



Universidade Estadual de Maringá

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE BACHARELADO EM FÍSICA
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

PREPARAÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL DO ÓXIDO CRISTALINO $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$

Rafael Trautwein Santiago

MARINGÁ – PARANÁ

2016

RAFAEL TRAUTWEIN SANTIAGO

**PREPARAÇÃO E ANÁLISE ESTRUTURAL DO ÓXIDO
CRISTALINO $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$**

Trabalho apresentado como requisito parcial para a Conclusão do Curso de Bacharelado em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Estadual de Maringá.

COMISSÃO EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dra. Carla Fabiana Cerqueira Machado
Universidade Tecnológica Federal do Paraná - *Campus* Cornélio Procópio

Maringá, 26 de fevereiro de 2016.

DEDICATÓRIA

*A Deus, por sempre guiar os meus caminhos...
Aos meus pais que foram companheiros em todas as horas...*

AGRADECIMENTOS

A toda minha família que sempre me apoiou em todas as escolhas da minha vida. Aos meus pais Eliana e José Alberto, que sempre estão ao meu lado dando afeto e sabedoria para seguir em frente. A meus avós maternos e paternos, mesmo aos que não estão mais conosco. Aos meus primos e primas e as intermináveis partidas de vídeo game, que com certeza me ajudaram a distrair em momentos complicados.

A meus amigos que estão sempre disponíveis para uma boa conversa ou uma descontração.

Ao amor da minha vida, Caroline Roncholeta Silva, pelo carinho, paciência e por aturar minhas crises existenciais durante o curso, devo parte desta conquista a ela.

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

Aos amigos e colegas, pela força e pela vibração em relação a esta jornada.

Aos professores e colegas de Curso, pois juntos trilhamos uma etapa importante de nossas vidas.

EPÍGRAFE

“ Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos “

Marie Curie

RESUMO

A solução sólida do tipo Mulita $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$, com $0,1 \leq x \leq 1,0$, foi sintetizada por moagem de alta energia, seguida de tratamento térmico, com uma temperatura de 800°C , em atmosfera livre. As amostras foram investigadas utilizando difração de raios X e espectroscopia Mössbauer, com a finalidade de identificar propriedades estruturais e hiperfinas do material. O refinamento Reitveld dos difratogramas revelou que a estrutura cristalina do material é ortorrômbica (grupo espacial *Pbam*), não apresentando fases espúrias e ainda confirmou que os parâmetros de rede aumentam linearmente com a concentração de ferro na amostra. Os espectros Mössbauer mostraram que o composto apresenta comportamento paramagnético para todas as concentrações estudadas. Foram realizadas análises dos parâmetros hiperfinos, estando todos de acordo com a literatura. Por fim, foi possível observar uma concordância com os métodos apresentados, com relação à população de íons nos sítios tetraédricos e octaédricos, para todos os valores de x . O gálio mostrou uma preferência pelo sítio tetraédrico, concordando também com resultados obtidos por outros autores.

Palavras-chave: Mulita, Difração de Raios X, Espectroscopia Mössbauer.

SANTIAGO, Rafael Trautwein. **Preparação e Análise estrutural do Óxido Cristalino $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$** . Trabalho de Conclusão de Curso. Curso de Bacharelado em Física. Centro de Ciências Exatas. Universidade Estadual de Maringá, 2015.

ABSTRACT

The solid solution mullite type of $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$, with $0,1 \leq x \leq 1,0$, was synthesized by high energy ball milling, followed by heat treatment, with a temperature of 800°C in free atmosphere. The samples were investigated using X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy with the objective to identify structural and hyperfine properties of the material. The Rietveld refinement showed that the crystal structure is orthorhombic (space group *Pbam*), showing no spurious phases and revealed that the lattice parameters increases with iron doping in the sample. The Mössbauer spectroscopy showed that all compound presents paramagnetic behavior. The hyperfine parameters showed very good concordance with the literature parameters. Finally, was possible to observe an agreement between the X-ray diffraction (Rietvel Method) and Mössbauer spectroscopy data. The analysis showed that gallium ions has a preference to sit on the tetrahedral sites. Besides that, for all concentration the results is in parallel with these from literature.

Key Words: Mullite, Diffraction X ray, Mössbauer spectroscopy

SUMÁRIO

1.0	Introdução.....	03
2.0	Revisão da literatura	05
2.1	Cristalografia.....	05
2.1.1	Estrutura cristalina.....	05
2.1.2	Número de coordenação.....	09
2.1.3	Célula unitária primitiva.....	09
2.1.4	Planos cristalográficos.....	10
2.2	Mulita.....	12
2.2.1	MUL-IV.12, <i>Pbam</i> : Bi ₂ M ₄ O ₉	13
2.3	Difração de Raios X.....	15
2.3.1	Raios X.....	15
2.3.2	Lei de Bragg e Condição de Von Laue.....	16
2.3.3	Experimento.....	18
2.4	Refinamento Rietveld	20
2.4.1	Avaliação do Ajuste.....	21
2.5	Espectroscopia Mössbauer.....	24
2.5.1	História.....	25
2.5.2	Efeito Mössbauer.....	31
2.5.3	Espectrômetro Mössbauer.....	31
2.5.4	Interações Hiperfinas.....	32
2.5.5	Interações Hiperfinas de Monopolo Elétrico – Singleto.....	32
2.5.6	Interação Hiperfina de Quadrupolo Elétrico – Duplete.....	34
2.5.7	Interação Hiperfina Magnética – Sexteto.....	34
3.0	Descrição Experimental.....	36
3.1.	Preparação das Amostras.....	36
3.2	Técnicas de Caracterização.....	36

3.2.1.	Difratometria de Raios X.....	36
3.2.2.	Espectroscopia Mössbauer.....	37
4.0	Resultados e discussões.....	38
5.0	Conclusões.....	51
6.0	Referências	53
Apêndice A	57

1. INTRODUÇÃO

Denomina-se mulita os óxidos cristalinos conhecidos por sua alta estabilidade térmica, sob condições extremas, apresentando excelente resistência a fluência, baixa expansão térmica e baixa condutividade térmica [1, 2]. Existe uma grande variedade de materiais pertencentes à família das mulitas, entre eles o grupo $Bi_2M_4O_9$ ($M = Fe^{3+}$, Ga^{3+} , Al^{3+} e In^{3+}) e outros derivados como $Bi_{2-2x}A_{2x}M_4O_{9-x}$ (onde $A = Sr^{2+}$) [1]. Esta família de minerais apresenta estrutura cristalina ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial $Pbam$. A estrutura é ainda caracterizada por colunas de octaedros MO_6 conectados na aresta do cristal paralelo ao eixo c, os quais estão interconectados por duplos tetraedros de M_2O_7 [1]. Este tipo de minério apresenta uma grande variedade de composições químicas e sua maioria destaca-se pela boa condutividade iônica de ânions [1, 3], gerando assim um grande potencial de aplicação em células combustíveis de óxidos sólidos (SOFC) ou como sensores de oxigênio [4, 5]. Em alguns estudos presentes na literatura são reportados técnicas utilizadas para a síntese destes materiais, como, por exemplo, o método da combustão apresentado por Zha e colaboradores [3]. Esta técnica necessita de altíssimas temperaturas chegando próximas aos 1000 °C. Outra técnica bastante presente nos artigos é o método da Glicerina [6, 7], cujo desenvolvimento se mostra muito complicado, demandando um longo tempo de preparação. Seguindo a literatura, a solução sólida $Bi_2(Fe_xGa_{1-x})_4O_9$, com variadas concentrações de ferro e gálio ($0.1 < x < 1.0$), foi explorada, com a vantagem de utilizar um método mais eficaz, de curta duração e baixa temperatura, possibilitando a obtenção de um composto com alto teor de pureza. Esta técnica de preparação consiste em submeter à amostra a uma moagem usando um moinho de bolas com alta energia seguido de tratamento térmico à 850 °C por 24 h [8]. Para a caracterização destes

compostos sintetizados foram utilizadas as seguintes técnicas: Difração de Raios X (Refinamento Rietveld) e Espectroscopia Mössbauer para cada amostra contendo diferentes concentrações de Ferro.

2.0. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Cristalografia

A cristalografia é uma ciência que estuda os cristais em níveis atômicos, buscando em particular, interpretações das estruturas geométricas dos sólidos. Há muito tempo os cristais vêm intrigando pesquisadores. No século XVIII mineralogistas já sabiam que os cristais são arranjos tridimensionais periódicos de átomos, mas apenas em 1912 com a apresentação do artigo “*Interference effects with Röntgens rays*”, que Von Laue e colaboradores marcaram uma nova etapa nos estudos dos cristais. Este trabalho mostrou definitivamente que os cristais são constituídos por uma estrutura periódica de átomos e ainda apresentava uma teoria elementar para tratar essas estruturas [9,10].

Por cristal entende-se um sólido constituído pela repetição infinita de uma mesma estrutura elementar [9] e é anisotrópico, ou seja, suas propriedades físicas, tais como condutividade, elasticidade, dureza, velocidade de crescimento, etc., são dependentes da direção [10].

2.1.1. Estrutura cristalina

A estrutura cristalina é uma junção de uma abstração puramente matemática associada a uma base de átomos e/ou moléculas. Em 1850 Auguste Bravais elaborou uma ideia para representar os cristais através de um conjunto de pontos distribuídos no espaço, denominado rede de Bravais, e uma base de átomos ligados a cada um desses pontos.

A rede de Bravais é uma rede periódica na qual os átomos do cristal estão ordenados. Existem duas definições equivalentes para a rede de Bravais:

- Uma rede de Bravais é um conjunto infinito de pontos discretos com um arranjo e orientação que parece exatamente a mesma, independente dos pontos pelo qual a rede é observada.

- Uma rede (tridimensional) de Bravais consiste em todos os pontos com vetores de posição \vec{R} ,

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (2.1.1)$$

Onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são quaisquer três vetores, não todos no mesmo plano, e n_1 , n_2 e n_3 assumem qualquer valor inteiro. O conjunto de vetores \vec{a}_i da rede de Bravais é denominado vetores primitivos e tem a propriedade de preencherem todo o espaço [11]. O vetor \vec{R} está associado a uma operação de simetria de translação, que leva a rede nela mesma. Existem outros tipos de simetria além da de translação, como as operações de simetrias pontuais (rotação, reflexão ou inversão) e ainda envolvendo operações sucessivas de translação e/ou rotação.

Podemos classificar sete sistemas cristalinos, sendo que cada um é caracterizado por um conjunto de operações de simetrias pontuais, e estas operações formam um grupo conhecido como grupo pontal. Cada sistema cristalino pode conter uma ou mais rede de Bravais, totalizando 14 redes de Bravais tridimensionais. Os tipos de redes de Bravais se diferenciam com relação aos vetores da base, ângulo, e de acordo com a posição dos átomos na célula [12,13], como pode ser notado pela tabela 2.1.1.

Sistema Cristalino	Rede de Bravais	Condições Geométricas
Triclínico	Triclínica	$a \neq b \neq c$ e $\alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	Monoclínica simples Monoclínica de Base centrada	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma \neq \beta$
Ortorrômico	Ortorrômica simples Ortorrômica de face centrada Ortorrômica de corpo centrado Ortorrômica de base centrada	$a \neq b \neq c$ e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Tetragonal	Tetragonal simples Tetragonal de corpo centrado	$a = b \neq c$ e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$
Trigonal	Trigonal ou Romboédrica	$a = b = c$ e $\alpha = \gamma = \beta \neq 90^\circ$

Hexagonal	Hexagonal	$a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$
Cúbico	Cúbico Simples Cúbica de face centrada Cúbica de corpo centrado	$a = b = c$ e $\alpha = \gamma = \beta = 90^\circ$

Tabela 2.1.1: Os sete sistemas cristalinos e suas respectivas redes de Bravais.

Quando o grupo é formado por uma combinação de operações de simetrias pontuais e translação, temos um grupo espacial. As 14 redes de Bravais são possíveis grupos espaciais.

Levando em consideração as simetrias pontuais é possível encontrar 32 grupos, conhecidos como grupos pontuais cristalográficos, combinando com operações de simetria de translação, é possível encontrar 230 grupos espaciais, todos listados na tabela 2.1.2.

Sistema Cristalino	Grupo Pontual	Grupo Espacial
Triclínico	1	P1
	$\bar{1}$	$P\bar{1}$
Monoclínico	2	P2, P2 ₁ , C2
	m	Pm, Pc, Cm, Cc
	2/m	P2/m, P2 ₁ /m, C2/m, P2 ₁ /c, C2/c
Ortorrômbico	222	P222, P222 ₁ , P2 ₁ 2 ₁ 2, P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁ , C222,
	mm2	F222, I222, I2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
	mmm	Pmm2, Pmc2 ₁ , Pcc2, Pma2 ₁ , Pnc2 ₁ , Pmn2 ₁ , Pba2, Pna2 ₁ , Pnn2, Cmm2, Cmc2 ₁ , Ccc2, Amm2, Abm2, Ama2, Aba2, Fmm2, Fdd2, Imm2, Iba2, Ima2, Pmmm, Pnnn, Pccm, Pban, Pmma, Pnna, Pmna, Pcca, Pbam, Pccn, Pbcm, Pnm, Pmmn, Pbcn, Pbca, Pnma, Cmcm, Cmca, Cmmm, Cccm, Cmma, Ccca, Fmmm, Fddd, Immm, Ibam, Ibca, Imma

Tetragonal	4	P4, P4 ₁ , P4 ₂ , P4 ₃ , I4, I4 ₁
	$\bar{4}$	P $\bar{4}$, I $\bar{4}$
	4/m	P4/m, P4 ₂ m, P4/n, P4 ₂ /n, I4m, I4 ₁ /a
	422	P422, P4 ₂ 1 ₂ , P4 ₁ 22, P4 ₁ 2 ₁ 2, P4 ₂ 22,
	4mm	P4 ₂ 2 ₁ 2, P4 ₃ 22, P4 ₃ 2 ₁ 2, I422, I4 ₁ 22
	$\bar{4}m$	P4mm, P4bm, P4 ₂ cm, P4 ₂ nm, P4cc,
	4/mmm	P4nc, P4 ₂ mc, P4 ₂ bc, I4mm, I4cm, I4 ₁ md, I4 ₁ cd
		P $\bar{4}$ 2m, P $\bar{4}$ 2c, P $\bar{4}$ 2 ₁ m, P $\bar{4}$ 2 ₁ c, P $\bar{4}$ m2, P $\bar{4}$ c2, P $\bar{4}$ b2, P $\bar{4}$ n2, I $\bar{4}$ m2, I $\bar{4}$ c2, I $\bar{4}$ 2m, I $\bar{4}$ 2d P4/mmm, P4mcc, P4/nbm, P4mbm, P4/mnc, P4/nmm, P4ncc, P4 ₂ /mmc, P4 ₂ /mcm, P4 ₂ nbc, P4 ₂ /nnm, P4 ₂ /mbc, P4 ₂ mnm, P4 ₂ /nmc, P4 ₂ ncm, I4/mmm, I4/mcm, I4 ₁ /amd, I4 ₁ /acd
Trigonal – Hexagonal	3	P3, P3 ₁ , P3 ₂ , R3
	$\bar{3}$	P $\bar{3}$, R $\bar{3}$
	32	P312, P321, P3 ₁ 12, P3 ₁ 21, P3 ₂ 12,
	3m	P3 ₂ 21, R32
	$\bar{3}m$	P3m1, P31m, P3c1, P31c, R3m, R3c
	6	P $\bar{3}$ 1m, P $\bar{3}$ 1c, P $\bar{3}$ m1, P $\bar{3}$ c1, R $\bar{3}$ m, R $\bar{3}$ c
	$\bar{6}$	P6, P6 ₁ , P6 ₅ , P6 ₃ , P6 ₂ , P6 ₄
	6/m	P $\bar{6}$
	622	P6/m, P6 ₃ /m
	6mm	P622, P6 ₁ 22, P6 ₅ 22, P6 ₂ 22, P6 ₄ 22, P6 ₃ 22
	$\bar{6}m$	P6mm, P6cc, P6 ₃ cm, P6 ₃ mc P $\bar{6}$ m2, P $\bar{6}$ c2, P $\bar{6}$ 2m, P $\bar{6}$ 2c
	6/mmm	P6/mmm, P6/mcc, P6 ₃ /mcm, P6 ₃ /mmc
Cúbico	23	P23, F23, I23, P2 ₁ 3, I2 ₁ 3
	m $\bar{3}$	Pm $\bar{3}$, Pn $\bar{3}$, Fm $\bar{3}$, Fd $\bar{3}$, Im $\bar{3}$, Pa $\bar{3}$, Ia $\bar{3}$

	432	P432, P4 ₂ 32, F432, F4 ₁ 32, I432, P4 ₃ 32,
	$\bar{4}3m$	P4 ₁ 32, I4 ₁ 32
	$m\bar{3}m$	P $\bar{4}3m$, F $\bar{4}3m$, I $\bar{4}3m$, P $\bar{4}3n$, F $\bar{4}3c$, I $\bar{4}3d$ Pm $\bar{3}m$, Pn $\bar{3}n$, Pm $\bar{3}n$, Pn $\bar{3}m$, Fm $\bar{3}m$, Fm $\bar{3}c$, Fd $\bar{3}m$, Fd $\bar{3}c$, Im $\bar{3}m$, Ia $\bar{3}d$

Tabela 2.1.2: Os 230 grupos espaciais tridimensionais organizados por sistemas de cristal e grupos pontuais, o grupo ressaltado é o grupo ao qual pertence o material utilizado neste trabalho.

2.1.2. Número de coordenação

Os pontos de uma rede de Bravais que são mais próximos de outro determinado ponto são chamados de pontos vizinhos. Para cada ponto é possível associar a um átomo ou molécula, portanto existe um número de átomos vizinhos mais próximos. Devido à natureza periódica de uma estrutura de Bravais, cada ponto tem o mesmo número de vizinhos mais próximos. Este número é uma propriedade da estrutura, e é conhecido como número de coordenação [11].

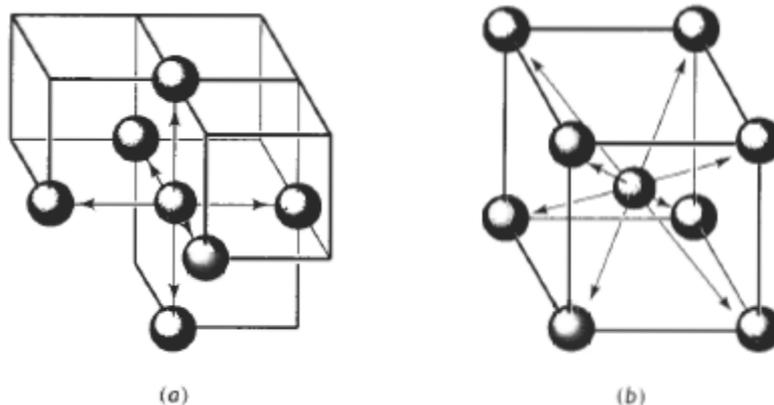


Figura 2.1.1: Ilustração da coordenação das células unitárias cúbica simples (a) com número de coordenação igual a 6 e cúbica de corpo centrado (b) com 8 vizinhos mais próximos [14].

2.1.3. Célula unitária primitiva

Um volume que, quando transladado preenche todo o espaço, sem qualquer

sobreposição ou deixando vazios é chamado de célula unitária primitiva da rede, ou simplesmente célula primitiva. Esta célula possui volume mínimo e contém apenas um ponto da rede, como podemos observar na figura 2.1.2.

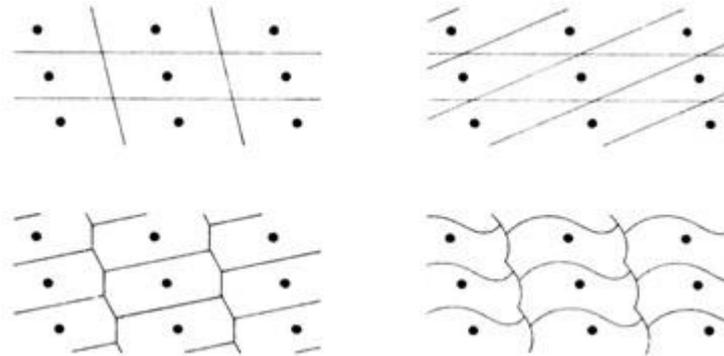


Figura 2.1.2: Várias escolhas de célula primitiva para uma única rede de Bravais.

[11]

Podemos calcular o Volume de uma célula da seguinte maneira:

$$V_c = |\vec{a}_1 \times \vec{a}_2 \cdot \vec{a}_3| \quad (2.2.2)$$

Onde \vec{a}_1 , \vec{a}_2 e \vec{a}_3 são os vetores primitivos.

É possível preencher todo o espaço com células não primitivas, essas células são conhecidas como células unitárias convencionais, elas são maiores que as células primitivas, mas possui as simetrias exigidas. São utilizadas frequentemente para descrever estruturas cúbicas de copo centrado.

2.1.4. Planos cristalográficos

Os planos cristalográficos são especificados pelos índices de Miller (hkl). Quaisquer dois planos paralelos entre si são equivalentes e possuem índices idênticos. Podemos identificar esses índices usando as seguintes regras:

- Se o plano passa pela origem selecionada, outro plano paralelo deve ser construído no interior da célula unitária mediante uma translação apropriada, ou, uma nova origem deve ser estabelecida no vértice da célula unitária [9,14,15].
- O comprimento da interseção do plano com cada eixo é determinado em termos dos parâmetros de rede cristalina **a**, **b** e **c**.
- Os valores inversos desses números são calculados. Um plano que é paralelo a um eixo pode ser considerado como tendo interseção no infinito e, portanto, um índice igual a zero.
- Se necessário, esses três números são modificados para o conjunto de menores inteiros pela multiplicação ou divisão por um fator comum.
- Finalmente, os índices inteiros são colocados entre parênteses (*hkl*).

A figura 2.1.3 ilustra alguns planos cristalográficos.

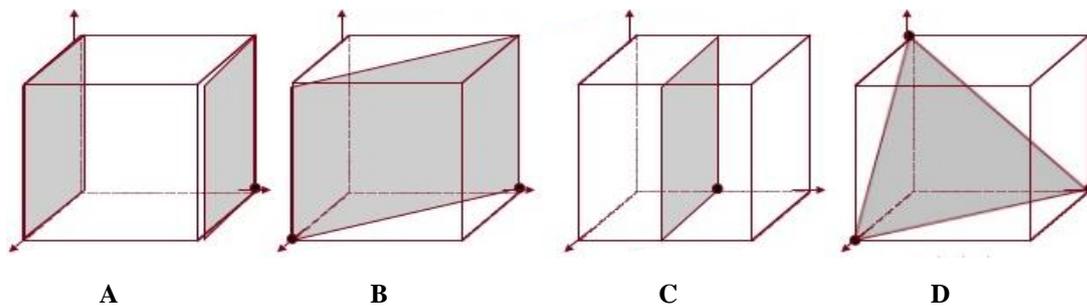


Figura 2.1.3: Ilustração de alguns planos cristalográficos na célula. Índices de cada plano: A (010), B (110), C (020), D (111).

2.2 Mulitas

Mulita é um composto formado por alumina (Al_2O_3) e sílica (SiO_2), e é um mineral muito raro na natureza, uma vez que para sintetizá-lo são necessárias altas temperaturas e baixas pressões, sendo formado então, quando lavas basálticas superaquecidas entram em contato com sedimentos ricos em Al_2O_3 . Este material foi encontrado pela primeira vez na natureza na ilha de Mull, Escócia, por isso o nome Mulita [16, 17].

A mulita tem sido objeto de muitas pesquisas e amplamente utilizada em cerâmicas tradicionais e avançadas, graças as excelentes propriedades deste material como: baixa densidade, boa resistência mecânica e a fluência, alta estabilidade térmica, estabilidades em ambientes químicos severos, baixa condutividade térmica. Uma propriedade muito importante para algumas aplicações é a sua baixa expansão térmica. Esta é responsável por manter sua estabilidade dimensional em altas temperaturas e a uma alta resistência ao choque térmico. Atualmente a mulita é muito utilizada na engenharia espacial e também para indústria eletrônica como substrato de circuitos integrados [18,19].

Sua estrutura cristalina é muito parecida com a estrutura da alumina que consiste de uma cadeia de octaedros AlO_6 paralelas ao eixo c. Esses octaedros compartilham suas arestas e são ligados transversalmente por cadeias duplas de tetraedros de alumínio – oxigênio ($\text{AlO}_4/\text{SiO}_4$) todos alinhados ao eixo c [16, 17]. O arranjo topológico dessas cadeias é uma característica comum de todo um conjunto de compostos com diferentes composições químicas e subgrupos cristalográficos, estes subgrupos são denominados “família mulita”. Podemos destacar em particular um subgrupo chamado **MUL-IV.12, *Pbam*: $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$** , onde se enquadra o composto utilizado neste trabalho, [16,17].

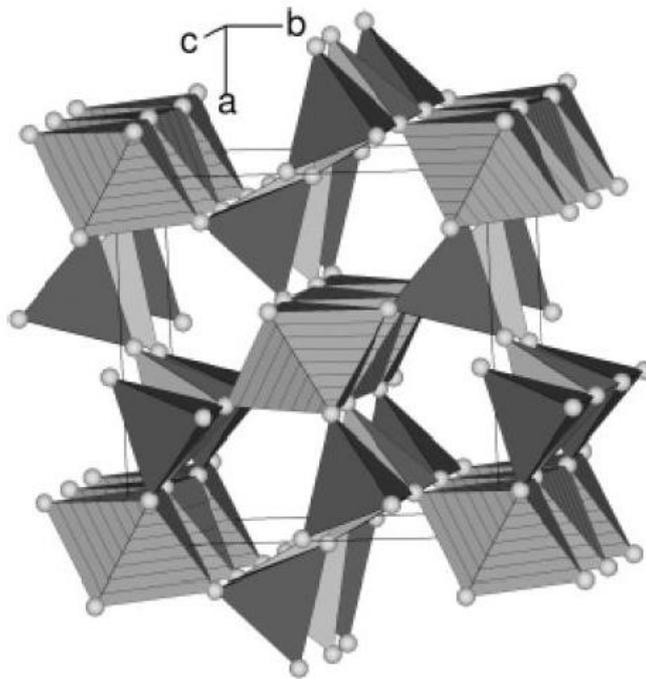


Figura 2.2.1: Estrutura cristalina da silimanita Al_2SiO_5 . Os sítios octaédricos, em cinza claro, representam os grupos AlO_6 e os tetraédricos de AlO_4 estão representados de cinza escuro [16].

2.2.1. MUL-IV.12, *Pbam*: $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$

Se enquadram neste grupo os compostos do tipo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ ($\text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$) e seus derivados substituídos $\text{Bi}_{2-2x}\text{A}_{2x}\text{M}_4\text{O}_{9-x}$ ($\text{A} = \text{Sr}^{2+}, \text{M} = \text{Al}^{3+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$). Este tipo de cerâmica possui estrutura ortorrômbica e cristalizam no grupo espacial *Pbam*. Sua estrutura cristalina é constituída por colunas octaédricas MO_6 , conectadas na aresta do cristal paralelo ao eixo c, e interligados por duplos tetraédricos M_2O_7 .

Alguns desses materiais apresentam excelente condutividade iônica de ânions, outros possuem emissividade alta na região do infravermelho podendo assim, serem utilizados como materiais cintiladores de alta energia [16].

A fase $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$ apresenta boa condutividade de oxigênio, essa propriedade pode ser explicada pela sequência de dímeros tetraédricos e de grandes espaços vazios na direção da cadeia octaédrica [17].

Segundo Zha e colaboradores (2003) a condutividade elétrica atinge um máximo se 20% de Bi^{3+} é substituída por Sr^{2+} . Esse fato é de especial interesse, pois pode ser utilizado para eletrodos em células de combustíveis de óxido de sólidos (SOFC) para operação de temperatura média [17,3].

Além desses compostos descritos acima, existem outros compostos descritos na literatura, representados na tabela 2.2.1 com propriedades interessantes.

Chemical composition	Unit cell contents	a [Å]	b [Å]	c [Å]	V [Å ³]	ω [°]	Reference
$\text{Bi}_2\text{Al}_4\text{O}_9$	$\text{Al}_4\text{Al}_4\text{Bi}_4\text{O}_{18}$	7.7134(1)	8.1139(2)	5.6914(1)	356.20	61.1	Abrahams et al. (1999)
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_9$	$(\text{Al}_2\text{Fe}_2)\text{Bi}_4$ $\text{Fe}_2\text{Al}_2\text{O}_{18}$	7.8611(3)	8.2753(3)	5.8535(3)	380.80	59.7	Giaquinta et al. (1995)
$\text{Bi}_2\text{Ga}_4\text{O}_9$	$\text{Ga}_4\text{Ga}_4\text{Bi}_4\text{O}_{18}$	7.934	8.301	5.903	388.77	61.7	Müller-Buschbaum and Chales de Beaulieu (1978)
BiMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Bi}_4\text{O}_{20}$	7.540(5)	8.534(5)	5.766(5)	371.02	59.6	Niizeki and Wachi (1968)
LaMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{La}_4\text{O}_{20}$	7.6891(7)	8.7142(7)	5.7274(5)	383.76	43.8	Alonso et al. (1997a)
PrMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Bi}_4\text{O}_{20}$	7.5583(9)	8.6481(9)	5.7119(6)	373.36	42.3	Alonso et al. (1997a)
NdMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Nd}_4\text{O}_{20}$	7.5116(8)	8.6270(8)	5.7060(5)	369.76	46.7	Alonso et al. (1997a)
SmMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Sm}_4\text{O}_{20}$	7.4332(7)	8.5872(7)	5.6956(5)	363.55	44.3	Alonso et al. (1997a)
EuMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Eu}_4\text{O}_{20}$	7.3986(8)	8.5666(9)	5.6925(6)	360.80	47.3	Alonso et al. (1997a)
TbMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Tb}_4\text{O}_{20}$	7.3251(2)	8.5168(2)	5.6750(2)	354.04	46.5	Alonso et al. (1997b)
HoMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Ho}_4\text{O}_{20}$	7.2643(3)	8.4768(3)	5.6700(2)	349.15	47.2	Alonso et al. (1997b)
ErMn_2O_5	$\text{Mn}_4\text{Mn}_4\text{Er}_4\text{O}_{20}$	7.2360(2)	8.4583(2)	5.6655(1)	346.75	47.5	Alonso et al. (1997b)
$\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$	$\text{Fe}_4\text{Fe}_4\text{Bi}_4\text{O}_{18}$	7.950(5)	8.428(5)	6.005(5)	402.35	62.4	Niizeki and Wachi (1968)
$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$	$(\text{Fe}_{2.4}\text{Ga}_{1.6})\text{Bi}_4$ $\text{Fe}_{1.6}\text{Ga}_{2.4}\text{O}_{18}$	7.946(1)	8.335(1)	5.929(1)	393.62	64.0	Giaquinta et al. (1992)
SnPb_2O_4	$\text{Sn}_4\text{Pb}_8\text{O}_{16}$	8.7215(3)	8.7090(3)	6.2919(3)	477.90	84.9	Gavarri et al. (1981)
Pb_3O_4	$\text{Pb}_4\text{Pb}_8\text{O}_{16}$	8.8189(3)	8.8068(2)	6.5636(1)	509.77	89.3	Gavarri et al. (1978)

Tabela 2.2.1: composto MUL-IV.12. Grupo $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{O}_9$.

2.3. Difração de Raios X

A difração de raios X é uma das técnicas mais utilizadas em laboratórios para análise de estruturas cristalinas. A ideia principal é utilizar figuras de difração produzidas pelas interações de ondas com os átomos da rede, mas para que ocorra difração o comprimento de onda deve ser da ordem de grandeza das distâncias interatômicas do cristal. São utilizados em estudos de estrutura cristalina fótons, nêutrons e elétrons [9].

2.3.1. Raios X

Os raios X são gerados quando elétrons são ejetados na direção de alvos metálicos. Eles são formados tanto pela desaceleração que o elétron sofre ao colidir com o alvo (anodo) quanto pela excitação dos elétrons do alvo. Os raios X gerados pela desaceleração do elétron gera um espectro contínuo enquanto o gerado pela excitação dos elétrons do anodo fornece linhas acentuadas [9].

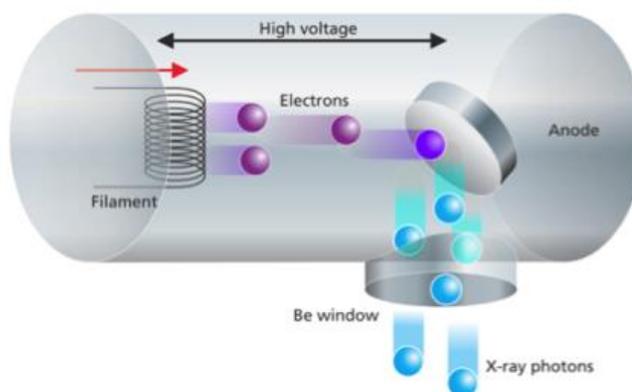


Figura 2.3.1: Esquema do tubo de raios X e o caminho dos elétrons no interior do tubo. Os elétrons acelerados (roxo) são desacelerados no alvo (anodo) produzindo os fótons de raios X (azul) [20].

Podemos fazer uma relação entre o comprimento de onda (λ) de um fóton de raios X com sua energia (E):

$$\lambda (\text{\AA}) = \frac{12,4}{E (keV)} \quad (2.3.1)$$

Para o estudo de cristais, o fóton deve possuir energias no intervalo entre 10 e 50 keV.

2.3.2. Lei de Bragg e Condição de Von Laue

William Lawrence Bragg apresentou uma explicação bem simples para os padrões de difração de raios X em um cristal. Ele admitiu que os raios X refletiam especularmente em planos paralelos existentes nos cristais, os raios refletidos só interferiam construtivamente se a diferença entre os caminhos dos raios refletidos em dois planos diferentes fosse um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ).

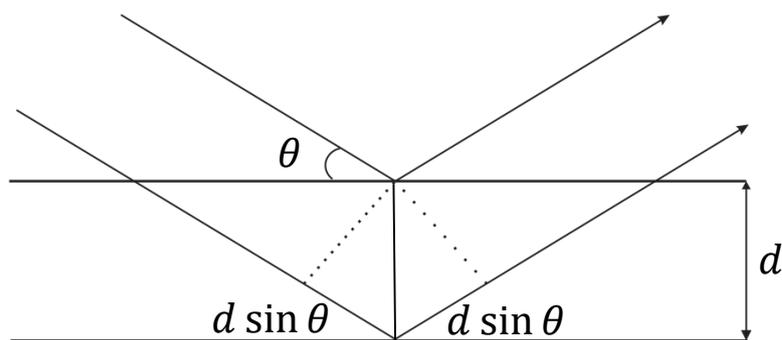


Figura 2.3.2: Representação da diferença de caminho dos raios x.

Na figura 2.3.2 está ilustrado o raio-X incidindo em dois planos paralelos distintos, pode-se observar que a diferença de caminho é dada por $2d \sin \theta$, portanto se essa quantidade for igual a um múltiplo inteiro do comprimento de onda (λ) haverá interferência construtiva e será possível observar um pico no padrão de difração de raios X. A condição de Bragg é, portanto [9,21,22]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.3.2)$$

Onde n é um número inteiro.

Outra maneira de verificar as condições de difração pode ser encontrada considerando um cristal com átomos em suas posições de equilíbrio, que irá gerar um potencial periódico $V(\mathbf{r})$ se um feixe de partículas ou ondas incidir sobre ele, existindo uma probabilidade de ocorrer uma reflexão. Portanto se $V(\mathbf{r})$ for expandido em série de Fourier, obtém-se que $V(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} e^{i(\mathbf{G} \cdot \mathbf{r})}$, em que \mathbf{G} é um vetor da rede recíproca e $V_{\mathbf{G}}$ é o coeficiente de Fourier, levando em conta que as ondas incidentes ($\psi_{\mathbf{k}}$) e as ondas refletidas ($\psi_{\mathbf{k}'}$) sejam conhecidas e tenham as seguintes formas [23]:

$$\psi_{\mathbf{k}} = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})} \quad (2.3.3)$$

$$\psi_{\mathbf{k}'} = e^{i(\mathbf{k}' \cdot \mathbf{r})} \quad (2.3.4)$$

A probabilidade de que ocorra uma reflexão, é dada por:

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \int \psi_{\mathbf{k}'}^* V(\mathbf{r}) \psi_{\mathbf{k}} d\mathbf{r} \quad (2.3.5)$$

Substituindo as equações (2.2.3), (2.2.4) e a expansão do potencial em séries de Fourier:

$$\langle \mathbf{k}' | V(\mathbf{r}) | \mathbf{k} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} V_{\mathbf{G}} \int e^{i[(\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}') \cdot \mathbf{r}]} d\mathbf{r} \quad (2.3.6)$$

Portanto, a probabilidade de que ocorra reflexão só não será nula se $\mathbf{k} + \mathbf{G} - \mathbf{k}' = 0$, ou seja, se:

$$\Delta \mathbf{k} = \mathbf{k} - \mathbf{k}' = \mathbf{G} \quad (2.3.7)$$

Esta relação é conhecida como condição de Von Laue, para que ocorra difração das ondas incidentes em um cristal a diferença dos vetores \mathbf{k} e \mathbf{k}' tem que ser igual ao vetor da rede recíproca \mathbf{G} . Podemos observar a relação obtida de forma geométrica.

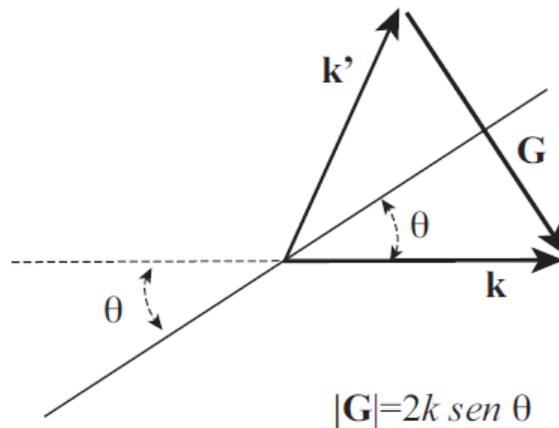


Figura 2.3.3: Representação geométrica da condição de Laue.

É possível ainda verificar a concordância entre as duas condições obtidas, se for definido o vetor de onda como $K = \frac{2\pi}{\lambda}$ e o vetor da rede recíproca como $G = \frac{2\pi}{d}$ e substituir na relação obtida na figura 2.3.3, $|G| = 2k \sin \theta$, o que retorna à equação (2.3.2) que é a própria lei de Bragg [9, 23,11].

2.3.3. Experimento

Para que os feixes de raios X satisfaçam a lei de Bragg é preciso utilizar um aparato que faça como que o ângulo de incidência do feixe varie ao redor do cristal. Para isso é utilizado um difratômetro composto por um tubo que emite raios X, um detector conectado a um computador e um porta amostras, como mostrado na figura 2.3.4. O tubo emissor de raios X varre um ângulo θ ao redor da amostra enquanto o detector varia seu ângulo em 2θ em relação a amostra.

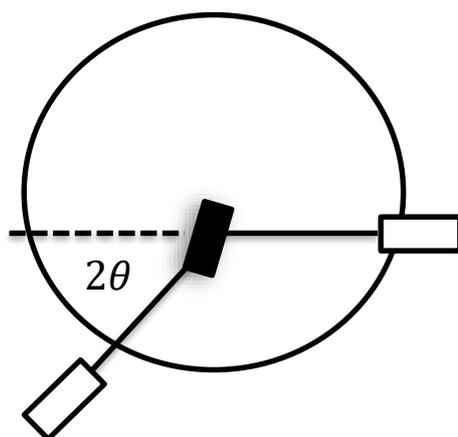


Figura 2.3.4: Ilustração de um difratômetro composto.

Como o feixe varia ao redor do cristal, há interações do feixe com os planos cristalinos paralelos em vários ângulos diferentes. Quando esse sistema satisfaz a lei de Bragg, pode ocorrer um pico com uma determinada intensidade, colocando a intensidade em função do ângulo de espalhamento 2θ e o gráfico montado é denominado difratograma.

2.4. Refinamento Rietveld

Em 1966 Hugo M. Rietveld apresentou pela primeira vez um método de refinamento de parâmetros envolvidos em um experimento de difração. Este método é feito através da comparação entre as intensidades observadas e calculadas em cada posição angular do padrão de difração. Desta forma, os parâmetros são refinados com o intuito de minimizar a diferença entre as intensidades simuladas e observadas. Quando essa diferença for minimizada, segundo os critérios do método, é possível obter informações estruturais do material e parâmetros do perfil de difração, além de calcular as intensidades das reflexões, considerando o fator de espalhamento dos átomos presentes [24].

As intensidades calculadas são obtidas pela introdução de alguns dados cristalográficos (simetria do grupo espacial, número de ocupação, posições atômicas e parâmetros de rede) em uma equação, que fornece a intensidade de cada reflexão, dada por [25, 26]:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi} \quad (2.4.1)$$

Onde:

s é o fator de escala.

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

L_K esta variável 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 de linha de base no i-ésimo passo.

Os parâmetros, específicos de cada fase que variam durante o refinamento são

de dois tipos, os estruturais (posições atômicas, parâmetros de rede, ocupação de sítios, fator de escala, parâmetros de vibração térmica) e os não estruturais (parâmetros de largura a meia altura, assimetria, 2θ -zero, orientação preferencial, e os coeficientes de *background*).

O método de Rietveld tem por princípio a minimização do resíduo S_y , definido como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2 \quad (2.4.2)$$

Com w_i , sendo:

$$w_i = \frac{1}{y_i} \quad (2.4.3)$$

Isto é feito através do método de ajuste por mínimos quadrados, que consiste basicamente em encontrar os parâmetros da equação (2.4.2), que minimizem o valor do resíduo S_y . Assim, quando S_y for mínimo, temos o melhor ajuste das intensidades simuladas com relação ao experimental.

2.4.1. Avaliação do Ajuste

Após um número considerável de ciclos, quando os parâmetros de interesse possuem valores significativos é preciso avaliar a qualidade do refinamento, ou seja, é preciso verificar se S_y já foi minimizado significativamente e para isso são calculados alguns parâmetros como medida da qualidade do ajuste. Os parâmetros citados a seguir foram sugeridos por Yong [25, 26], e são dados por:

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{i_exp} - y_{i_sim}|}{\sum_i y_{i_exp}} \quad (2.4.4)$$

$$R_{WP} = \left\{ \frac{\sum_i w_i (y_{i_exp} - y_{i_sim})^2}{\sum_i w_i y_{i_exp}^2} \right\} \quad (2.4.5)$$

$$R_{EXP} = \left[\frac{(N-P)}{\sum_i w_i y_{i_exp}^2} \right]^{1/2} \quad (2.4.6)$$

Sendo,

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

N é o número de pontos.

P é o número de parâmetros independentes ajustados.

Basicamente, R_p mede a proximidade entre as intensidades de difrações simuladas e reais, uma vez que é utilizada a diferença entre os resultados experimentais e os simulados, quanto menor o valor de R_p , mais próximos estarão os resultados experimentais dos simulados. O parâmetro R_{EXP} é uma estimativa para o erro ideal que pode ser alcançado, teoricamente, R_{EXP} corresponde ao menor valor de R_{WP} . Os resultados de R_p e de R_{EXP} são utilizados como base para o valor de R_{WP} , sendo que este último parâmetro reflete diretamente no processo da minimização, pois como é possível perceber na equação (2.3.5), ela carrega o valor de S_y em seu numerador. Os fatores que modificam o resultado de R_{WP} são as diferenças dos picos e a estatística de radiação de *background* [25]. Outro valor muito utilizado no refinamento é o χ^2 que é dado por:

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{WP}}{R_{EXP}} \right)^2 \quad (2.4.7)$$

Na figura 2.3.1 é observado um gráfico de refinamento do programa Full Prof [27], utilizando o método de Rietveld. O gráfico é um difratograma da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$, com os valores de $R_p = 9.16 \%$, $R_{wp} = 12.3 \%$, $R_{EXP} = 8.39 \%$ e $\chi^2 = 2.17$.

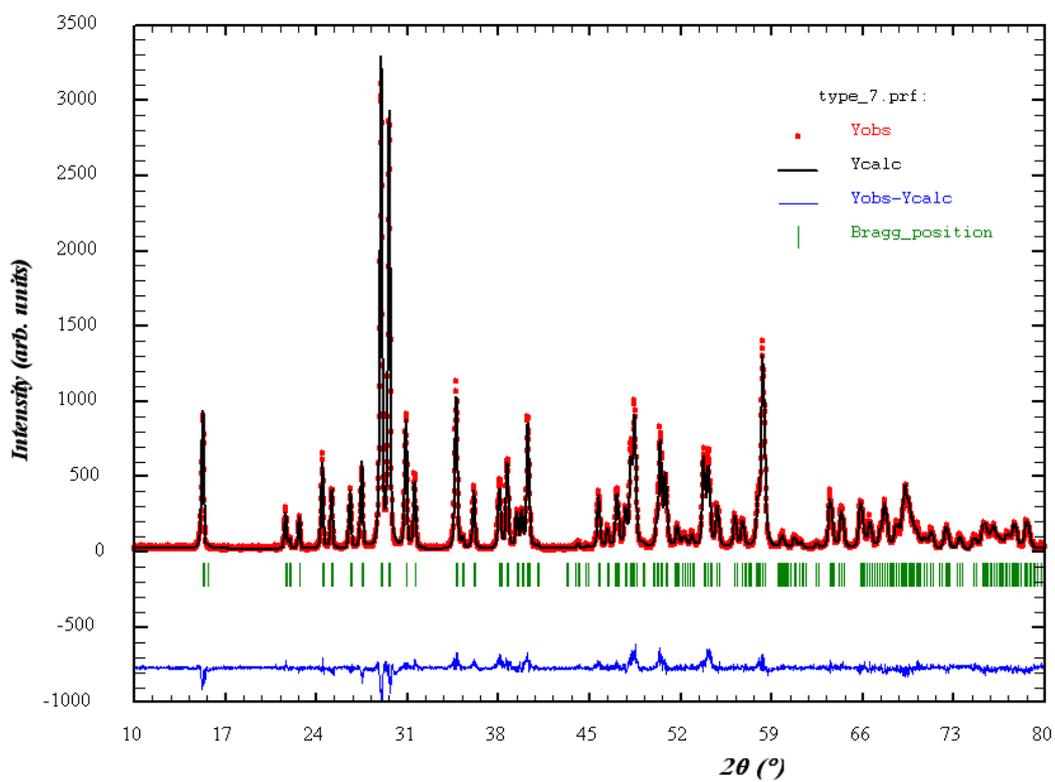


Figura 2.4.1: Refinamento Rietveld do difratograma da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Ga}_2\text{Al}_2\text{O}_9$ [16].

2.5. Espectroscopia Mössbauer

A espectroscopia Mössbauer é uma técnica baseada na emissão e na absorção de raios gamas pelo núcleo dos átomos. O efeito foi descoberto por Rudolf Mössbauer, que mais tarde, em 1961, recebeu o prêmio Nobel de Física.

2.5.1. História

Em 1929 Kuhn e colaboradores já haviam expressado suas opiniões sobre a absorção de ressonância nuclear afirmando que seria análoga à absorção de ressonância ótica. No entanto, ao invés de uma fonte de luz seria utilizado uma fonte radioativa para iniciar o processo de absorção de ressonância nuclear, e também um absorvedor composto de núcleos do mesmo tipo em decomposição da fonte [28, 29].

O único problema era que as energias de transição nucleares eram da ordem de 100 KeV, gerando assim, um grande recuo nos núcleos de emissão e de absorção. Dessa forma, as linhas de emissão e absorção eram deslocadas para longe uma das outras e a sobreposição de ressonância não era possível. Já, no caso da absorção de ressonância ótica, era fácil de ser observada, uma vez que, a energia usada na transição eletrônica é muito menor, com apenas alguns elétron-volts. Assim, a perda de energia gerada pelo recuo é insignificante e, portanto, as linhas de emissão e de absorção não se deslocavam, permitindo a sobreposição [30].

Muitos cientistas tentaram resolver o problema do recuo para conseguir observar a absorção de ressonância nuclear. Em 1951, Moon montou uma fonte radioativa ligada a uma centrífuga que se movimentava de forma apropriada na direção do absorvedor, tentando assim suprir a perda da energia de recuo do núcleo com o efeito Doppler [30,31]. Malmfors, em 1953, tentou aumentar a temperatura da fonte e do absorvedor para que a largura de linha aumentasse de tal forma que as linhas de absorção e emissão passassem a se sobrepor [30, 32]. Nas duas técnicas foi observado o efeito de ressonância, mas ainda eram insignificantes as sobreposições das linhas espectrais.

Em 1957, Rudolf L. Mössbauer trabalhava em sua tese de doutorado com o professor Heinz Maier-Leibnitz quando elaborou um método totalmente diferente de Moon e de Malmfors. A primeira grande mudança que ele fez foi incorporar os núcleos

de emissão e absorção em cristais, para que a energia de recuo fosse absorvida pelo sólido e a outra grande mudança foi que ao invés de aumentar a temperatura, como Malmfors, Mössbauer decidiu diminuir a temperatura, porque ele acreditava que a ligação química no cristal poderia desempenhar um papel decisivo na absorção do efeito de recuo [30]. Seu primeiro resultado usando o método foi medindo o tempo de vida média no nível de 129 KeV do ^{191}Ir . O experimento obteve resultados incríveis sendo que através deste método, a absorção de ressonância nuclear aumentou consideravelmente [33]. Rudolf Mössbauer recebeu o Prêmio Nobel de Física pela descoberta da absorção de ressonância nuclear sem recuo, que mais tarde veio a ser conhecida como Efeito Mössbauer [28].

2.5.2. Efeito Mössbauer

Considere um átomo sendo excitado por um feixe de radiação eletromagnética (por exemplo, a luz). Essa energia só será absorvida pelo átomo se coincidir com o intervalo de energia entre os estados eletrônicos envolvidos [3], sendo que este último átomo, pode ainda reemitir esta energia em forma de fótons. Tal comportamento é bem conhecido pela aplicação em lâmpadas de vapor de mercúrio [34].

É possível observar um processo análogo usando radiação γ , para os quais os estados nucleares são envolvidos como emissores e absorventes. Neste experimento a emissão dos raios γ é desencadeada por decaimento radioativo do precursor. A reação nuclear produz o isótopo no estado excitado com energia E_e . O núcleo excitado tem um tempo de vida médio (τ) limitado que voltará para o seu estado fundamental com energia E_f de acordo com a lei do decaimento exponencial. Isto leva a uma probabilidade da emissão de um fóton γ que possui uma energia $E_0 = E_e - E_f$. Se este processo ocorrer sem recuo do núcleo, o fóton γ pode ser absorvido por outro núcleo e este fenômeno se chama *absorção de ressonância nuclear sem recuo* ou simplesmente Efeito Mössbauer [30]. A figura 2.5.1 demonstra a absorção ressonante.

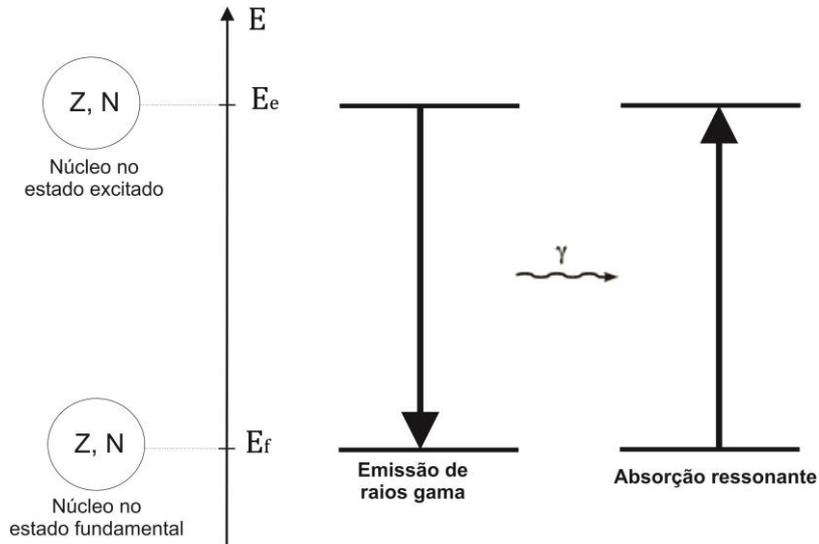


Figura 2.5.1: Absorção nuclear ressonante de um fóton gama [30, 35].

A energia de um estado excitado com tempo de vida média (τ) não pode ser determinada graças ao tempo limitado disponível para realizar a medida (Δt). Ela só pode ser estabelecida com uma incerteza (ΔE) usando a relação do princípio da incerteza de Heisenberg,

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (2.5.1)$$

A probabilidade de que o decaimento ocorra com energia E (linha espectral de emissão representado na figura 2.5.2), é uma curva Lorentziana e é dada pela lei de Breit–Wigner [30, 35, 36].

$$I(E) = \frac{\Gamma/2\pi}{(E-E_0)^2 + (\Gamma/2)^2} \quad (2.5.2)$$

Onde E_0 é o valor mais provável na emissão.

Usando a equação (2.5.1) e fazendo $\Delta E = \Gamma$ e $\Delta t = \tau$, podemos escrever a seguinte equação:

$$\Gamma = \hbar/\tau \quad (2.5.3)$$

Onde Γ é a largura de energia do nível excitado e constitui a largura de linha do singlete e τ é considerado o tempo de vida do estado excitado.

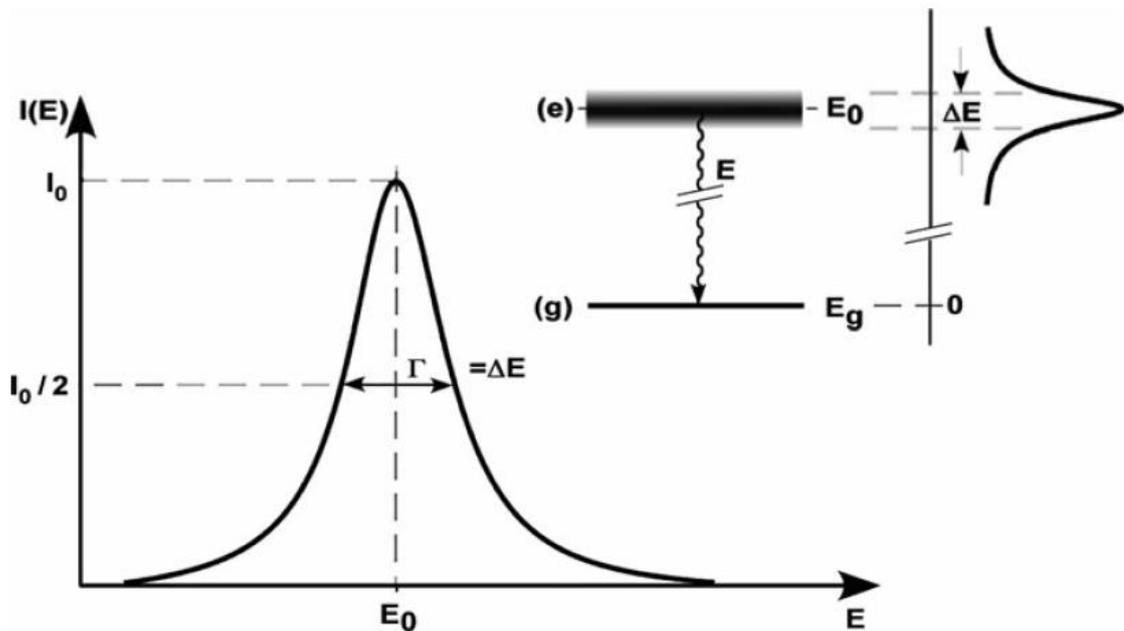


Figura 2.5.2: $I(E)$ como função da energia de transição.

É preciso considerar que as energias envolvidas neste tipo de espectroscopia ($E_\gamma \approx 10 - 100 \text{ KeV}$) são muito maiores em relação à espectroscopia óptica ($1 - 10 \text{ eV}$), e por esse motivo o recuo do núcleo, tanto na emissão quanto na absorção de um fóton γ , se torna um problema, causando também, uma dificuldade na sobreposição das linhas espectrais de emissão e de absorção [30].

Pelo princípio da conservação do momento linear, o núcleo ao emitir um fóton adquire uma velocidade v no sentido contrário ao sentido da emissão do fóton, podemos observar a situação na figura 2.5.3.

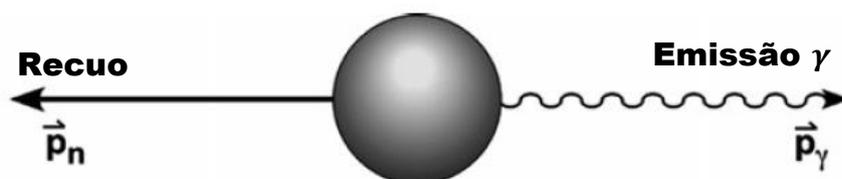


Figura 2.5.3: Representação do recuo de um núcleo ao emitir um fóton γ .

Pelo princípio da conservação do momento linear:

$$\vec{p}_n = -\vec{p}_\gamma = -\frac{E_\gamma}{c} \quad (2.5.4)$$

Com

$$E_\gamma = E_0 - E_R \quad (2.5.5)$$

Onde \vec{p}_n é o momento que descreve o recuo do núcleo, \vec{p}_γ é o momento do fóton γ , c é a velocidade da luz, E_γ é a energia do fóton γ emitido e E_R é a energia de recuo.

Considerando que o núcleo está inicialmente parado, e que sua massa é grande o suficiente para considerar uma aproximação não relativística, pode-se expressar a energia de recuo (E_R) do átomo da seguinte maneira:

$$E_R = \frac{1}{2} M v^2 = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{p_n^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.5.6)$$

Desde que E_R é muito pequeno comparado a E_0 , é razoável supor que $E_\gamma \approx E_0$. Com isso é possível escrever a equação do recuo como [35,30]:

$$E_R \cong \frac{E_0^2}{2Mc^2} \quad (2.5.7)$$

Para o ^{57}Fe , que é o núcleo mais utilizado em espectroscopia Mössbauer os valores da energia de recuo é de $E_R = 1,95 \cdot 10^{-3} \text{ eV}$ e a largura natural de linha é de $\Gamma = 4,55 \cdot 10^{-9} \text{ eV}$, portanto a energia de recuo é cerca de seis ordens de magnitude maior que a largura de linha [30, 35, 37]. Se houver recuo tanto do átomo emissor quanto do absorvedor, as linhas de emissão e de absorção ficam separadas por um fator de $2E_R$. Podemos observar esta situação na figura (2.5.4).

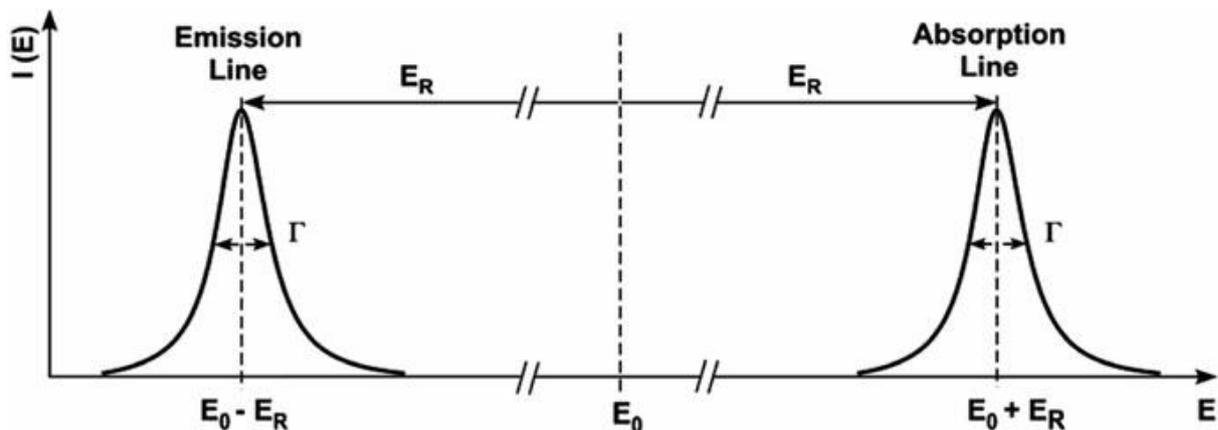


Figura 2.5.4: Efeito de recuo nas linhas de emissão e absorção de átomos livres [30, 36].

Desta forma, só haverá ressonância se $\Gamma \geq 2E_R$, ou seja, se houver sobreposição das linhas de emissão e de absorção. Assim, não é possível a absorção de ressonância nuclear do fóton γ (Efeito Mössbauer) para átomos livres (em repouso) devido à perda de energia por recuo.

Alguns cientistas consideraram utilizar o efeito Doppler proveniente do movimento térmico para tentar compensar a energia perdida pelo recuo. Como é sabido, com o aumento da temperatura os átomos na rede vibram, oscilando em torno de um ponto de equilíbrio, apresentando uma distribuição de velocidade. Isso gera um aumento na largura de linha (Γ), fazendo com que aconteça sobreposição nas linhas de absorção e de emissão, mas a sobreposição das linhas que é obtido aumentando a temperatura é irrelevante para obter uma observação efetiva da ressonância nuclear [30, 35, 38].

R. L. Mössbauer utilizou uma técnica totalmente diferente, ao incorporar os átomos em uma rede cristalina e diminuir a temperatura, ele mostrou que a sobreposição das linhas espectrais aumentava consideravelmente. A interpretação deste fenômeno foi apresentada em um artigo publicado em 1958 por R. L. Mössbauer *et al.* [38, 39]. Para explicar o fenômeno ele recorreu ao conceito do fator f , número que descreve a probabilidade de emissão ou absorção sem recuo nas transições nucleares.

Quando o átomo é incorporado em um cristal a energia de recuo possui uma forma mais geral, dada por [35, 36]:

$$E_R = E_{translação} + E_{vibração} \quad (2.5.8)$$

Onde, $E_{vibração}$ é a energia transferida à rede na forma de fônons (vibração atômica), e $E_{translação}$ é a energia transferida ao cristal, pelo momento linear.

Como a massa do cristal é muito grande, a energia de translação ($E_{translação}$) é muito menor do que Γ , e, portanto pode ser desprezada, sendo que a maior parte da energia será transformada em energia de fônon. Pode-se considerar um sólido com o modelo de Einstein, onde cada átomo vibra com um múltiplo inteiro da energia de fônon $\eta\omega_e$ (ω_e é a frequência de Einstein), sendo $\eta\omega_e$ a quantidade de energia mínima para a excitação da rede. Quando a energia de recuo é menor que a energia mínima de vibração ($E_R < \eta\omega_e$) há certa probabilidade f de não haver geração de fônons, chamado “evento a zero-fônon”. Chama-se de efeito Mössbauer a absorção de ressonância nuclear a zero fônon.

No entanto, este efeito é um evento estatístico que depende do fator f (probabilidade de emissão ou absorção sem recuo). O fator f , para uma rede monoatômica, pelo modelo de Debye é dado por:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{K_B\Theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\Theta_D^2}T^2\right)\right], \text{ para } T \ll \Theta_D \quad (2.5.9)$$

$$f = \exp\left[\frac{-6E_RT}{K_B\Theta_D^2}\right], \text{ para } T > \Theta_D \quad (2.5.10)$$

- K_B é a constante de Boltzmann;
- $\Theta_D = \eta\omega_D/K_B$ é a temperatura de Debye, que pode ser considerado como; uma medida da energia de ligação entre o átomo Mössbauer e a rede;

- ω_D é a frequência de Debye (máxima frequência de vibração no sólido);

Analisando as equações (2.5.9) e (2.5.10) é notável que se a energia de recuo (E_R) diminuir a probabilidade de emissão ou absorção sem recuo (f) aumenta, f aumenta com o decréscimo da temperatura da fonte e/ou absorvedor. Além disso, com o aumento da temperatura de Debye (θ_D) do sólido, f também aumenta.

2.5.3. Espectrômetro Mössbauer

Os espectros Mössbauer são normalmente gravados em geometria de transmissão, onde a amostra assume o papel do absorvedor que contém o isótopo Mössbauer estável, ou seja, não é radioativa. A figura 2.5.5 mostra um esquema de um espectrômetro.

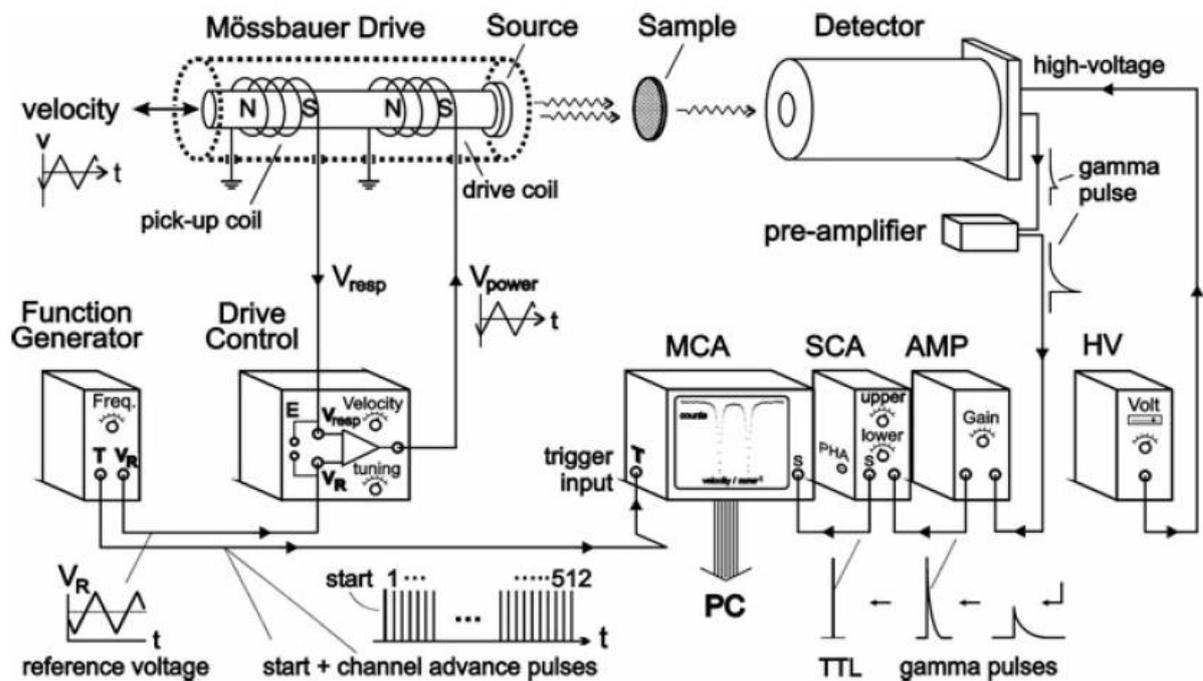


Figura 2.5.5: Representação esquemática de um espectrômetro Mössbauer [30].

A fonte Mössbauer radioativa está ligada ao Mössbauer drive que é movido de forma controlada para que ocorra a emissão modulada dos raios γ , por efeito Doppler. O Mössbauer Drive é alimentando por uma unidade eletrônica de controle (Drive

Control) de acordo com uma tensão fornecida pelo gerador de função digital. Os espectrômetros geralmente são operados no modo aceleração constante, em que a velocidade de acionamento é varrida de três modos: Linearmente, em forma de dente de serra ou no modo triangular. Os fótons- γ que não foram absorvidos pela amostra chegam até o detector onde são convertidos em sinal elétrico e em seguida passam por uma sequência de componentes eletrônicos que ampliam e selecionam os sinais. Os componentes mencionados são: um pré-amplificador, um amplificador (AMP), e um analisador de canal único (SCA). A SCS é um dispositivo que pode ser ajustado para a radiação Mössbauer de tal forma que, os pulsos de energia de ressonância são repassados para o analisador multicanal (MCA) para aquisição e eliminação de pulsos de radiação de fundo, que são indesejados, e em seguida esses dados são passados a um computador para uma futura análise [30].

2.5.4. Interações Hiperfinas

Na espectroscopia Mössbauer a amostra é exposta a campos elétricos e magnéticos pelo núcleo emissor e por outros átomos nas vizinhanças. Desta forma, há uma interação com a distribuição de carga e com o momento de dipolo magnético, gerando uma perturbação nos seus estados de energia.

Essa interação é chamada de interação hiperfina nuclear, que pode vir a deslocar os níveis de energia nuclear, como é o caso da interação de monopólio elétrico, ou ainda dividir em estados degenerados, no caso da interação quadrupolo elétrica e a interação magnética.

2.5.5. Interações Hiperfinas de Monopolo Elétrico – Singleto

A interação do monopólio elétrico entre o núcleo e a vizinhança produz uma distribuição de carga nuclear ZeR^2 (R^2 é o raio médio quadrático do núcleo) e uma densidade eletrônica de carga nuclear $e|\psi|^2$. No entanto núcleos de mesma carga e massa, mas estados nucleares diferentes, possuem diferentes distribuição de cargas, isto porque o volume nuclear e o raio quadrático médio dependem do estado de

excitação nuclear. Portanto as energias do núcleo emissor no estado fundamental e no estado excitado são deslocadas por quantidades diferentes comparadas com o núcleo absorvedor. Esse deslocamento é conhecido como deslocamento isomérico (*isomer shift*) [30].

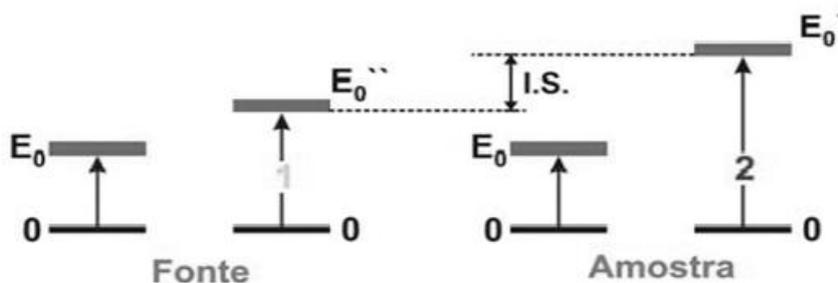


Figura 2.5.6: Esquema do deslocamento isomérico (*isomer shift*) [40].

Como as energias de transição para o núcleo emissor (E_E) são diferentes das energias do núcleo absorvedor (E_A), a ressonância não acontece em velocidade Doppler zero, ou seja, é necessário compensar essa energia usando o efeito Doppler e com isso o espectro aparece deslocado por uma quantidade δ .

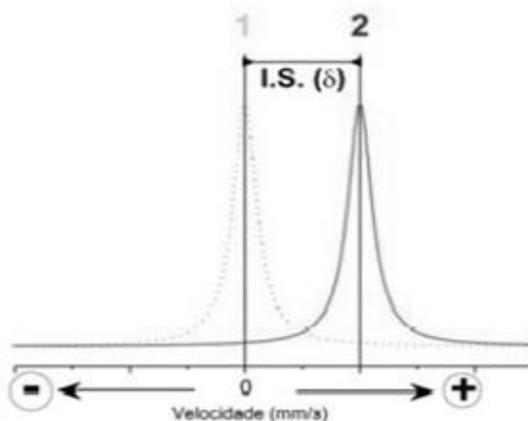


Figura 2.5.7: Representação do singlete deslocado.

2.5.6. Interação Hiperfina de Quadrupolo Elétrico – Dupletto

O momento de quadrupolo nuclear é a medida do desvio da simetria esférica da carga nuclear. Quando a posição ocupada pelo núcleo Mössbauer está submetida a um gradiente de campo elétrico, dado pela configuração eletrônica da vizinhança, a simetria esférica é deformada. Essa interação dar origem a dubletos por causa do desdobramento dos níveis envolvidos em seus subníveis, permitidos pela regra de seleção. Observe uma ilustração esquemática do quadrupolo nuclear na figura 2.5.8 [40].

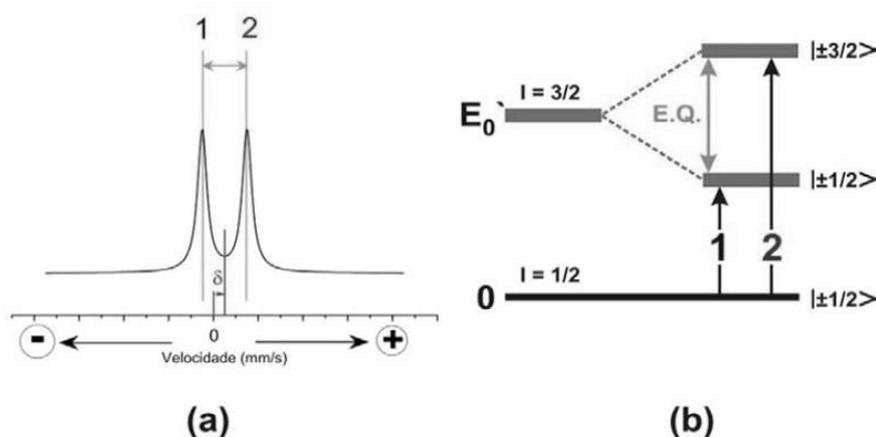


Figura 2.5.8: (a) Espectro obtido na forma de dubletto e o (b) esquema do desdobramento quadrupolar [40].

2.5.7. Interação Hiperfina Magnética – Sexteto

Quando o núcleo absorvedor possui momento dipolar magnético nuclear ele interage com o campo magnético gerado pela vizinhança. Essa interação gera o desdobramento dos níveis de energia em subníveis [40], gerando assim, o sexteto, representado na figura 2.5.9.

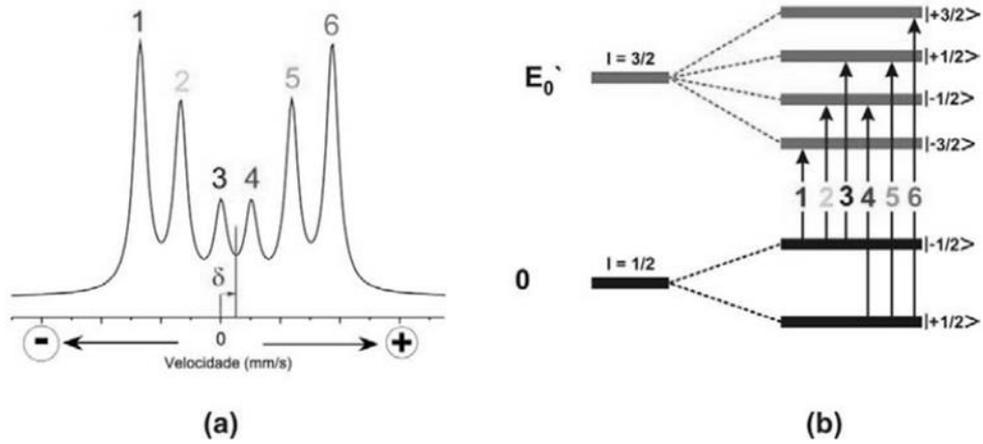


Figura 2.5.9: (a) Espectro representando o sexteto e (b) o esquema dos desdobramentos dos níveis de energia [40]

3. Descrição Experimental

3.1. Preparação das Amostras

A solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ foi preparada utilizando o método de mecanosíntese seguido de tratamento térmico. Essa técnica consiste em misturar os precursores da solução que estão dispostos em forma de pó, e em seguida misturá-los usando um moinho de bolas de alta energia.

Neste trabalho foram utilizados os seguintes precursores: Bi_2O_3 (Alfa Aesar, 99.999 %), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Alfa Aesar, 99.998 %) e Ga_2O_3 (Alfa Aesar, 99.99 %). Cada concentração da solução sintetizada usou uma quantidade específica dos precursores, de acordo com a estequiometria. Para misturar todos os precursores foi utilizado um moinho de bolas planetário de alta energia (Pulverisette 6, Fritsch). Neste moinho, os pós foram colocados dentro de um vaso (volume de 250 cm^3) com 22 esferas (10 mm em diâmetros). Essa mistura foi moída por 3 horas numa rotação de 600 rpm e utilizando uma razão 22:1 (massa das esferas para massa de pó). Depois do processo de moagem, a amostra foi submetida a tratamento térmico em $800\text{ }^\circ\text{C}$, por 24 horas, e resfriada até a temperatura ambiente.

3.2 Técnicas de Caracterização

3.2.1. Difractometria de Raios X

Os difratogramas de raios X (DRX) foram coletados por um difratômetro PW 1820 (Philips, Netherlands), operando na configuração Bragg (método do pó) e usando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda = 1.54056\text{ \AA}$). As varreduras angulares foram realizadas na

faixa de 10° a 80° (2θ), com passo de $0,02$ (2θ), no tempo de 5 segundos por passo. O Refinamento Rietveld dos dados de DRX foram realizados usando o programa de análise.

3.2.2. Espectroscopia Mössbauer

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

4. Resultados e Discussões

É possível observar tanto nos padrões de raios X (Figura 4.1), quanto no refinamento Rietveld (Figura 4.2), que a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ sintetizada através de mecano-síntese, seguido de tratamento térmico, não apresentou nenhuma fase secundária, demonstrando assim a eficiência do método de preparação apresentado.

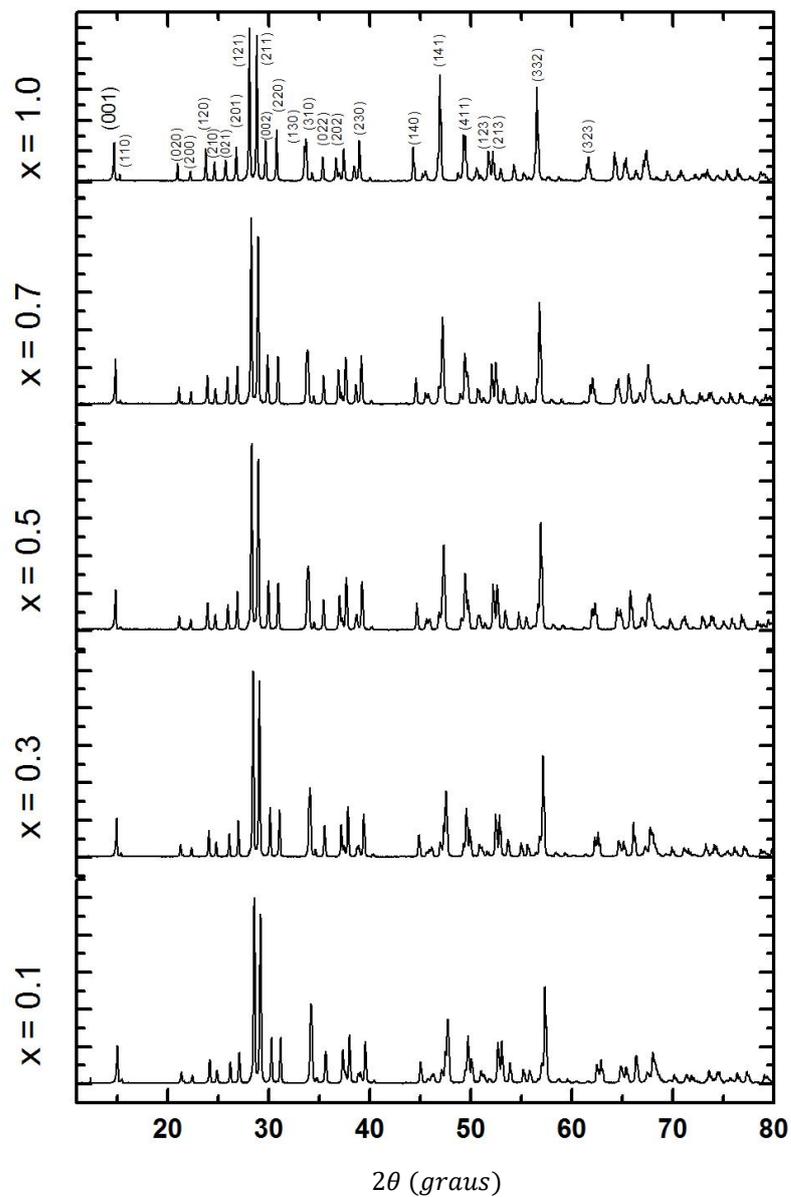


Figura 4.1 Difratomogramas de raios X da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ como-tratada, com $0,1 \leq x \leq 1,0$.

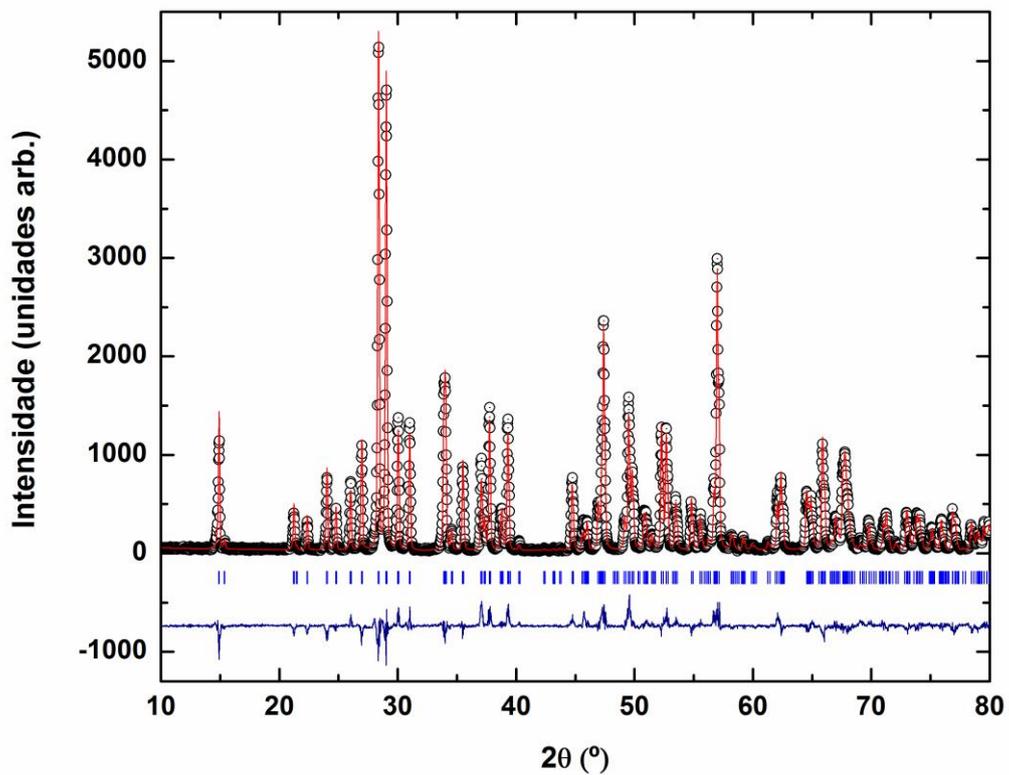


Figura 4.2. Refinamento Rietveld do difratograma da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$.

Fórmula Empírica	$\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$		
Sistema Cristalino	Ortorrômbico		
Grupo Espacial	$Pbam$ (No. 55)		
a (Å)	7,9552(3)		
b (Å)	8,3746(3)		
c (Å)	5,9503(2)		
Posição Atômica	x	y	z
Bi – 4g	0,17602	0,17209	0,00000
Fe1 – 4f	0,35466	0,34113	0,50000

Fe2 – 4h	0,50000	0,00000	0,26095
Ga1 – 4f	0,35466	0,34113	0,50000
Ga2 – 4h	0,50000	0,00000	0,26095
O1 – 2b	0,00000	0,00000	0,50000
O2 – 8i	0,37945	0,21470	0,24743
O3 – 4g	0,13650	0,37970	0,50000
O4 – 4h	0,17080	0,43028	0,00000
R _p , %	11,4 %		
R _{wp} , %	14,3 %		
R _{exp} , %	7,88 %		
χ^2	3,31		

Tabela 4.1. Parâmetros da estrutura cristalina

A tabela 4.1 mostra os parâmetros obtidos pelo refinamento Rietveld bem como os parâmetros de avaliação do ajuste, demonstrando uma coerência nos dados obtidos através do refinamento.

Os picos de difrações de raios X mostram para todas as concentrações que a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ corresponde à fase do tipo Mulita com estrutura ortorrômbica e grupo espacial *Pbam* para todas as concentrações utilizadas ($0,1 \leq x \leq 1,0$). Portanto, o processo de moagem por 3h seguido de tratamento térmico a uma temperatura 800 °C por 24h, se mostra muito mais interessante do que alguns métodos que necessitam de altas temperaturas como o apresentado por Zha *et al.* [3], ou ainda processos complicados que demandam um tempo de preparação muito maior [6,7].

A análise estrutural apresentou que aproximadamente 60% dos íons de ferro estão localizados nos sítios de coordenação octaédrica com $x = 0,5$ (ver tabela 4.2). Observando a solução sólida para baixa concentração de ferro ($x = 0,1$), verifica-se

que, segundo o refinamento Rietveld, 79,6 % dos íons de ferro estão localizados nos sítios octaédricos, enquanto que com uma alta concentração de ferro ($x = 0,9$) houve uma distribuição quase aleatória, com 52,6% dos íons de ferro situados no sítio octaédrico. Ao analisar esses dados há, nitidamente, uma preferência do gálio pelo sítio tetraédrico, uma vez que para baixas concentrações, os íons de gálio poderiam ter forçado o ferro a se deslocar para o sítio octaédrico. Esse comportamento foi registrado também por Giaquinta [43]. Também foi observado para outros sistemas de multitas que para baixa concentrações de ferro, o ferro também apresenta uma leve preferência pelos sítios de coordenação octaédrica, comportamento este observado por K. L. da Silva [16].

<i>Sítio</i>	<i>X</i>	<i>Concentração de ferro (Refinamento Rietveld) %</i>	<i>Área subspectral Mössbauer (%)</i>
Tetra	0,1	20,4(15)	26,5(5)
	0,2	33,3(10)	35,7(3)
	0,3	37,7(3)	38,2(2)
	0,5	44,3(5)	39,5(2)
	0,7	43,8(5)	44,1(3)
	0,8	45,4(2)	46,7(4)
	0,9	47,4(2)	48,5(1)
Octa	0,1	79,6(15)	73,5(5)
	0,2	66,7(10)	64,3(3)
	0,3	62,3(3)	61,8(2)
	0,5	55,7(5)	60,5(2)
	0,7	56,2(5)	55,9(3)
	0,8	54,6(2)	53,3(4)
	0,9	52,6(2)	51,5(1)

Tabela 4.2 Distribuição catiônica da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Uma análise nos difratogramas de raios X (figura 4.3) mostra um leve desvio dos picos para pequenos ângulos, isso, segundo a lei de Bragg, só pode significar que houve um aumento da distância interplanar da rede cristalina, que de fato ocorreu. Com o aumento da concentração de ferro (figura 4.4), houve um aumento linear nos parâmetros de rede, mostrando uma concordância com a lei de Vegard [16]. (Ver figura 4.4).

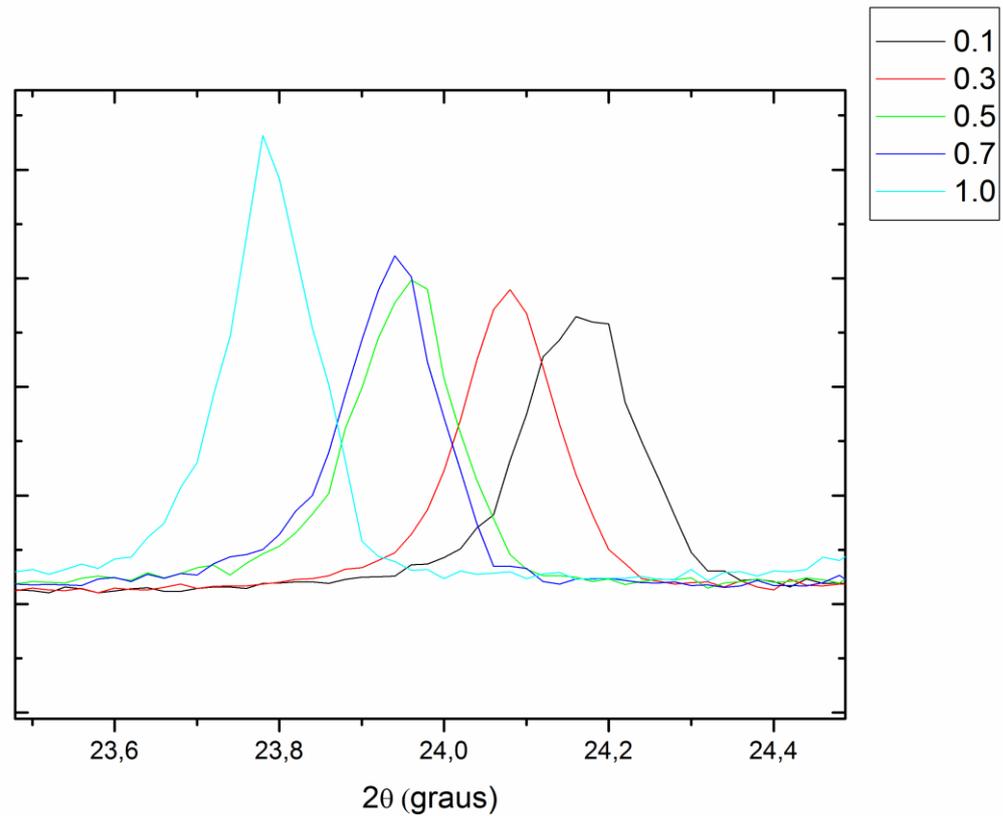


Figura 4.3: Desvio dos picos com o aumento da concentração de Ferro.

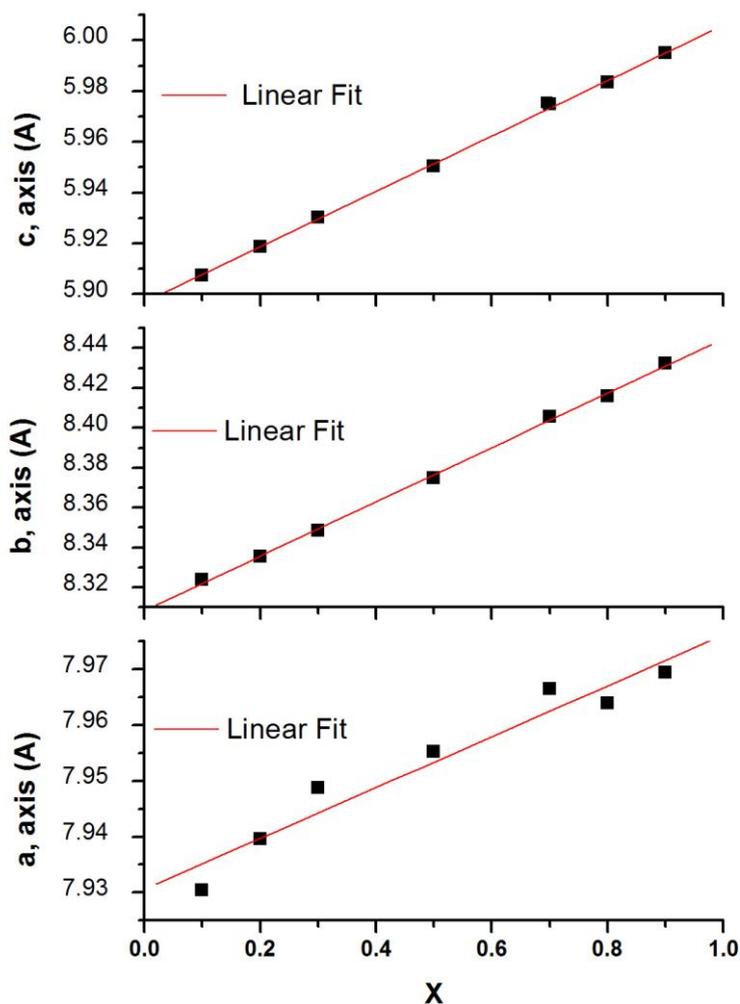


Figura 4.4: Parâmetros de rede da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$. A linha sólida (em vermelho) foi obtida por regressão linear.

Todos os espectros Mössbauer para a solução $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ (figura 4.5) foram obtidos em temperatura ambiente. Os sinais ressonantes para os sítios tetraédricos e octaédricos foram ajustados através de dois dubletos, utilizando o método de mínimos quadrados. Para todas as concentrações experimentadas a amostra apresentou comportamento paramagnético.

Devido ao deslocamento isomérico de aproximadamente, $0,2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ e $0,3 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$, tomando como referência o $\alpha - \text{Fe}$ em 290 K, os espectros podem ser atribuídos ao íon de Fe^{3+} . Os dubletos verdes representam a população de Fe^{3+} nos

sítios tetraédricos, enquanto que os dubletos azuis referem-se aos sítios octaédricos.

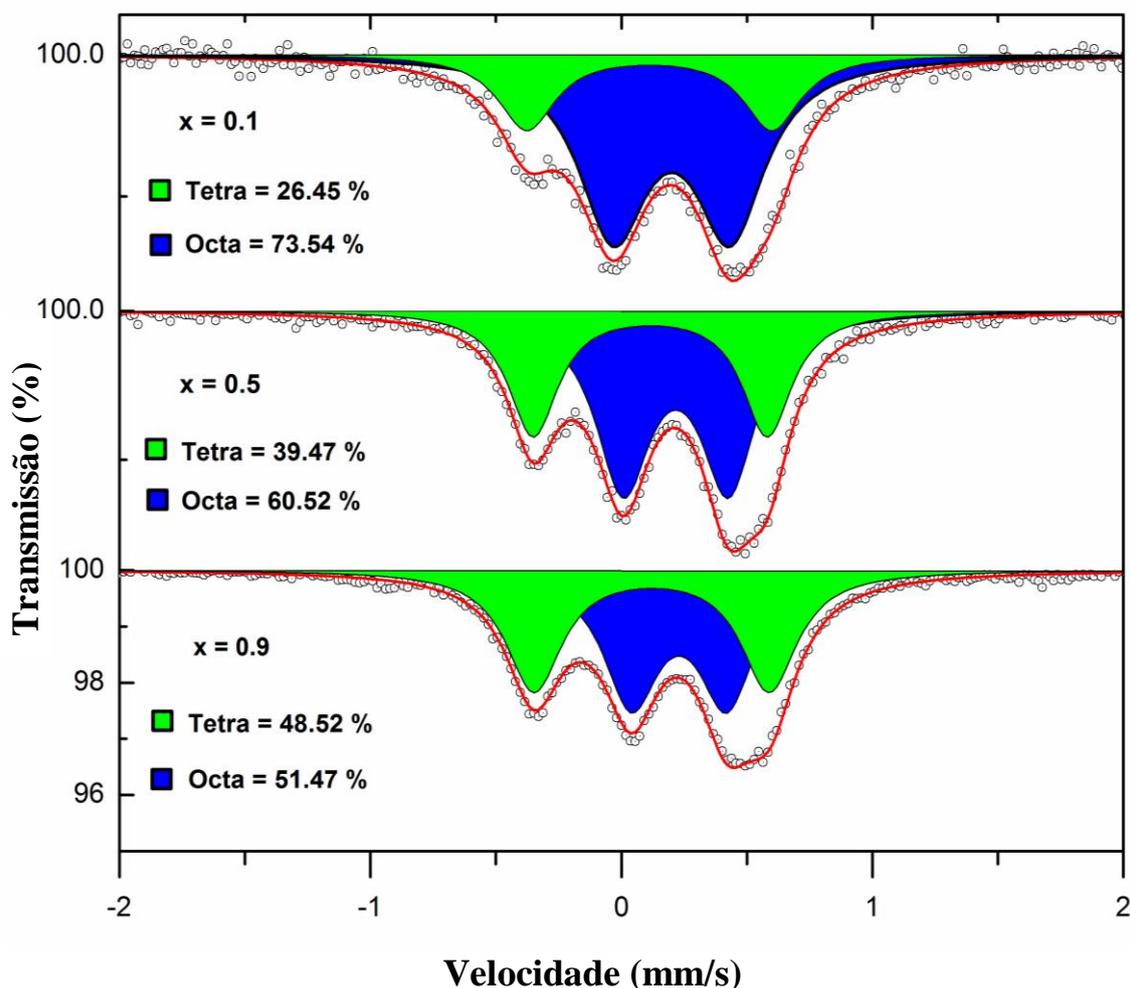


Figura 4.5: Espectros Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ tomados em temperatura ambiente para $0,1 \leq x \leq 0,9$.

Na figura 4.6 está representado o espectro Mössbauer para solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ com $x = 0,5$. Podemos observar que a população de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos, representado pela área dos dubletos, estão próximos aos valores encontrados com o refinamento Rietveld. Observa-se ainda que os dubletos quadrupolares e os parâmetros espectrais estão de acordo com os resultados encontrados na literatura para o $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ [16, 41, 42]. Foi utilizada uma estratégia de ajuste com um dubleto interno e um externo, da mesma forma que os encontrados na literatura [16, 42, 44, 45], com a exceção de Giaquinta [43], que utilizou dois dubletos sobrepostos.

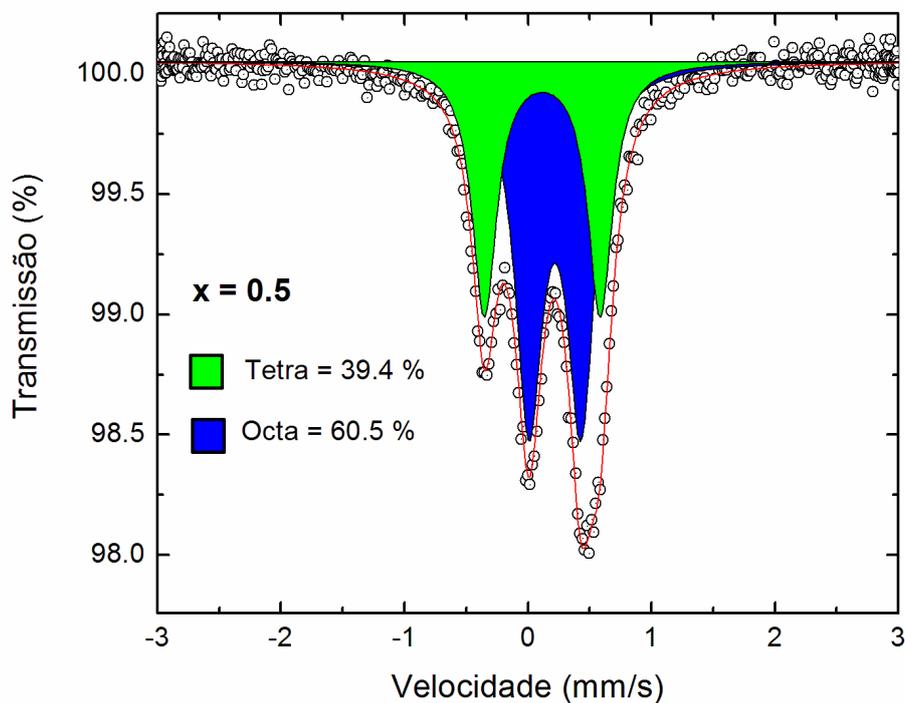


Figura 4.6: Espectros Mössbauer da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$.

X	<i>SITIO</i>	$IS/mm.s^{-1}$	$QS/mm.s^{-1}$	$\Gamma/mm.s^{-1}$
0,1	Tetra	0,221	0,977	0,139
	Octa	0,310	0,466	0,169
0,2	Tetra	0,220	0,951	0,136
	Octa	0,323	0,451	0,139
0,3	Tetra	0,221	0,949	0,126
	Octa	0,325	0,441	0,126
0,5	Tetra	0,226	0,938	0,121
	Octa	0,328	0,422	0,135
0,7	Tetra	0,226	0,934	0,126
	Octa	0,333	0,403	0,134
0,8	Tetra	0,227	0,929	0,126
	Octa	0,337	0,390	0,128
0,9	Tetra	0,231	0,940	0,137
	Octa	0,340	0,382	0,135

Tabela 4.3: Parâmetros Mössbauer do composto $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Observando a tabela 4.3 nota-se que o deslocamento isomérico diminui com o aumento da concentração de gálio, isso significa que houve um aumento na densidade de elétrons no núcleo de ferro em ambos os sítios, como o gálio possui menor raio iônico do que o ferro, ao aumentar a concentração de gálio na solução sólida ocorre uma diminuição no volume da rede, como mostrado da figura 4.4, e com isso aumenta a densidade de elétrons no núcleo de ferro. Este resultado pode ser comparado com os obtidos pelo DRX. O gráfico da figura 4.7, mostra ainda um comportamento linear do deslocamento isomérico em relação à concentração de ferro.

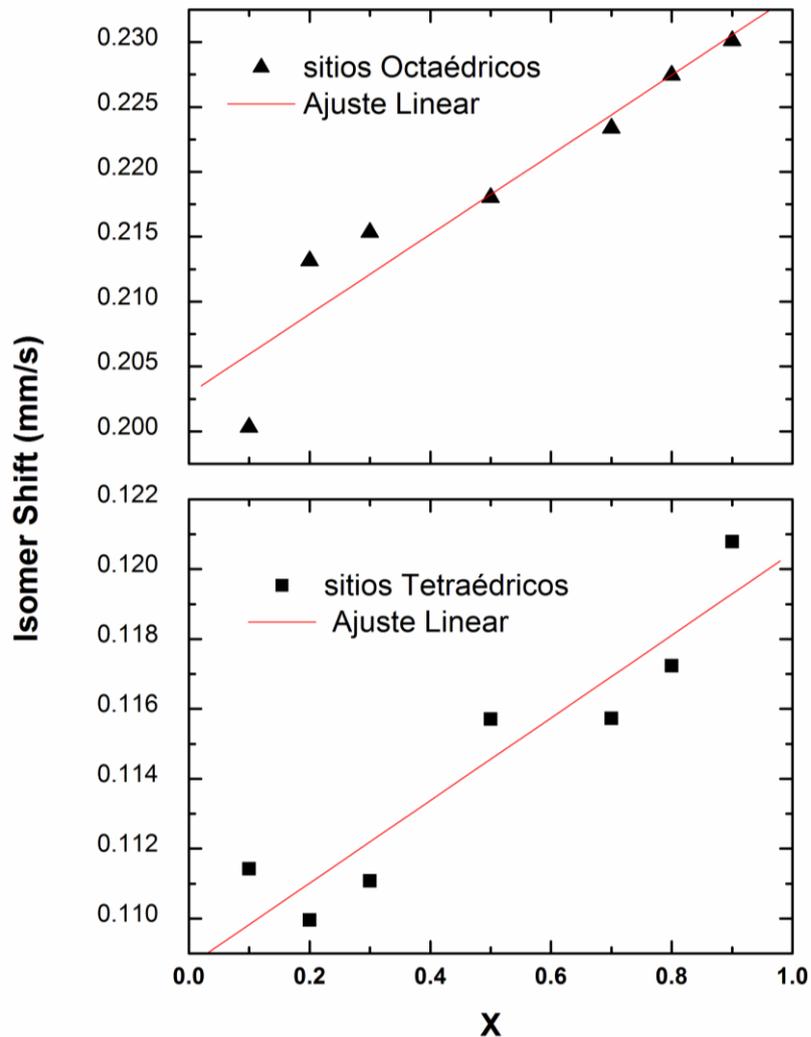


Figura 4.7: Deslocamento isomérico *versus* concentração de ferro, para os sítios tetraédricos (inferior) e octaédricos (superior) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Os deslocamentos quadrupolares, listado na tabela 4.3, dos sítios tetraédricos e octaédricos aumentam com o aumento da concentração de gálio na amostra. Isto acontece, pois, com o aumento de Ga^{3+} ocorre uma contração da rede como visto anteriormente, essa contração gera um gradiente de campo elétrico que deforma a simetria esférica da carga nuclear, que faz aumentar o deslocamento quadrupolar. O aumento do deslocamento quadrupolar se comporta de forma diferente para cada sítio, pois enquanto no sítio tetraédrico houve um aumento entre a menor e a maior concentração de ferro, de aproximadamente 3,75% (tabela 4.3), no sítio octaédrico esse aumento foi de aproximadamente 18 %, ou seja, a taxa de distorção dos sítios octaédricos é maior que as do sitio tetraédricos. Esses resultados foram observados também por K. L. da Silva [16] usando um composto parecido com o investigado neste trabalho, isto é, a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

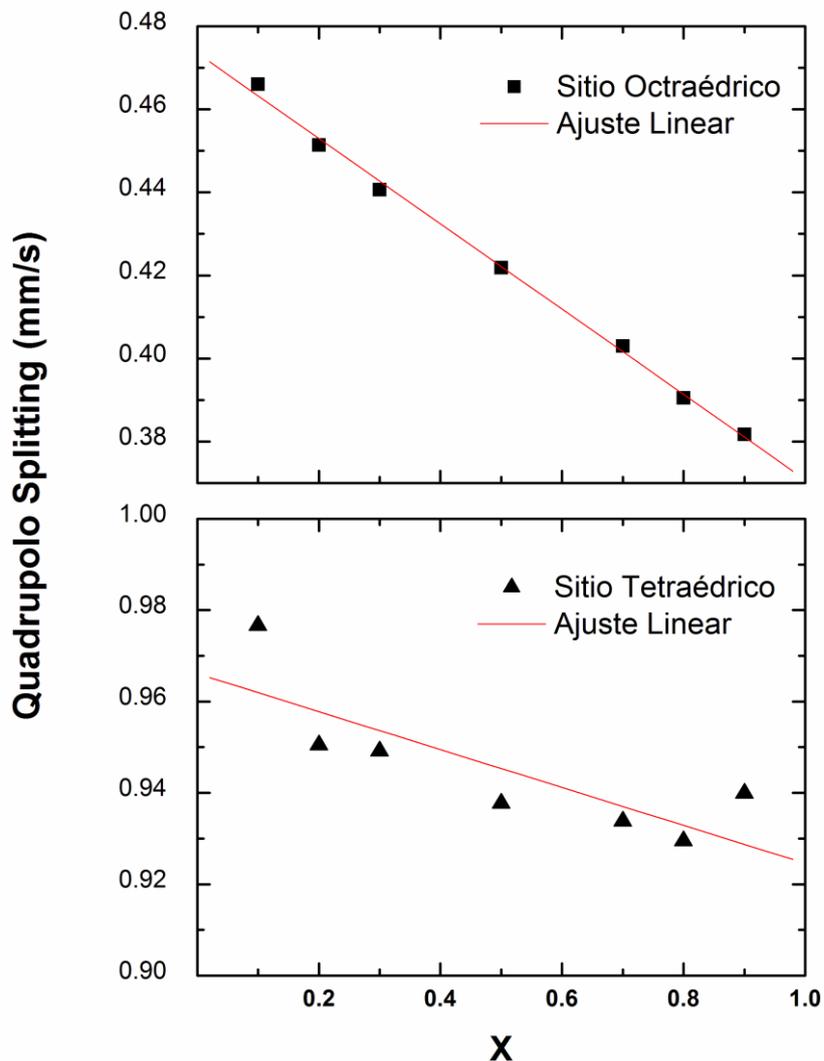


Figura 4.8: Desdobramento quadrupolar *versus* concentração de ferro, para os sítios coordenados tetraedricamente (inferior) e octaedricamente (superior) na solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}$.

Por fim, destaca-se que os métodos de caracterização utilizados neste trabalho estão em concordância, pois os dados extraídos do Refinamento Rietveld são compatíveis com os resultados da espectroscopia Mössbauer, como mostra a tabela 4.2. O gráfico da figura 4.9, que mostra os dados obtidos pelo refinamento Rietveld com círculos e os dados obtidos pela espectroscopia Mössbauer com triângulos, destaca a proximidade dos resultados das duas técnicas para os dois sítios. Ainda analisando o mesmo gráfico, nota-se, com mais facilidade, a preferência do gálio pelo

sítio tetraédrico, não esquecendo ainda a leve preferência do ferro pelo sitio octaédrico quando $x < 0,5$, como comentado por K. L. da Silva [16]. Com o aumento de ferro a distribuição catiônica se torna aleatória.

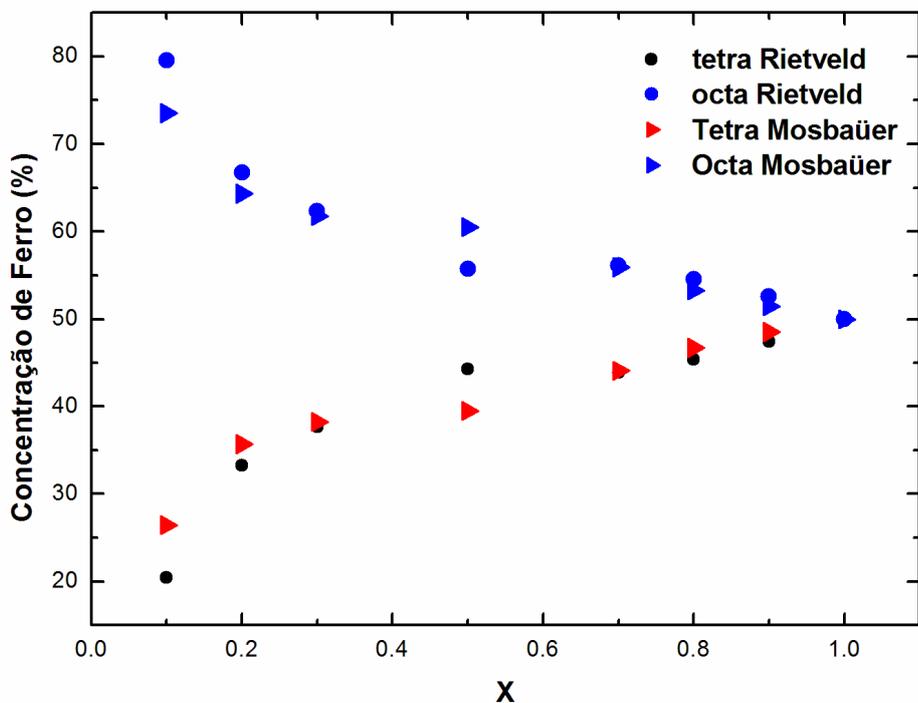


Figura 4.9: Concentrações de ferro nos sítios tetraédricos e octaédricos, obtidos pelo refinamento Rietveld e espectroscopia Mössbauer.

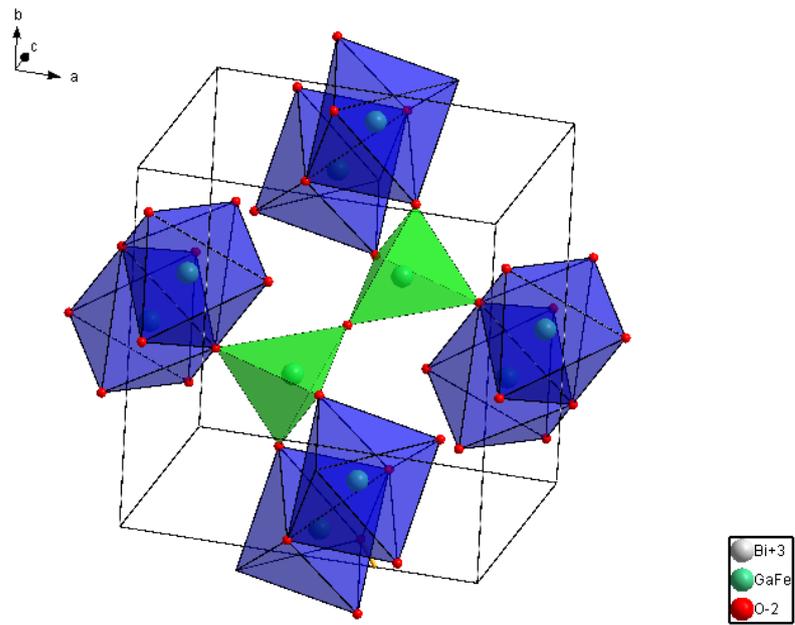


Figura 4.10: Representação da solução sólida $\text{Bi}_2\text{Fe}_2\text{Ga}_2\text{O}_9$, com seus sítios octaedros representados pela cor azul e seus sítios tetraédricos com a cor verde.

5.0. CONCLUSÃO

Neste trabalho estudamos a mulita do tipo $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ na forma de pó, preparada pelo método de mecano-síntese seguida de tratamento térmico a 800°C por 24 horas. O método de preparação se mostrou eficaz uma vez que não surgiram fases espúrias.

Com o aumento da concentração de ferro na amostra, houve um aumento linear dos parâmetros de rede, que está de acordo com a Lei de Vegard.

As análises do refinamento Rietveld e espectroscopia Mössbauer estão em concordância com relação à ocupação dos íons Fe^{3+} e Ga^{3+} nos sítios tetraédricos e octaédricos em relação à concentração de ferro e gálio na amostra. Esses resultados ainda mostraram que há uma preferência de ocupação do Ga^{3+} pelo sítio tetraédrico, como já observado por Giaquinta e colaboradores [43]. Ainda é possível referir à observação de K. L. da Silva [16], que encontrou uma leve preferência do ferro pelo sítio octaédrico, em baixas concentrações de ferro, utilizando o composto $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Al}_{1-x})_4\text{O}_9$.

Os espectros Mössbauer mostraram, para todas as concentrações utilizadas ($0,1 \leq x \leq 0,9$), que o composto apresenta comportamento paramagnético.

Os deslocamentos isoméricos (*isomer shift*) diminuem com o aumento da concentração de gálio, ou seja, há um aumento na densidade de elétrons no núcleo de ferro em ambos os sítios.

O deslocamento isomérico aumenta com a concentração de gálio na amostra, uma vez que com o aumento do íon Ga^{3+} há uma redução dos parâmetros de rede, reduzindo assim, o volume da rede. Isso gera um aumento no gradiente de campo elétrico na posição do ferro, gerando também uma distorção na simetria esférica da carga nuclear.

Os objetivos principais do trabalho foram investigados com boa concordância com os resultados encontrados na literatura. Estudos futuros poderiam ser conduzidos para refinar ainda mais o conhecimento sobre esse tipo de material, como por exemplo, realizar medidas de condutividade elétrica para várias concentrações, induzir a redistribuição catiônica através de estresse na amostra, realizar medidas magnéticas e realizar análises vibracionais.

Por fim, além das imposições científicas, o trabalho proporcionou uma visão

mais apurada sobre as técnicas utilizadas e suas respectivas análises que servirão de base para futuras pesquisas acadêmicas.

6.0. REFERÊNCIAS

- [1] S. H. Fischer RX, The mullite-type family of crystal structures (In:Schneider H, Komarneni S, editors. MulliteWeinheim, (2005).
- [2] S. K. E. H. Schneider, in: H. Schneider, Mullite, Wiley-VCH, Weinheim (In:Schneider H, Komarneni S, editors. Mullite Weinheim, (2005)).
- [3] L. Y. L. X. M. G. Zha S, Cheng J, Solid State Ionics **156**, 197–200 (2003).
- [4] H. G. N. T. Abrahams I, Bush AJ, J Solid State Chem **147**, 631–6 (1999).
- [5] G. JB, Ann Rev Mater Res **33**, 91 (2003).
- [6] P. S. G. T. Debnath, C.H.R uscher, Ceram. Trans **217**, 71 (2010).
- [7] P. S. G. T. Debnath, C.H.R uscher, J.Solid,State Chem **183**, 2582 (2010).
- [8] A. u. A. J. H. F. P. H. K. K.L. DaSilva, V. Sepela k, Journal of Solid State Chemistry **184**, 1346 (2011).
- [9] Kittel, Charles Introduction to Solid State Physics ISBN 0-471-11181-3 John Wiley & Sons. Inc. (1996)
- [10] <http://www.labcri.ufmg.br/cristalografia.php> (28/12/2015 - 14:45)
- [11] N.W. Ashcroft and N.D Mermin, Solid State Physisc, Saunders College Internacional Edition, 1976.
- [12] Fundamentals of crystallography (IUCr Texts on Crystallography No. 2.) By C. **Giacovazzo**, H. L. **Monaco**, D. **Viterbo**, F. **Scordari**, G. **Gilli**, G. **Zanotti** and M. **Catti**

[13] <http://www.if.ufrj.br/~capaz/fmc/cap3-estrutura.pdf> data: 08/01 hora: 16:10

[14] CALLISTER, William D. Jr. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ª edição. Rio de Janeiro: LTC, 2000.

[15] Askeland, Donald R. & Phule Pradeep P. (2004). Ciencia e Ingeneria de los Materiales. México: International Thomson Editores, S.A

[16] SILVA, Klebson Lucenildo da. **Propriedades Estruturais e Magnéticas de Soluções Sólidas do Tipo $\text{Bi}_2(\text{MxAl}_{1-x})_4\text{O}_9$ (M = Fe, Ga)**. 2011. 149 f. Tese (Doutorado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2011.

[17] S. K. E. H. Schneider, in: H. Schneider, Mullite, Wiley-VCH, Weinheim (In: Schneider H, Komarneni S, editors. Mullite Weinheim, (2005)).

[18] BRUNAUER, G ; FREY, F ; BOYSEN, H SCHNEIDER. High temperature thermal expansion of mulita; an situ diffraction study up to 1600°C. Journal of the European Ceramic Society, v.21, p. 2563-2567, 2001

[19] SOARES, Robson de Miranda. "**Cerâmicas de mulita obtida do topázio, fabricação por sinterização, caracterização microestrutural, elétrica e mecânica**". 2007. 137 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia dos Materiais, Rede Temática de Engenharia de Materiais, Ouro Preto, 2007.

[20] <http://edxrf.if.usp.br/index.php/EDXRF/OEpsilon5> 20/08/15

[21] W. L. Bragg, Proc.Cambridge Phil. Soc., 17,43 (1913).

[22] <http://www.if.ufrj.br/~capazfmccap4-reciproca.pdf>

[23] ALCÁCER, Luís. **FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO**. São Paulo: Ist, 1994. 439 p. Disponível em: <http://www.lx.it.pt/~alcacer/FisicaEstadoSolido_v4.pdf>. Acesso em: 11 fev. 2016.

- [24] A. A. Guarnieri. Brasil, 2005, 100 páginas. Tese (Doutorado em Ciências) Universidade Federal de Minas Gerais
- [25] SILVA, Klebson Lucenildo da. **Estudos Difratométricos do Combustível Nuclear UO₂-Gd₂O₃ preparado por Moagem de Alta Energia**. 2007. 92 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2007. [26] Young, R. A. (1995). The Rietveld Method; Oxford University Press, New York;.
- [27] Rodriguez-Carvajal, J. (1990). 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; 127.
- [28] Mössbauer, R.L.: Nobel Lecture, December 11, (1961)
- [29] Kuhn, W.: Philos. Mag. 8, 625 (1929)
- [30] TRAUTWEIN, Alfred X.; BILL, Eckhard; GUTLICH, Philipp. **Mosbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry Fundamentals and Applications**. New York: Springer, 2011. 568 p.
- [31] Moon, P.B.: Proc. Phys. Soc. (London) 64, 76 (1951)
- [32] Malmfors, K.G.: Ark. Fys. 6, 49 (1953)
- [33] Mössbauer, R.L.: Z. Physik. 151, 124 (1958)
- [34] MADDOCK, Alfred G.. **Mossbauer Spectroscopy Principles and Applications of the Techniques**. Cambridge: Horwood Chemical, 1997. 261 p. (Science Series).
- [35] BIONDO, Valdecir. **Caracterização Estrutural e Magnética do Sistema Fex(Cr₂O₃)_{1-x} Submetido à Moagem de Alta Energia Dissertação**. 2005. 128 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

[36] Breit, G., Wigner, E.: Phys. Rev. 49, 519 (1936)

[37] ZANATTA, Shalimar Calegari. **Caracterização Estrutural e Magnética de Compostos TR₂(Fe_{14-x}M_x)B**. 2000. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2000.

[38] R. L. Mössbauer, Z. Physik **151**, 124 (1958); Naturwissenschaften **45**, 538 (1958); Z. Naturforsch. **14a**, 211 (1959).

[39] G. K. Wertheim – Mössbauer Effect: Principles and Applications. Academic Press. Estados Unidos 116 p. (1964)

[40] CAMPOS, Marcelo. **Investigação por espectroscopia Mossbauer das Fases Formadas e Sua Influencia na Resistência à Corrosão do Aço Inoxidável austenítico AISI 316L Nitretado**. 2009. 114 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física, Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.

[41] V.A. Bokov, G.V. Novikov, V.A. Trukhtanov, S.I. Yushchuk, *Soviet Physics-Solid State* **1970**, 11, 2324.

[42] V.A. Bokov, S.I. Yushchuk, G.V. Popov, N.N. Perfenova, A.G. Tutov, *Soviet Physics-Solid State* **1971**, 13, 1333.

[43] D.M. Giaquinta, G.C. Papaefthymiou, H.-C. zur Loye, *J. Solid State Chem.* **1995**, 114, 199.

[44] J. De Sitter, C. Dauwe, E. De Grave, A. Govaert, G. Robbrecht, *Physica* **1977**, 86-88B, 919.

[45] D. Groult, M. Hervieu, N. Nguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.* **1988**, 76, 248.

APÊNDICE A

Nesta seção temos os espectros que não foram colocados na parte de resultados e discussões.

Espectroscopia Mössbauer

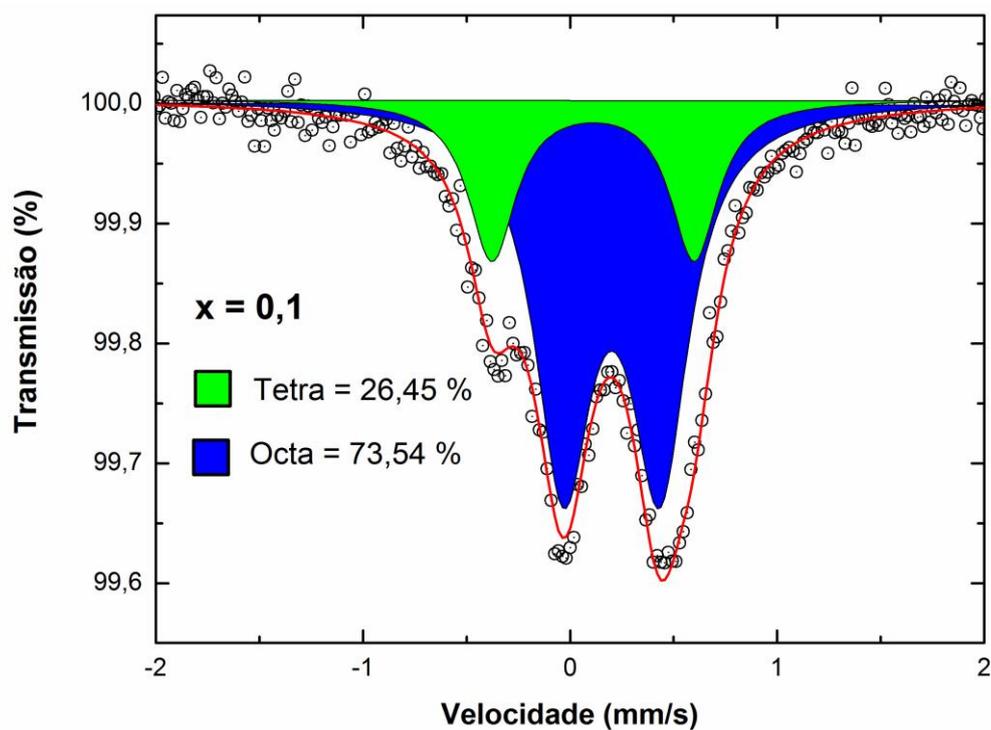


Figura A1: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x=0,1$.

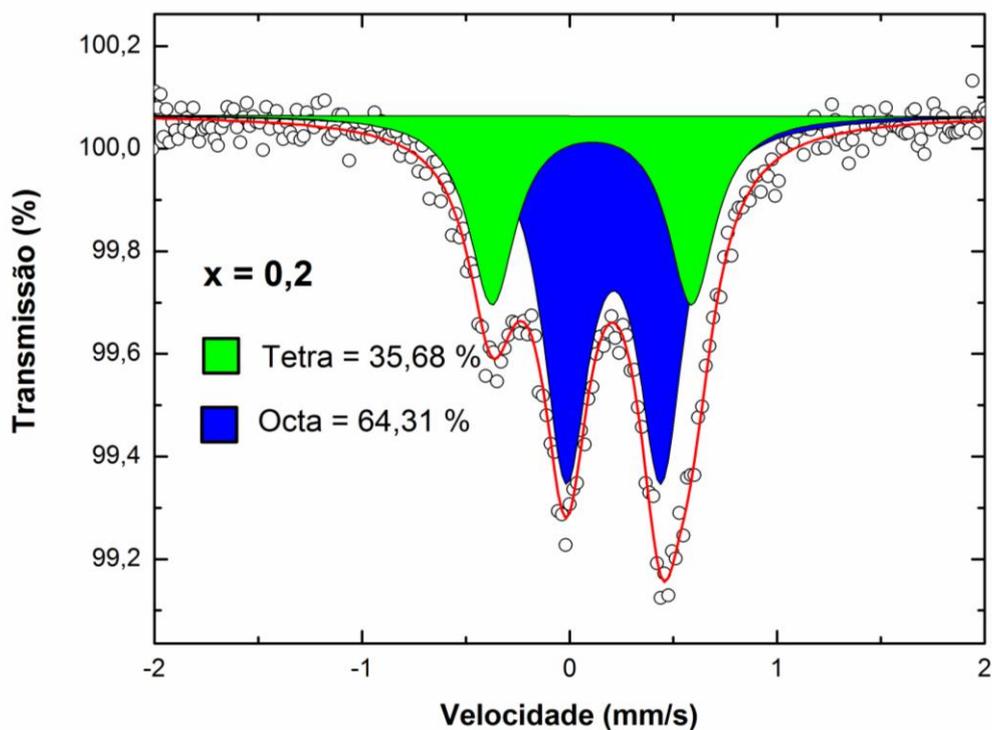


Figura A2: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x=0,2$.

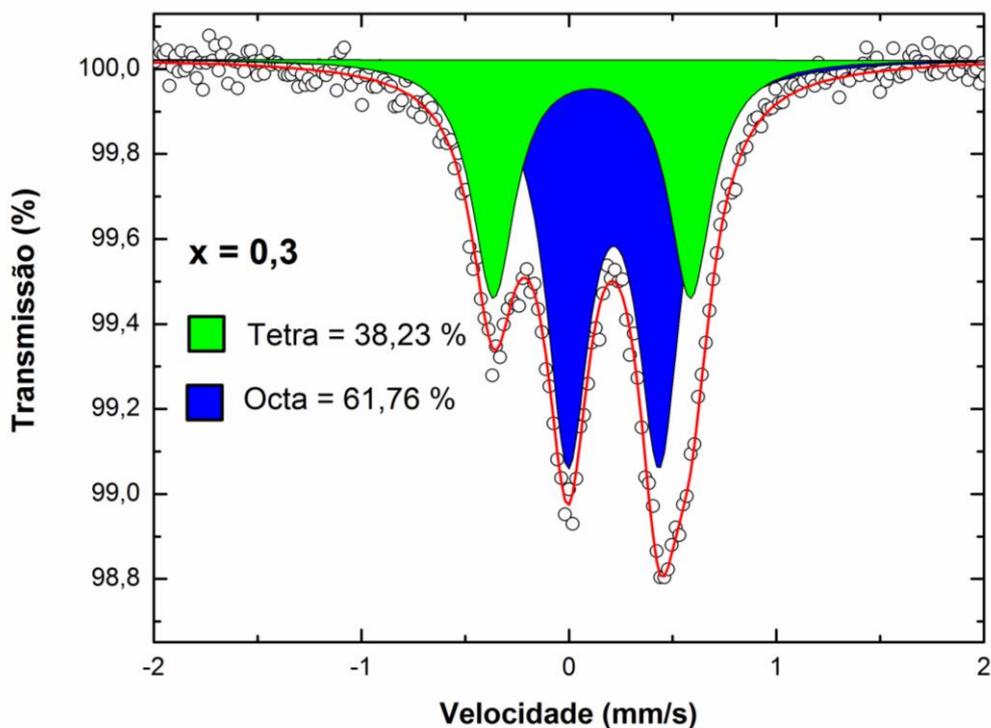


Figura A3: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x=0,3$.

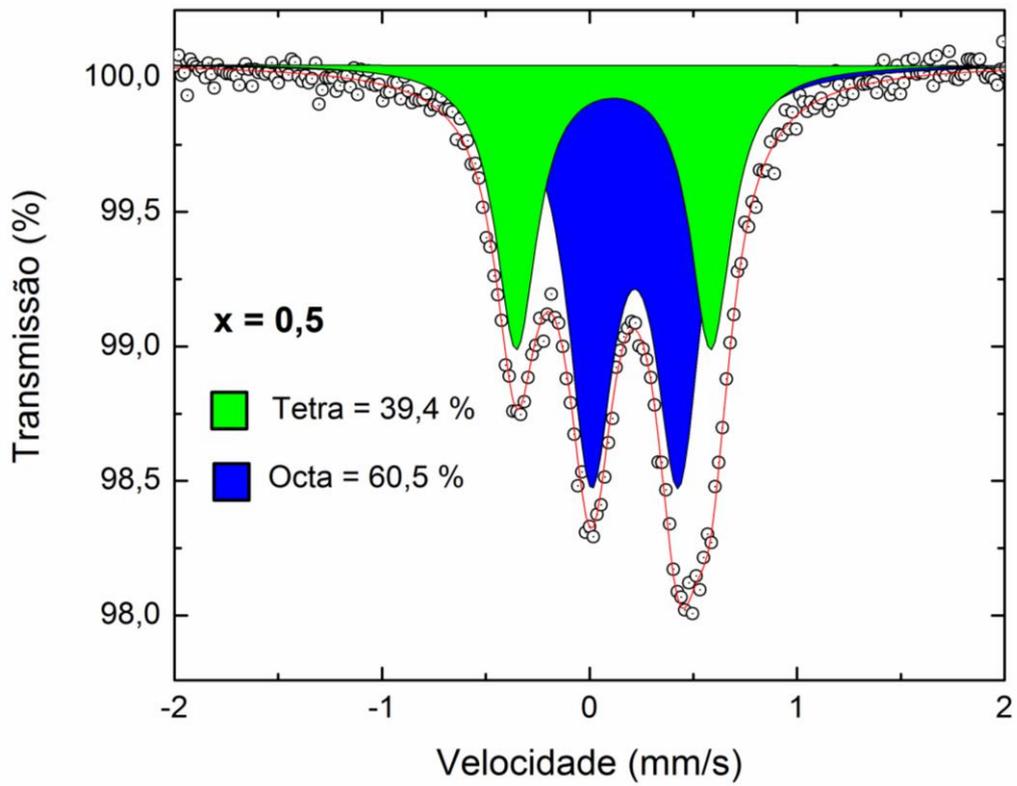


Figura A4: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x = 0,5$.

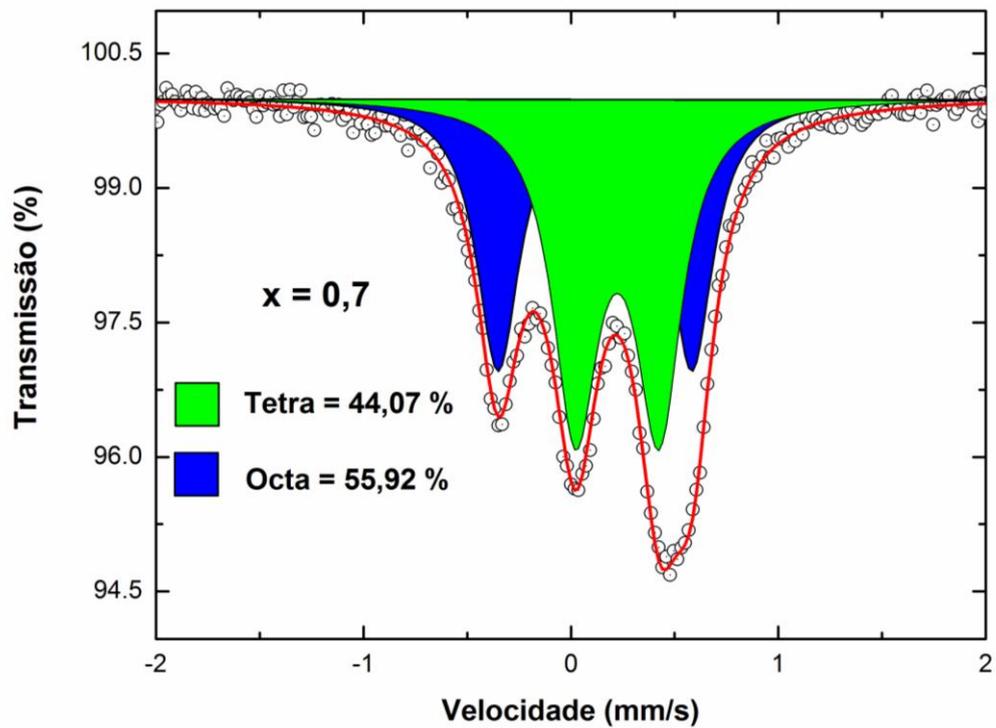


Figura A5: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x = 0,7$.

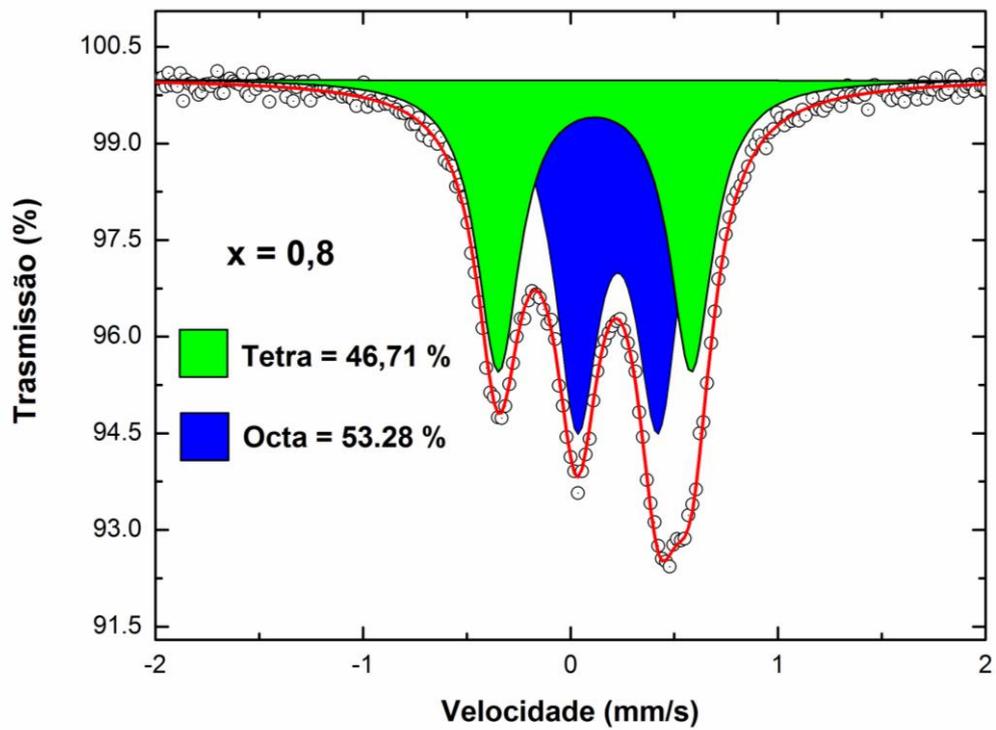


Figura A5: Espectro Mössbauer para a solução sólida $\text{Bi}_2(\text{Fe}_x\text{Ga}_{1-x})_4\text{O}_9$ para $x=0,5$.