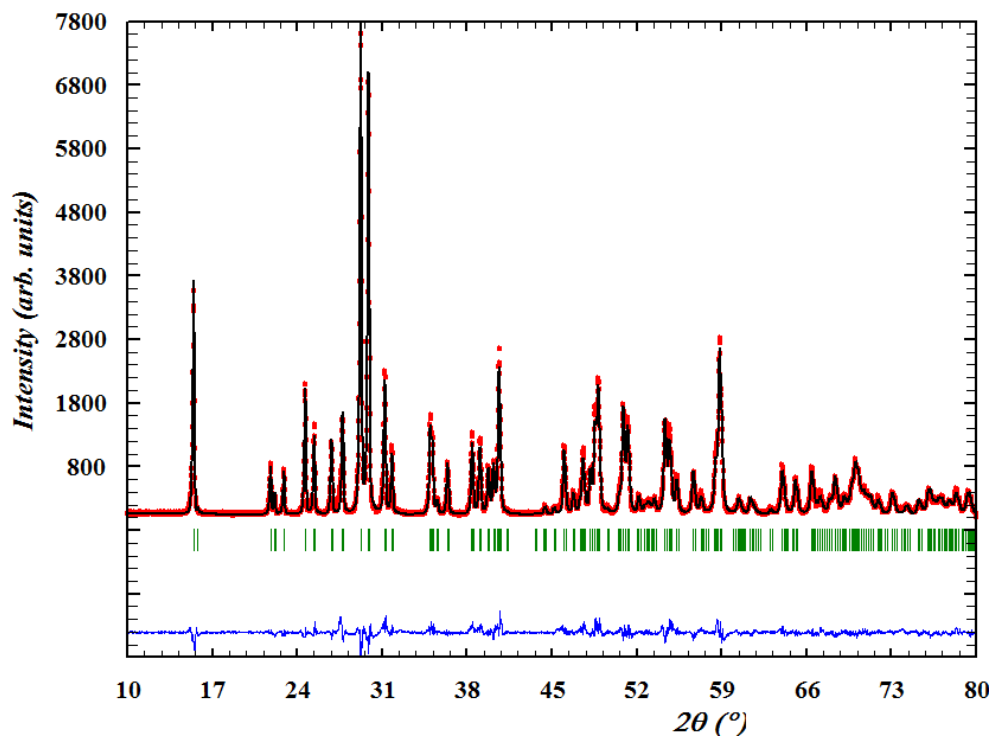


Figura B29: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.2}\text{Al}_{0.8})_4\text{O}_9$ ($x = 0.2$).

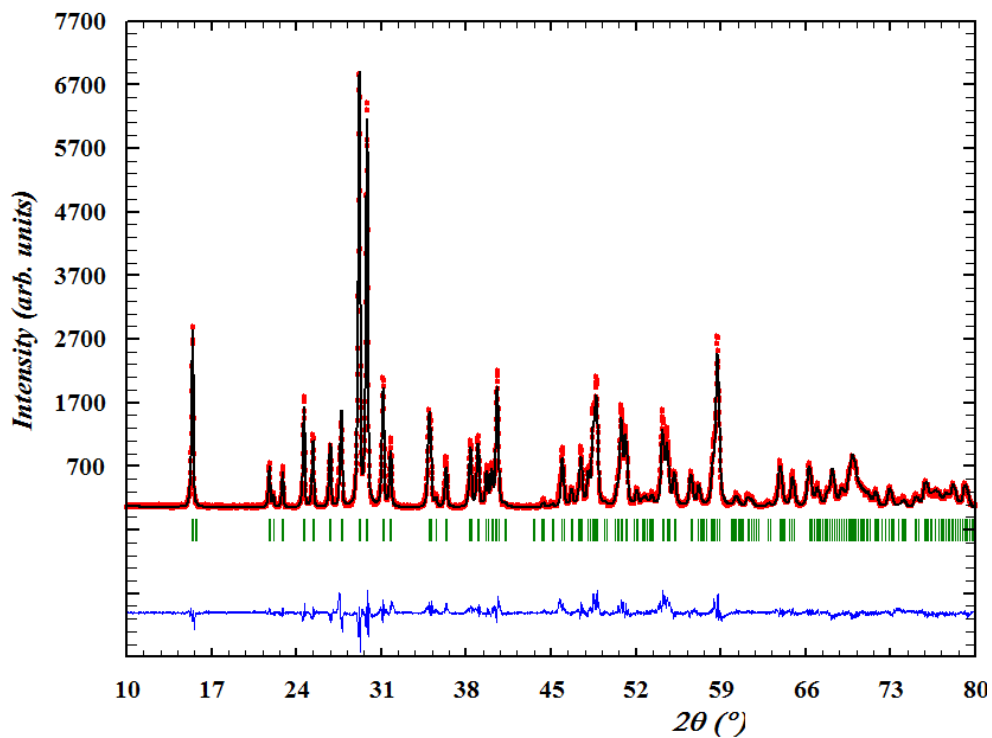


Figura B30: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.3}\text{Al}_{0.7})_4\text{O}_9$ ($x = 0.3$).

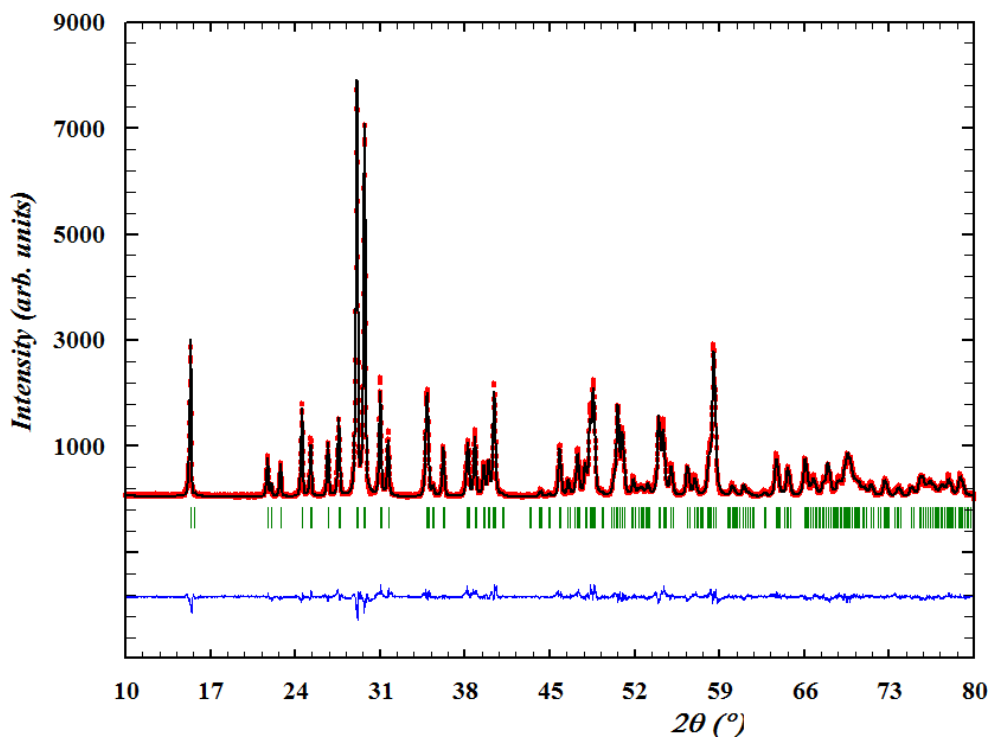


Figura B31: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.4}\text{Al}_{0.6})_4\text{O}_9$ ($x = 0.4$).

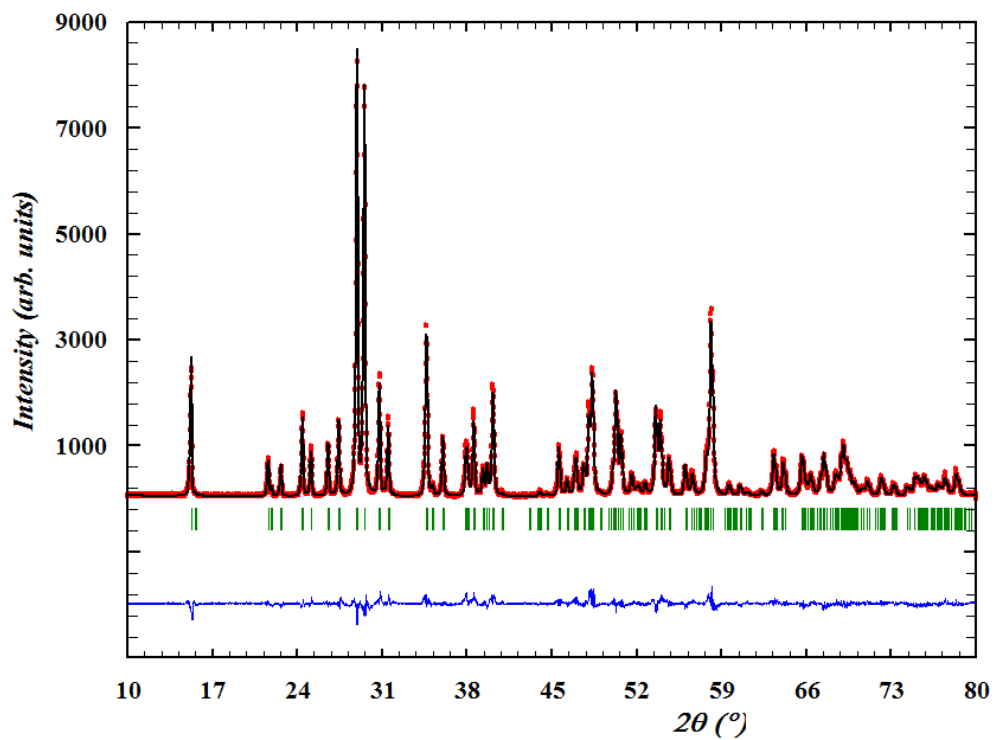


Figura B32: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.6}\text{Al}_{0.4})_4\text{O}_9$ ($x = 0.6$).

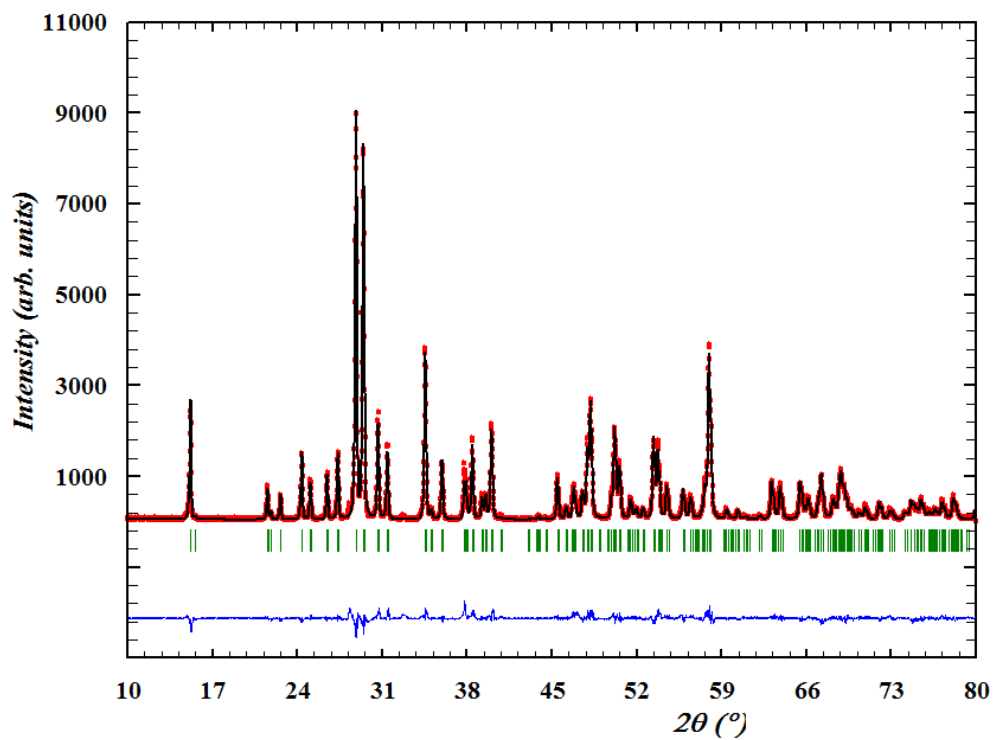


Figura B33: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.7}\text{Al}_{0.3})_4\text{O}_9$ ($x = 0.7$).

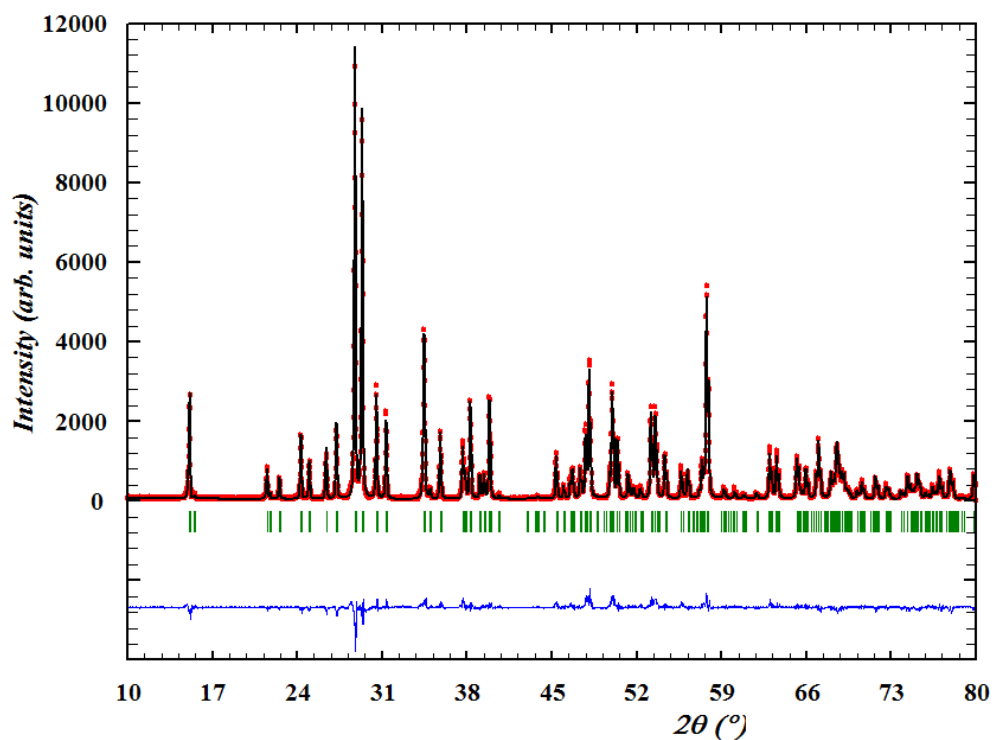


Figura B34: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.8}\text{Al}_{0.2})_4\text{O}_9$ ($x = 0.8$).

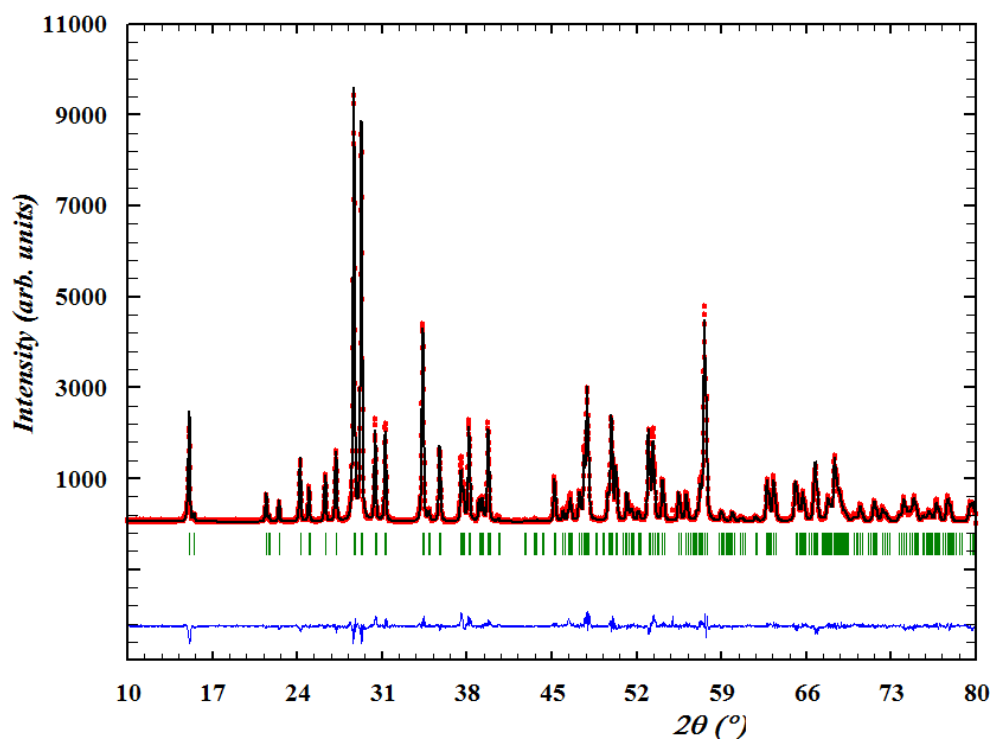


Figura B35: Difratoograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Ga}_{0.9}\text{Al}_{0.1})_4\text{O}_9$ ($x = 0.9$).

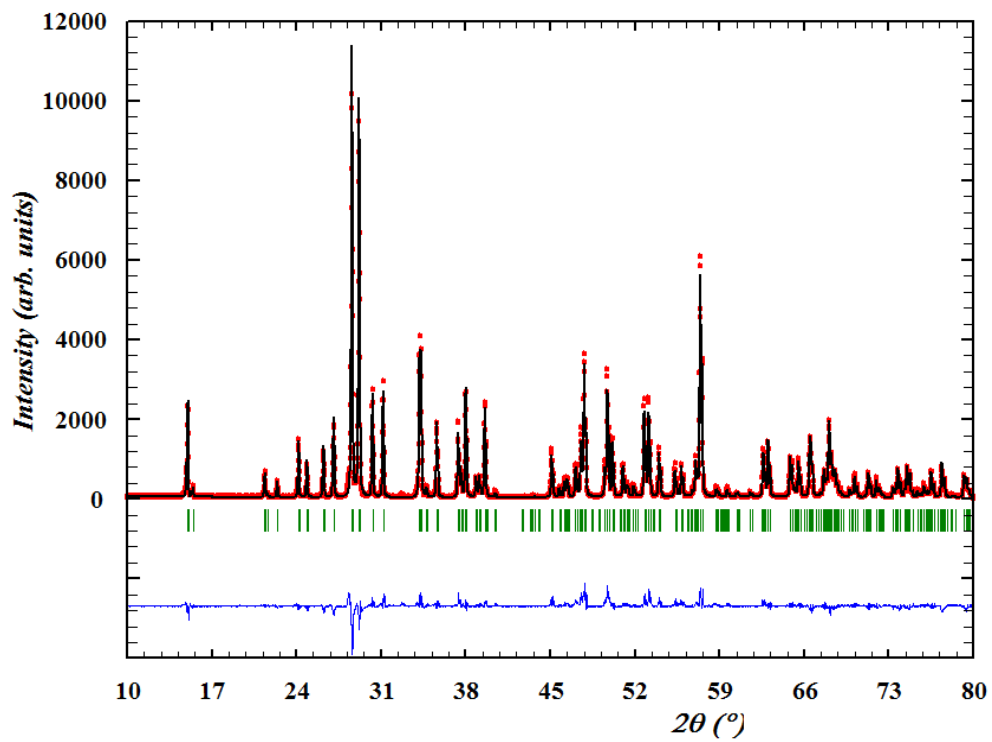


Figura B36: Difratograma refinado para a solução sólida $\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$ ($x = 1.0$).

Apêndice C

Método Rietveld

O método de Rietveld [1] é baseado na construção de um padrão de difração, calculado de acordo com um modelo estrutural para o cristal. O padrão calculado é obtido pela introdução direta de dados cristalográficos como:

- a) simetria do grupo espacial
- b) números de ocupação
- c) posições atômicas
- d) parâmetros de rede

O padrão calculado, ao se ajustar ao padrão observado, fornece dados dos parâmetros estruturais do material e parâmetros do perfil de difração. O termo refinamento no método de Rietveld refere-se ao processo de ajuste do modelo de parâmetros utilizados no cálculo de um padrão de difração, que seja o mais próximo do observado. O refinamento é conduzido pela minimização da soma das diferenças entre as intensidades calculadas e observadas, a cada passo angular do padrão de difração.

O método de Rietveld é aplicado ao intervalo angular total do padrão de difração, aumentando a precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo de extração de informações do padrão de difração.

Por meio das informações cristalográficas do grupo espacial, parâmetros de rede e posições atômicas com valores próximos aos valores reais do material em estudo, um padrão

de difração pode ser simulado com o uso de uma equação ou modelo, que fornece a intensidade de cada reflexão sugerida por Rietveld [1] na forma:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.1)$$

Sendo:

s é o fator de escala

K representa os índices de Miller, $h k l$, para a reflexão de Bragg.

L_k este fator contém os fatores de Lorentz, polarização, e multiplicidade.

F_k é o fator de estrutura da k -ésima reflexão de Bragg.

Φ é a função perfil de reflexão.

$2\theta_i$ é o ângulo do i -ésimo ponto no padrão.

$2\theta_k$ é o ângulo de Bragg calculado.

P_k é a função orientação preferencial.

A é o fator de absorção.

y_{bi} é a intensidade da linha de base no i -ésimo passo

Esta equação dá a intensidade simulada para definir um padrão de difração simulado que pode se ajustar de forma mais satisfatória a um padrão de difração experimental. A posição de cada reflexão é obtida pelos parâmetros de rede e grupo espacial por meio da lei de Bragg. Os

parâmetros, específicos de cada fase no padrão simulado, que variam durante o refinamento são:

- Estruturais: posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítio, fator de escala, parâmetros de vibração térmica.
- Não estruturais: parâmetros de largura a meia altura (U, V, W), assimetria, 2θ -zero, orientação preferencial, e coeficientes de *background*.

Como o método é chamado, vemos que este não é um método de solução de estrutura, mas sim um método de refinamento de estrutura. Assim, ao início é necessário:

- Medidas precisas de intensidades do feixe difratado, dadas em passos 2θ ;
- Um modelo inicial para a estrutura cristalina próxima à estrutura real do material em estudo.

O ajuste do padrão simulado ao padrão experimental

O Método Rietveld baseia-se então no refinamento ou ajuste dos parâmetros deste padrão simulado gerado por meio da equação 2.1 de modo a este apresentar uma mínima diferença em relação ao padrão de difração observado experimentalmente. Isto é feito através do método de ajuste por Mínimos Quadrados [2], no qual o objetivo é o de refinar e encontrar os valores dos parâmetros estruturais descritos nesta equação tal que minimizem o resíduo S_y , na forma:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.2)$$

Onde: $w_i = I/y_i$

y_i é a intensidade observada de passo i ,

y_{ci} é a intensidade calculada de passo i .

Esta expressão é chamada de soma dos quadrados dos desvios e compara numericamente os padrões de difração simulados com o experimental. Deste modo, quando este resíduo for mínimo, encontrou-se o padrão simulado que melhor se ajusta aos pontos do padrão experimental [2].

Critérios de ajuste numéricos

As quantidades utilizadas para avaliar o progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e calculado são os resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades observadas e calculadas. Estas estão dispostas na tabela 2.6.

Tabela 2.6: Critérios numéricos de ajuste no método Rietveld sugeridos por Young [1].

Critérios numéricos de ajuste (Fatores de concordâncias)		
$R_p = \frac{\sum y_{i_exp} - y_{i_sim} }{\sum y_{i_exp}}$	$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_{i_exp} - y_{i_sim})^2}{\sum w_i y_{i_exp}^2} \right\}^{1/2}$	$R_{EXP} = \left[(N - P) / \sum w_i y_{i_exp}^2 \right]^{1/2}$

Onde: y_{i_exp} é a intensidade experimental para o i -ésimo ponto no padrão de difração

y_{i_sim} é a intensidade simulada para o i -ésimo ponto no padrão de difração

O resíduo R_p mede a concordância entre o perfil de difração simulado e o perfil experimental e é obtido através das diferenças das intensidades simuladas e experimentais. R_p é menos afetado pela estatística da radiação de background, sendo um indicador importante

principalmente da aproximação entre o modelo estrutural calculado e a estrutura real. Já o resíduo R_{WP} considera o erro associado a cada valor da intensidade, utilizando o fator de ponderação w_i . O efeito do fator de ponderação é reduzir a contribuição do erro devido ao desajuste na parte superior dos picos, portanto as regiões mais próximas da borda inferior dos picos devem ter maior peso neste valor.

R_{WP} é o indicador que melhor representa a aproximação do modelo já que o numerador é o justamente o resíduo S_y do método de mínimos quadrados. Os fatores que modificam R_{WP} são as diferença na forma dos picos (como a largura) e a estatística da radiação de *background*.

Quando R_{WP} alcança o valor abaixo dos 20% e pouco acima do erro esperado R_{EXP} , em geral $R_{WP} \leq 2 \times R_{EXP}$, juntamente com valores de R_P um pouco abaixo de R_{WP} , pode-se concluir que os valores para R_{WP} para bons resultados são de 2-10%, enquanto que os valores típicos obtidos variam de 10-20% e são considerados aceitáveis [1], a tal ponto que se tomam os valores do padrão simulado como suficientemente próximo dos parâmetros reais de nossa amostra. R_{EXP} é uma estimativa para o erro ideal que pode ser alcançado.

2.4. Programa FullProf

O programa Fullprof é de autoria de Juan Rodriguez-Carbajal [3], do Laboratoire Leon Brillouin (CEA-CNRS). O programa está disponível no site <http://www.ccp14.ac.uk/ccp/ccp14/ftp-mirror/fullprof/pub/divers/fullprof.2k/Windows/>. Nas versões mais atuais o programa é comandado na interface do programa Wmplot.

Referências

- [1] R. A. Young, *The Rietveld Method* Oxford University Press, New York **1995**.
- [2] M. A. G. Ruggiero, V. L. R. Lopes, *Cálculo Numérico Aspectos Teóricos e Computacionais*, McGraw-Hill, Campinas, **1987**.
- [3] J. Rodriguez-Carvajal, *FULLPROF: A Program for Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis*. Abstracts of the Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV Congresso f the IUCr, Toulouse **1990**, 127.