

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA
FILHO”

FACULDADE DE CIÊNCIAS/CAMPUS DE BAURU

Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Rafael Aparecido Ferreira

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MANGANITAS
DE BISMUTO**

BAURU

2016

RAFAEL APARECIDO FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MANGANITAS DE BISMUTO

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, área de concentração: Ciência dos Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

BAURU

2016

Ferreira, Rafael Aparecido.

Síntese e caracterização de manganitas de bismuto/Rafael Aparecido Ferreira, 2016.
143 f. Il. (CDROM)

Orientador: Paulo Noronha Lisboa Filho

Tese (Doutorado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

1. Síntese Química. 2. Refinamento Rietveld 3. Perovisquita. 4. Manganitas. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RAFAEL APARECIDO FERREIRA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 17 dias do mês de agosto do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação da Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. SILVANIA LANFREDI NOBRE do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. DIOGO PASCHOALINI VOLANTI do(a) Departamento de Química e Ciências Ambientais / Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - UNESP - São José do Rio Preto, Profa. Dra. MARCIA TSUYAMA ESCOTE do(a) Centro de Engenharia e Ciências Sociais Aplicadas / UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, TECNLOGISTA PLENO FABIO CORAL FONSECA do(a) Comissão Nacional de Energia Nuclear / INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGETICAS E NUCLEARES, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RAFAEL APARECIDO FERREIRA, intitulada **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MANGANITAS DE BISMUTO**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO

_____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO

Profa. Dra. SILVANIA LANFREDI NOBRE

Prof. Dr. DIOGO PASCHOALINI VOLANTI

Profa. Dra. MARCIA TSUYAMA ESCOTE

TECNLOGISTA PLENO FABIO CORAL FONSECA

Dedico este trabalho a toda minha **família**, em especial aos meus **pais**, Benedita e Severino (*in memoriam*), que sempre fizeram por mim o possível e o impossível.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pela dedicação e paciência, pelos conselhos, confiança e pela oportunidade de desenvolver esse trabalho de doutoramento. Obrigado, por proporcionar excelentes condições de trabalho, no que tange: materiais de consumo, estrutura física e equipamentos.

Ao meu orientador em um período sanduíche na França, Dr. Octavio Peña, na *Université de Rennes I*, pela hospitalidade e confiança, excelente recepção e orientação, por propiciar ótimas condições de trabalho, incentivar-me para participar de diversos eventos (congressos e cursos de formação) e por me acolher de forma calorosa em seu grupo de pesquisa.

Ao Dr. Ronan Lebullenger, pelo auxílio nas questões relacionadas à síntese dos materiais. Obrigado, por ter me conduzido a apresentar um excelente exame de “*mi-parcours*” no final do estágio na *Université de Rennes I*.

Aos amigos do POSMAT e companheiros de laboratório, Larisa Baldo, Maria Elenice dos Santos, Yendry Corrales, Bruna Costa, e Luciana Trino pelas discussões sempre produtivas, pelos momentos de silêncio, e pelos momentos de conversa. Sem a convivência pacífica entre nós, creio eu, esse trabalho não teria sido desenvolvido.

Aos professores, pesquisadores, técnicos e alunos do *Groupe de Chimie du Solide et Matériaux*, Maryline Guilloux-Viry, Valérie Bouquet, Isabeli Peron, Sophie Ollivier, Francis Gouttefangeas, Vincent Dorcet, Tatiana Martelli Mazzo, Leilane Macário, Luiz Fernando Gorup, Ramón Arrué e Christian Cruzat, pela ajuda na operação de equipamentos e pela discussão de alguns resultados quando estive em Rennes.

A todos os amigos e colegas do POSMAT/UNESP e do ISC/RENNES que sempre me apoiaram e incentivaram a desenvolver esse projeto, seria injusto citar nomes e por ventura esquecer-me de algum, sintam-se todos agradecidos.

A seção de Pós-Graduação da Faculdade de Ciências da UNESP, pela prontidão em fornecer os documentos, auxílios burocráticos e financeiros e por

permitir dentro da sua competência que o POSMAT avance como programa de Pós-Graduação.

A CAPES pela concessão da bolsa de doutorado no Brasil nos períodos de 08/2011 até 01/2012 e 02/2013 até 02/2014, e também da bolsa de doutorado no exterior que foi fundamental para o desenvolvimento do trabalho, no período de 02/2012 até 01/2013, e pelo apoio financeiro aos projetos do grupo.

E aos meus novos colegas de trabalho do Instituto Federal de Ciência e Tecnologia de São Paulo (IFSP-Campus Avaré) que me incentivaram a finalizar mais essa etapa da minha vida acadêmica.

POEMA EM LINHA RETA

Nunca conheci quem tivesse levado porrada.
Todos os meus conhecidos têm sido campeões em tudo.

E eu, tantas vezes reles, tantas vezes porco, tantas vezes vil,
Eu tantas vezes irresponsavelmente parasita,
Indesculpavelmente sujo,
Eu, que tantas vezes não tenho tido paciência para tomar banho,
Eu, que tantas vezes tenho sido ridículo, absurdo,
Que tenho enrolado os pés publicamente nos tapetes das etiquetas,
Que tenho sido grotesco, mesquinho, submisso e arrogante,
Que tenho sofrido enxovalhos e calado,
Que quando não tenho calado, tenho sido mais ridículo ainda;
Eu, que tenho sido cômico às criadas de hotel,
Eu, que tenho sentido o piscar de olhos dos moços de fretes,
Eu, que tenho feito vergonhas financeiras, pedido emprestado sem pagar,
Eu, que, quando a hora do soco surgiu, me tenho agachado
Para fora da possibilidade do soco;
Eu, que tenho sofrido a angústia das pequenas coisas ridículas,
Eu verifico que não tenho par nisto tudo neste mundo.

Toda a gente que eu conheço e que fala comigo
Nunca teve um ato ridículo, nunca sofreu enxovalho,
Nunca foi senão príncipe - todos eles príncipes - na vida...

Quem me dera ouvir de alguém à voz humana
Que confessasse não um pecado, mas uma infâmia;
Que contasse, não uma violência, mas uma cobardia!
Não, são todos o Ideal, se os oiço e me falam.
Quem há neste largo mundo que me confesse que uma vez foi vil?
Ó príncipes, meus irmãos,

Arre, estou farto de semideuses!
Onde é que há gente no mundo?

Então sou só eu que é vil e errôneo nesta terra?

Poderão as mulheres não os terem amado,
Podem ter sido traídos - mas ridículos nunca!
E eu, que tenho sido ridículo sem ter sido traído,
Como posso eu falar com os meus superiores sem titubear?
Eu, que venho sido vil, literalmente vil,
Vil no sentido mesquinho e infame da vileza.

Fernando Pessoa
(Álvaro de Campos)

Ferreira, R. A. **Síntese e caracterização de manganitas de bismuto**. 2016. 141 f. Tese (Doutor em Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 17 de agosto de 2016.

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo otimizar rotas de síntese de diferentes métodos de materiais cerâmicos monofásicos e estudar propriedades cristalográficas e magnéticas de manganitas destes materiais. Foram utilizados os métodos da reação no estado sólido, método da reação de combustão e o método hidrotérmico. Após otimização, foram sintetizadas pelo método da reação de combustão amostras com composição nominal $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, onde ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Er}$ e $x = 0,10$). Para obter as fases desejadas, os materiais sintetizados pelo método da combustão foram tratados termicamente a diferentes temperaturas de 600°C , 700°C e 800°C para amostras de composição BiMn_2O_5 , e a 900°C para as amostras com substituições de Eu e Er. Já, as amostras obtidas pelo método da reação no estado sólido foram tratadas a 700 , 750 e 800°C por 24 horas em cada temperatura. Para o estudo das fases cristalográficas formadas nos materiais foi utilizada a difração de raios X, seguida do refinamento estrutural pelo método de Rietveld. Os métodos de síntese, por combustão com ureia e de reação no estado sólido, permitiram obter amostras monofásicas para o material com composição nominal BiMn_2O_5 , que apresentaram estrutura perovisquita do tipo mulita e grupo espacial *Pbam*, a reação de combustão com ureia permitiu também obter amostras monofásicas para a composição nominal $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, na qual ($\text{M} = \text{Eu}$ e $x = 0,10$), onde foi observada a formação de um material

monofásico com a mesma estrutura e grupo espacial do BiMn_2O_5 (ICSD-026806), que sugere a substituição do sítio do Bi^{+3} por cátions Eu^{+3} , para as composições nominais onde $x = 0,1$. A microscopia eletrônica de varredura indicou que o material sintetizado pelo método de combustão por ureia apresentou uma boa distribuição de partículas da ordem de 300 nm, enquanto que o método da reação no estado sólido permitiu obter amostras da ordem de 1 μm . No estudo do comportamento magnético das amostras foram realizadas medidas magnéticas em função da temperatura em procedimento ZFC (medida de magnetização com resfriamento sem campo magnético aplicado) e FC (medida de magnetização com resfriamento com campo magnético aplicado) na faixa de temperaturas de 2 a 300 K, para campos magnéticos aplicados de 100 Oe, para as amostras obtidas pelo método do estado sólido, que apresentaram comportamento típico antiferromagnético nas duas curvas ($T_N \sim 40$ K). As medidas de magnetização em função da temperatura, obtidas pelo procedimento ZFC-FC, indicaram que as amostras com composição BiMn_2O_5 , obtidas pelos métodos da reação por combustão apresentam uma resposta típica antiferromagnética com $T_N \sim 40$ K nas curvas medidas em modo ZFC. Tal resposta se deve a ocupação dos cátions de Mn^{+3} nos sítios pirâmide tetragonal e Mn^{+4} nos sítios octaédricos da estrutura perovisquita do tipo mulita. Por fim, as amostras com composição nominal $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ apresentam um aumento na magnetização do material trazendo uma componente ferromagnética para o mesmo observada na sua curva FC com T_C em 44,3 K. Isto ocorre devido a o momento magnético não nulo dos íons Eu^{3+} , que ocupam os sítios octaedrais do bismuto.

Palavras Chave: Síntese Química, Perovisquita, Manganitas, Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld.

Ferreira, R. A. **Synthesis and characterization of bismuth manganites**. 2016. 141 f. Thesis (Ph. D. in Ciência e Tecnologia de Materiais) – UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, August 17th 2016.

ABSTRACT

The objective of this work is to optimize different methods of routes for synthesis of monophasic ceramic materials, and to study the crystallographic as well as its manganites magnetic properties. The reaction methods to be analyzed were the solid state reaction method, the combustion reaction method and the hydrothermic method. After optimization, the samples with nominal composition of $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Eu}, \text{Er}$ e $x = 0.10$) were synthesized using the combustion reaction method. With the aim of obtaining the desired phases, the synthesized materials using the combustion reaction method were then treated thermally at 600, 700 and 800°C for the samples presenting composition BiMn_2O_5 , and 900°C for the samples containing substitutions Eu and Er. The samples obtained by the solid state reaction method were treated at 700, 750 and 800°C for 24 hours for each temperature. The X-ray diffraction using the Rietveld method for structural refining was used to study the crystallographic phases formed in the studied materials. The synthesis methods for combustion with urea as well as solid state allowed to obtain monophasic samples for the materials with nominal composition of BiMn_2O_5 . They presented perovskite-like mullite-type structure with special group *Pbam*. The combustion reaction method with urea also allowed to obtain monophasic samples with nominal composition $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, ($\text{M} = \text{Eu}$ e $x = 0.10$), where it was possible to observe the formation of a monophasic material with the same structure and space group of BiMn_2O_5 .

(ICSD-026806). This result suggests the substitution of the Bi^{3+} site for Eu^{3+} cations for the nominal compositions with $x = 0.1$. The scanning electron microscopy indicated that the materials synthesized for combustion with urea presented a good particle distribution in the order of 300 nm, while the materials synthesized for solid state allowed to obtain samples in the order of 1 μm . The studies involving the magnetic behavior of the samples were performed through magnetic measurements as a function of temperature with ZFC (zero field cooled), as well as FC (field cooled). The measurements were performed in the range of temperatures from 2 to 300 K for the applied magnetic fields of 100 Oe when used samples obtained by the solid state reaction method. They presented typical antiferromagnetic behavior in the two curves ($T_N \sim 40$ K). The measurements of magnetization as a function of temperature obtained through the ZFC-FC procedures indicated that the samples with composition BiMn_2O_5 obtained by the combustion reaction method presented a typical antiferromagnetic response with $T_N \sim 40$ K in the curves measured in ZFC mode. Such a response is due to the occupation of Mn^{3+} cation in the tetragonal pyramid sites and Mn^{4+} in the octahedric sites for the perovskite structure mullite-type. Lastly, the samples with nominal composition $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ presented an increase in the material magnetization bringing a ferromagnetic component to the same observed in its FC curve with $T_C \sim 44,3$ K. The last happens due to a not null magnetic moment of the Eu^{3+} ions that occupy the octahedric sites of bismuth.

Keywords: Chemical Synthesis, Perovskite, Manganite, Rietveld Refinement.

Abreviações e Símbolos

φ	coeficiente estequiométrico elementar
Θ	temperatura de Curie-Weiss paramagnética
ε_W	parâmetro independente da temperatura que mede a intensidade do campo de Weiss
η	parâmetro de forma de perfil
ϕ_{rsi}	correção de rugosidade superficial
μ_0	permeabilidade magnética no vácuo
T_C	temperatura de Curie
T_N	temperatura de Néel
$\vec{B}_{eff}$	indução magnética efetiva
B_j	deslocamento atômico
F_h	fator de estrutura
G_{hi}	função de perfil
$\vec{H}$	campo magnético externo
$\vec{H}_{eff}$	campo magnético efetivo
$\vec{H}_w$	campo de weiss
J_h	multiplicidade de reflexão
$\vec{M}$	magnetização
M_A	magnetização da subrede A
M_B	magnetização da subrede B
P_h	fator de correção para a orientação preferencial
W_i	fator de peso para os pontos medidos
a_{hi}	função de assimetria
f_j	fator de espalhamento atômico
f_{jo}	fator de espalhamento para o átomo em repouso
k_B	constante de Boltzmann;
x_{jr}	coordenada fracionária do átomo
y_{bi}	intensidade da radiação de fundo
y_{ci}	intensidade calculada
y_i	intensidade observada

y_{jr}	coordenada fracionária do átomo
z_{jr}	coordenada fracionária do átomo
μ_0	permeabilidade magnética no vácuo
μ_B	magnéton de Bohr
χ_w	susceptibilidade de Curie-Weiss
Δp_j	variação dos parâmetros
μ	momento magnético atômico;
C	concentração de equilíbrio de vacâncias
CFC	cúbica de face centrada
χ^2	parâmetro de convergência do método de Rietveld
CIF	<i>crystallographic information file</i>
d	distância entre os planos interatômicos de uma estrutura cristalina
d	distância interplanar
DOS	Sistema Operacional em Disco
DRX	difratometria de raios X
E	campo elétrico
FC	<i>field cooling</i>
FWHM	Largura do pico a meia altura
G(X)	função Gaussiana
GSAS	<i>General Structure Analysis System</i>
H	campo magnético externo
h	primeiro índice de Miller
ICSD	International Center of Standard Data
k	segundo índice de Miller
l	terceiro índice de Miller
L(X)	função Lorentziana
MPPM	método dos precursores poliméricos modificados
MR	método de Rietveld
MRC	método da reação de combustão
MRES	método da reação no estado sólido
MRHT	método da reação hidrotérmico
MSG	método sol-gel

N	número de pontos utilizados no refinamento Rietveld
Oe	Oersted, unidade de medida de campo magnético
P	ferroeleticidade
P	número de parâmetros refinados
PDF	<i>Pattern Diffraction File</i> (Padrão de Difração de raios X)
pH	potencial hidrogeniônico
PPMS	Sistema de medidas de propriedades físicas
PRM	arquivo com dados instrumentais do difratômetro
Q	energia molar de ativação das vacâncias
R_{bragg}	Parâmetro de convergência do Método de Rietveld
RES	Reação em Estado Sólido
RES	reação no estado sólido
R_{wp}	Parâmetro de convergência do Método de Rietveld
T	Temperatura Absoluta
TCHZ	função de pseudo-Voigt
T_F	temperatura de Curie Ferrimagnética
ZFC	<i>zero field cooling</i>
ϵ	ferroelasticidade
θ	temperatura de Currie-Weiss
σ	tensão mecânica
C	constante de Curie.
Lp_h	fator de Lorentz e de polarização
T	temperatura absoluta medida em Kelvin;
n	número de spins por unidade de volume medida do material;
κ	constante de Boltzmann
λ	comprimento de onda dos raios X
σ_p	desvio padrão dos parâmetros
χ	susceptibilidade magnética

Sumário

1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	26
2.1 - Materiais Multiferróicos.....	26
2.2 - Motivações do Trabalho	32
3. INTRODUÇÃO TEÓRICA	33
3.1 - Síntese dos Materiais	33
3.1.1 - Método da Reação no Estado Sólido (MRES).....	33
3.1.2 - Método da Reação de Combustão (MRC).....	40
3.1.3 - Método da Reação Hidrotérmico (MRHT).	46
4. MATERIAIS E MÉTODOS.	50
4.1 - Síntese dos Materiais	50
4.1.1 - Síntese dos materiais pelo método de combustão com ureia (MRC).50	
4.1.2 - Síntese dos materiais por reação em estado sólido (MRES).	52
4.1.3 - Síntese dos materiais pelo método hidrotérmico convencional (MRHT).	53
4.2 - Difractometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld.....	54
4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDS).	55
4.4 - Caracterização Magnética	56
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	57
5.1 - Síntese e caracterização dos materiais.	58
5.1.1 - Caracterização estrutural do BiMn_2O_5 sintetizado pelo método de reação de combustão.	58
5.1.2 - Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ e $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtidos pelo método de reação de combustão.	68
5.1.3 - Síntese e Caracterização dos Materiais obtidos via reação no estado sólido.	80
5.1.4 - Síntese e Caracterização dos Materiais obtidos via reação por hidrotérmico.	86
5.2 - Caracterização Magnética dos Materiais.....	88

5.2.1 - Materiais sintetizados pelo método da reação por combustão (MRC).	88
5.2.1.1 - Caracterização magnética do BiMn_2O_5 sintetizada pelo MRC.....	88
5.2.1.2 – Caracterização magnética do $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizado pelo MRC.	90
5.2.1.3 - Caracterização magnética da amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizada pelo MRC.....	96
5.2.2 – Síntese pelo método da reação no estado sólido (MRES).	99
5.2.2.1 – Caracterização Magnética da amostra BiMn_2O_5 obtida pelo método da reação no estado sólido (MRES).	99
6. CONCLUSÕES	103
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	104
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	109
Anexo A - Tabelas das distancias interatômicas e ângulos das ligações obtidas no Refinamento Estrutural pelo método de Rietveld.....	112
APÊNDICES.....	125
1. Difração de raios X	125
2. Difração de raios X e o refinamento estrutural pelo método de Rietveld.	129
3. Propriedades Magnéticas	136

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais cerâmicos eletrônicos, destacam-se os materiais óxidos com estrutura do tipo perovisquita. Estes materiais apresentam uma ampla variedade de propriedades físicas, tais como ferroeletricidade, piezoeletricidade, ferromagnetismo, antiferromagnetismo, ferrimagnetismo, supercondutividade, magnetorresistência colossal, dentre outros (RAO, 1989; HILL, 2000; KHOMSKII, 2004).

Os materiais magnéticos (ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos) são aqueles que apresentam o ordenamento dos seus momentos magnéticos (magnetização) de forma espontânea, ou quando este ordenamento aparece em resposta a um campo magnético externo, abaixo de uma dada temperatura. A utilização desses materiais se estende desde a aplicação em motores e transformadores elétricos, até a utilização em dispositivos armazenadores de dados (GUEST e PREVOST, 2006).

Por outro lado, os materiais elétricos (ferroelétricos e piezelétricos) são aqueles que apresentam ordenamento dos momentos de dipolo através da polarização espontânea ou quando um campo elétrico é aplicado. A aplicação dos materiais elétricos é bem variada e em diferentes dispositivos, tais como acopladores, condensadores e memórias de dados (GUEST e PREVOST, 2006).

A necessidade do desenvolvimento de materiais que integrem essas duas propriedades físicas e que podem ser aplicados como dispositivos eletro-eletrônicos de alto desempenho tem promovido o interesse pela pesquisa de novos materiais (GUEST e PREVOST, 2006). Nestes materiais, o interesse se dá pelo fato de que o controle das suas propriedades magnéticas pode ser feito quando um campo elétrico é aplicado ou, de forma equivalente, o controle das propriedades elétricas pode ser feito a partir da aplicação de um campo magnético, aumentando assim a possibilidade de serem empregados em dispositivos de grande interesse tecnológico e alavancando o interesse do estudo das suas propriedades e dos fenômenos que eles apresentam (HILL, 2000; KHOMSKII, 2009; SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010).

Os materiais óxidos que apresentam duas ou mais respostas físicas espontâneas e, também, quando um campo magnético ou campo elétrico ou uma tensão mecânica são aplicados, são chamados de multiferróicos (HILL, 2000; KHOMSKII, 2004).

Depois do ano 2000, observa-se um maior interesse no estudo dos materiais multiferróicos, devido ao grande número de publicações encontradas na literatura, principalmente as que descrevem e relatam as caracterizações estruturais, magnética e elétrica desses compostos (CHEN, YUAN, *et al.*, 2007; SUN, CHENG, *et al.*, 2006; KANN, AULETTA, *et al.*, 2012).

Dentre as perovisquitas que apresentam propriedades multiferróicas, destacam-se as de composição RMn_2O_5 (R = terra-rara, ou Bi). Estes compostos do tipo perovisquita exibem características magnéticas e elétricas importantes, não totalmente elucidadas (SHUKLA, MOLLLAH, *et al.*, 2008; SUN, CHENG, *et al.*, 2006; KUMAR e VENKATESWARAN, 2011). Por essa razão, esses materiais possuem alto potencial de utilização em dispositivos eletrônicos, com aplicação no campo da spintrônica, sensores magnéticos de campo baixo e outros dispositivos multifuncionais (KUMAR e VENKATESWARAN, 2011).

Para a aplicação em dispositivos é importante o entendimento dos mecanismos físicos fundamentais, bem como, o controle preciso da sua microestrutura. Esses dois fatores podem ser obtidos através da escolha de um método adequado de síntese, com o objetivo de se obter materiais cerâmicos monofásicos que apresentam resposta multiferróica (SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010).

O controle das condições de preparação e processamento dos materiais influencia a formação de defeitos e tensões, dentre outros parâmetros, que provocam alterações significativas em suas propriedades eletrônicas e magnéticas e, conseqüentemente, nas suas aplicações (RAVEAU, 2005). Levando em consideração que as propriedades extrínsecas, ou seja, aquelas propriedades resultantes das condições de preparação, são de suma importância nas propriedades físicas do material. Observa-se na literatura que diferentes rotas de síntese têm sido utilizadas para a obtenção das fases perovisquitas com estrutura RMn_2O_5 , desde as tradicionais rotas por reação em

estado sólido (SHUKLA, MOLLLAH, *et al.*, 2008; KUMAR e VENKATESWARAN, 2011; SUN, CHENG, *et al.*, 2006), bem como as rotas via síntese química, como a síntese hidrotérmica e a queima do gel formado a partir do citrato metálico (CHEN, YUAN, *et al.*, 2007; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002).

De maneira geral, os materiais obtidos por meio da reação no estado sólido apresentam baixa uniformidade microestrutural e grãos cerâmicos relativamente grandes. Em contrapartida, os métodos de síntese por rotas úmidas apresentam vantagens, uma vez que essas metodologias permitem o controle das etapas do processo de síntese, além da necessidade de tratamentos térmicos a temperaturas mais baixas, comparadas com as rotas físicas. Desse modo, métodos baseados em rotas por via úmida são utilizados na obtenção de cerâmicas com excelentes propriedades físicas (CUSHING, KOLENICHENKO e O'CONNOR, 2004).

A caracterização da microestrutura dos materiais obtidos pode ser realizada de forma qualitativa utilizando técnicas de microscopia. Estas são utilizadas de forma a interagir com a superfície destes materiais de maneira não destrutiva. Neste caso, destacam-se, por exemplo, as técnicas de microscopia de força atômica (AFM), que possibilita uma descrição topológica tridimensional de como o material está distribuído, e de microscopia eletrônica de varredura (MEV), que possibilita a obtenção de imagens na forma de micrografias de alta resolução da superfície destes materiais.

A caracterização estrutural do material desenvolvido é importante para o reconhecimento visual de sua microestrutura superficial. Entretanto, devido a limitação qualitativa no uso destas técnicas de microscopias, se faz necessária também a utilização de outras técnicas quantitativas que possam permitir uma descrição mais detalhada sobre a composição química e estrutural dos materiais desenvolvidos.

Uma ferramenta poderosa utilizada na elucidação das propriedades estruturais e cristalográficas é a técnica da difração de raios X (DRX) associada ao método de refinamento Rietveld (RIETVELD, 1969). Esta associação de técnica e método é bastante poderosa, pois permite a obtenção de diversas informações estruturais e físicas das amostras estudadas. É possível, por

exemplo, determinar os parâmetros de rede da cela unitária, as posições dos átomos, as distâncias e os ângulos interatômicos, além do tamanho de cristalito e a microdeformação (Rietveld, 1969).

Do ponto de vista das propriedades físicas, sobretudo em relação às propriedades magnéticas, a resposta magnética correspondente é relacionada com as interações envolvidas nas diferentes subredes do manganês ($\text{Mn}^{+4}\text{-O-R}^{+3}\text{-O-Mn}^{+4}$) e ($\text{Mn}^{+4}\text{-O-Mn}^{+3}\text{-O-Mn}^{+4}$), presentes nos compostos RMn_2O_5 (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002).

As diferentes interações responsáveis pelo comportamento magnético microscópico da matéria não dependem somente da disposição espacial dos arranjos magnéticos, essas propriedades também dependem da agitação dos mesmos, ou seja, da temperatura. Fenômenos importantes como ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo, podem ser associados às subredes, em especial às formadas pelo Mn^{+4} e a terra-rara, e às subredes formadas exclusivamente pelos cátions III e IV do manganês.

O processo de substituição de átomos de bismuto por terra-raras nos compostos ($\text{BiMn}_2\text{O}_5\text{-RMn}_2\text{O}_5$) permite, por exemplo, modificar a maneira com que a estrutura magnética e a estrutura cristalográfica se relacionam, modificando as propriedades magnéticas dos compostos, pois a estrutura magnética do BiMn_2O_5 é comensurável, ou seja, a estrutura magnética (vetor magnetização) acompanha a estrutura cristalográfica segundo o eixo cristalográfico *ab* sem sofrer distorção; enquanto que a estrutura magnética dos demais compostos da família RMn_2O_5 é incomensurável, portanto o vetor magnetização não acompanha o eixo cristalográfico *ab* (GOLOVENCHITS, SANIN e BABINSKII, 1997).

Com bases nos fatos citados nos parágrafos anteriores, foi executado um projeto de doutoramento intitulado: Síntese e Caracterização de Manganitas de Bismuto.

O trabalho teve por objetivo estudar os métodos de obtenção de cerâmicas monofásicas por via úmida em temperaturas intermediárias (800°C), e o efeito da substituição parcial do bismuto por európio e érbio nas propriedades cristalográficas e magnéticas desses compostos.

O trabalho foi desenvolvido sob a orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho no Laboratório de Materiais Eletrônicos da Faculdade de Ciências da UNESP, e também sob a orientação do Dr. Octavio Peña no *Groupe de Chimie du Solide et Matériaux de l'Institut des Sciences Chimiques de Rennes de l'Université de Rennes I*. Todo esse trabalho é referente ao processo CAPES-COFECUB de número 8965/11-0.

Neste trabalho foram sintetizadas amostras com composição nominal $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, onde (M= Eu, Er e $x = 0 ; 0,1$) e que possuem estrutura do tipo perovisquita.

Os métodos empregados na síntese dos materiais foram os da síntese por combustão com ureia, hidrotérmico e a reação em estado sólido. A caracterização estrutural foi feita por difratometria de raios X, associado com refinamento estrutural pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e análise por energia dispersiva de raios X. A caracterização magnética das amostras com medidas de magnetização por campo magnético aplicado e magnetização por temperatura foram feitas em um magnetômetro com sensor *SQUID*. Sendo assim, diante dos procedimentos experimentais adotados e dos resultados obtidos, foi desenvolvida esta tese de doutoramento, que, além dessa introdução geral, apresenta outras cinco partes organizadas da seguinte maneira:

Uma revisão bibliográfica dos principais sistemas, objeto de estudo desta tese, está descrita logo após a introdução geral.

A introdução teórica sobre os processos de síntese empregados no preparo de amostras com estrutura do tipo perovisquita e do processamento nas etapas de preparação dos materiais é elencada após a revisão bibliográfica. Seguido dos procedimentos experimentais adotados nos processos de síntese das diferentes amostras, a caracterização por difração de raios X e de refinamento estrutural pelo método de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura e as medidas magnéticas.

Os resultados obtidos e as discussões dos mesmos, no qual, são abordados:

(I) síntese dos materiais;

- (II) caracterização estrutural por MEV/EDX, DRX e refinamento pelo método de Rietveld e,
- (III) caracterização magnética.

No final, estão as conclusões obtidas a partir das discussões dos resultados experimentais deste trabalho.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Materiais Multiferróicos

A eletricidade e o magnetismo foram considerados dois fenômenos distintos até que os mesmos foram combinados, conforme os trabalhos publicados por Maxwell no século XIX. Atualmente, esses dois fenômenos ainda são estudados de maneira separada, pois a carga elétrica dos elétrons e íons é considerada a responsável pela eletricidade e os spins dos elétrons de alguns átomos em específico são os responsáveis pelas propriedades magnéticas (FIEBG, 2005).

Entretanto, existem muitos casos em que o estudo de forma separada de cada uma dessas propriedades em um mesmo material se torna indissociável. O acoplamento entre as propriedades elétricas e magnéticas então começou a ser investigado no final do século XIX e início do século XX, quando foram considerados que, para determinado meio material, havia uma relação linear entre a magnetização e um campo elétrico aplicado, e entre a polarização e campo magnético aplicado (FIEBG, 2005).

A relação linear entre a polarização e o campo magnético, e a magnetização e o campo elétrico, foi amplamente estudada no início do século XX até 1960, ano em que Astrov e colaboradores fizeram um relato da primeira observação experimental do fenômeno em um óxido de cromo antiferromagnético, no qual a combinação dos fenômenos foi chamada de magneto-elétrica linear (ASTROV, 1960).

No final do século XX e início do século XXI, foi introduzido um novo conceito aos materiais magneto-elétricos. Esse novo conceito consistia no fato de que podem ser observadas a magnetização espontânea e a polarização elétrica, sem que sejam aplicados campos externos, ampliando assim a maneira

com que os materiais que podem acoplar duas ou até mais propriedades físicas; esse novo conceito recebeu o nome de “multiferroísmo”. (SCHMID, 1994).

As propriedades físicas dos materiais óxidos têm sido amplamente estudadas, devido ao interesse nas suas potenciais aplicações tecnológicas. Atualmente, têm-se trabalhado para obter novos compostos que permitem a combinação de duas ou mais propriedades ferróicas primárias em um mesmo composto, tais como a (anti)ferroeletricidade, o (anti)ferromagnetismo e a ferroelasticidade. Esses novos compostos pertencem à classe dos materiais chamados de multiferróicos. (SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010).

Na Figura 2.1 é possível observar inter-relações entre as propriedades ferróicas primárias (anti)ferroeletricidade (P), (anti)ferromagnetismo (M) e ferroelasticidade (ϵ); e como as mesmas podem ser interligadas.

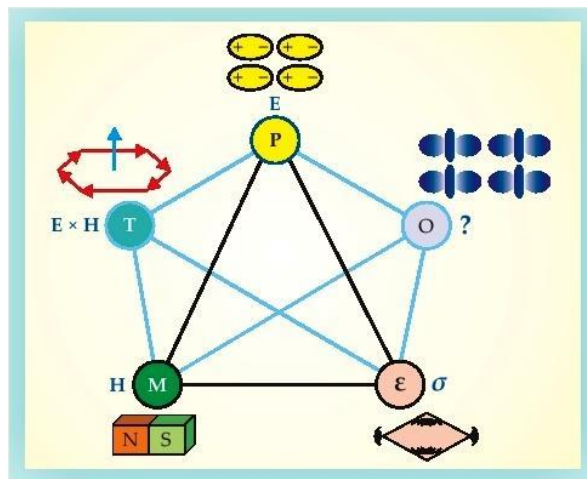


Figura 2.1 – Diagrama de interações de possíveis materiais multiferróicos (SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010)

A magnetização espontânea, por exemplo, pode ser reorientada através da aplicação de um campo elétrico externo (E). Já a polarização espontânea pode ser reorientada através da aplicação de um campo magnético externo (H), ou a aplicação de um dos campos acima citados pode promover uma deformação espontânea.

Nesses materiais também é possível observar polarização e/ou magnetização através da aplicação de uma tensão mecânica (σ) (HILL, 2000;

KHOMSKII, 2009; KHOMSKII, 2004; SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010).

Do ponto de vista científico não é trivial como a combinação e o controle das propriedades magnéticas e elétricas podem ser feitos nessa classe de materiais, pois as respostas magnéticas e elétricas são medidas e analisadas de maneiras distintas e dependem da simetria da fase cristalográfica e da composição dos elementos presentes no material (SPALDIN, CHEONG e RAMAMOORTHY, 2010).

Segundo Khomskii, se fizermos uma busca na literatura encontraremos centenas de composições com estrutura do tipo perovisquita, que possuem apenas uma propriedade ferróica e que não possuem propriedades multiferróicas (KHOMSKII, 2009).

Para que um material óxido policristalino com estrutura do tipo perovisquita apresente propriedades multiferróicas, este deve exibir um conjunto característico de propriedades, tais como:

- Estrutura cristalina não centrossimétrica, como a ortorrômbica, tetragonal e monoclínica;
- Contenha na sua composição um metal de transição com orbitais d semipreenchidos como Ni, Fe, Co, Mn e Cr que permitam com que o material exiba propriedades magnéticas;
- Apresente variações na posição de cátions do tipo $(\text{Bi}^{3+}) 6s^2$ ou $(\text{Sb}^{3+}) 5s^2$ que formam uma forte ligação covalente com os oxigênios da estrutura para que se observe eletricidade (KHOMSKII, 2009).

Um exemplo de material que apresenta propriedades multiferróicas é a perovisquita BiMnO_3 . Nestas perovisquita, os cátions metálicos ocupam os sítios cristalográficos octaédricos com número de coordenação seis e, portanto, são vizinhos próximos de seis íons óxidos.

Na Figura 2.2 é possível observar um esquema que ilustra o comportamento dos cátions metálicos em seus sítios, sendo estes responsáveis pelo aparecimento e pela combinação das propriedades ferróicas no multiferróico.

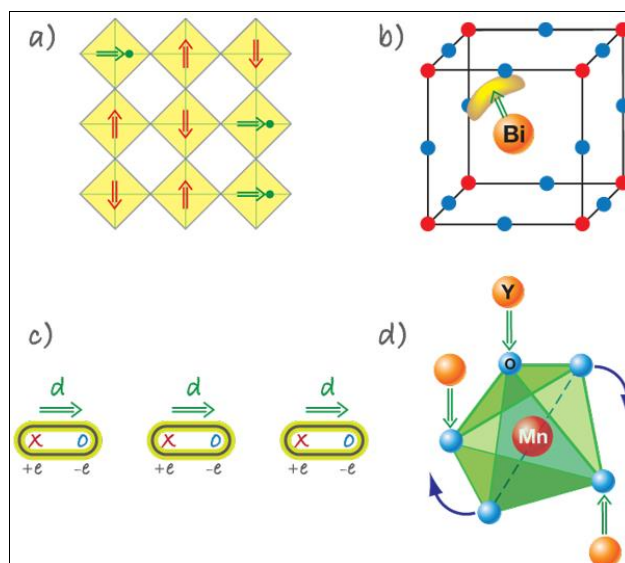


Figura 2.2 - Diferentes arranjos microscópicos observados em materiais multiferróicos (KHOMSKII, 2009).

Na parte (a) da Figura pode-se observar setas vermelhas e verdes que representam os cátions de Mn e Bi respectivamente. As setas verdes indicam que o Bi sofre a polarização elétrica e as setas vermelhas que o Mn sofre ordenamento magnético, e evidencia que essas duas propriedades ferróicas primárias podem ser observadas em uma mesma estrutura.

Na parte (b) da Figura 2.2 pode se notar que nesses materiais, o Bi^{+3} sofre polarização e essa polarização deve-se ao par de elétrons emparelhados no nível $6s^2$. Uma polarização elétrica é observada em cada um dos sítios e quando todos esses sítios sofrem o mesmo ordenamento, fazendo com que o material apresente ferroeletricidade, como demonstra a parte (c).

A polarização do íon Bi^{+3} acarreta uma distorção das distâncias entre os oxigênios que coordenam o manganês vizinho. Essa modificação nas distâncias leva ao ordenamento dos spins desses cátions de metais de transição que possuem momento magnético não nulo.

Os materiais multiferróicos, segundo Khomskii, são divididos em duas classes: os multiferróicos do tipo I e os multiferróicos do tipo II (KHOMSKII, 2009).

Os materiais multiferróicos do tipo I são excelentes ferroelétricos; suas temperaturas críticas de transição elétrica e magnética são elevadas. Para a

perovisquita com composição BiFeO_3 , por exemplo, a temperatura de transição ferroelétrica (T_{FE}) é da ordem de 1100K, enquanto que a sua transição magnética ocorre a $T_{\text{N}} = 643 \text{ K}$.

Dentre os multiferróicos do tipo I existem diferentes subclasses que estão relacionadas à origem do seu comportamento ferroelétrico.

Nas perovisquitas em que existem cátions do tipo ns^2 , com pares eletrônicos livres e que não participam da formação de nenhuma ligação química, ocorre alta polarização elétrica devido ao ordenamento desses pares eletrônicos. Exemplos de multiferróicos que apresentam essa propriedade são a BiFeO_3 , BiMnO_3 , PbVO_3 .

A polarização de cargas é outro mecanismo que gera uma resposta ferroelétrica em perovisquitas. Esse fenômeno ocorre quando existe a presença de cátions metálicos de valência variável e também é observada a substituição parcial de um dos cátions por outro de valência diferente. Um exemplo é a perovisquita $\text{Pr}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{MnO}_3$.

Um terceiro e último caso dos materiais multiferróicos do tipo I é aquele no qual, materiais como o YMnO_3 que possuem os átomos de manganês presentes nos sítios com geometria bipirâmide trigonal, a presença destes átomos consegue distorcer os íons óxidos da coordenação, fazendo com que eles se aproximem dos cátions do elemento Y, deslocalizando-os e promovendo, então, a polarização.

Os materiais multiferróicos do tipo II são aqueles que apresentam excelentes propriedades magnéticas e são subdivididos em duas subclasses considerando a origem das suas respostas magnéticas.

Segundo Khomskii, o mecanismo que leva a observação da ferroeletricidade nesses compostos advém dos arranjos magnéticos colineares ou de um tipo particular de arranjo, no qual os spins se orientam em uma direção com diferentes magnitudes (KHOMSKII, 2009).

Na parte (a) da Figura 2.3 é possível observar que os *spins* estão sob a mesma direção de Q, um vetor que descreve a rotação dos *spins* em um esquema de espiral, e que suas magnitudes variam de acordo com a rotação. Como essa estrutura é centrossimétrica não é observada resposta ferroelétrica.

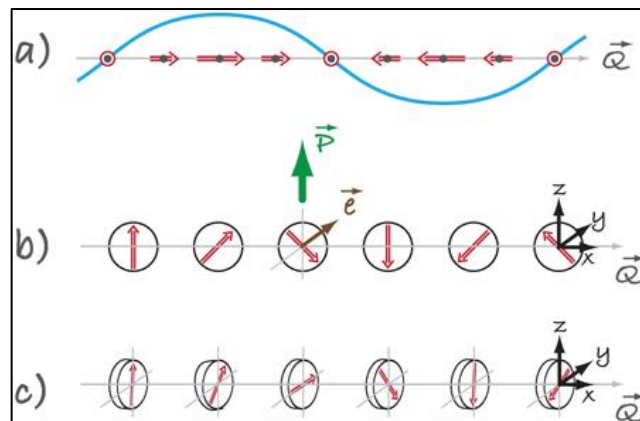


Figura 2.3 – Diferentes arranjos microscópicos dos spins para multiferróicos do tipo II (KHOMSKII, 2009).

Para que seja possível observar ferroeletricidade nesses compostos, os *spins* devem rotacionar ao longo de um eixo no plano (x-z), paralelo ao vetor Q , conforme mostra a parte (b) da Figura 2.3. Essa rotação leva à observação de uma polarização nesses sistemas devido à rotação dos spins na forma de uma espiral. Na parte (c) da mesma figura, não é observada a polarização, pois a rotação dos spins não ocorre através de uma “espiral” (KHOMSKII, 2009).

Materiais que apresentam esse comportamento são os compostos do tipo $TbMnO_3$ e $TbMn_2O_5$, que são antiferromagnetos com T_N abaixo de 40K.

O segundo grupo de ferroelétricos magneticamente ordenados são aqueles em que a ferroeletricidade e as estruturas magnéticas são colineares. Esse comportamento é observado quando os momentos magnéticos são alinhados ao longo de um determinado eixo, sem a necessidade do acoplamento da interação spin-órbita. A polarização pode aparecer nestes materiais como consequência do acoplamento magnético em função da posição atômica.

Um material interessante, é o de composição $BiMn_2O_5$, este composto apresenta todas as características de um material multiferróico, é um antiferromagneto, e também utilizado como supercapacitor eletroquímico (YANGSHUAI LIU, 2015)

2.2 - Motivações do Trabalho

Neste trabalho, uma família de óxidos cerâmicos com estrutura perovisquita foi estudada com o objetivo de correlacionar as propriedades cristalográficas e magnéticas. O presente projeto teve por objetivo sintetizar as manganitas multiferróicas do tipo II com estrutura do tipo perovisquita de composição nominal $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$, onde ($x = 0,1$ e $\text{M} = \text{Eu}, \text{Er}$), utilizando a reação de combustão com ureia, a reação no estado sólido e a reação pelo hidrotérmico.

O estudo das composições foi feito mediante técnicas de caracterização (Difração de Raios X e Microscopia Eletrônica de Varredura) e seguidas de refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, e também por medidas de magnetização a partir de um magnetômetro SQUID.

Diante desse fato, este projeto de doutorado visou aperfeiçoar e estudar métodos de síntese utilizados na obtenção destes materiais com o intuito de se obter amostras com menores tamanhos de partículas e, conseqüentemente menor tempo de tratamento térmico, quando comparado aos métodos convencionais, e também melhorar as propriedades físicas, para tal, substituir Bi^{+3} por Eu^{3+} e Er^3 .

3. INTRODUÇÃO TEÓRICA

3.1 - Síntese dos Materiais

3.1.1 - Método da Reação no Estado Sólido (MRES).

Nas reações químicas por via úmida (sol-gel, combustão, hidrotérmico), a reação de obtenção dos óxidos cerâmicos ocorre quando os solutos são solubilizados em determinados solventes e são fornecidas as condições adequadas de temperatura e/ou pressão para a formação da fase (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004).

A adição do solvente requer etapas adicionais na síntese para a sua remoção, seja por evaporação ou por calcinação. Do ponto de vista econômico, esse processo não se torna viável.

Por esse fato, o método mais empregado no preparo de óxidos cerâmicos é o método da reação no estado sólido (MRES), um processo de síntese, no qual os materiais podem ser obtidos sem a utilização de solventes no meio reacional.

Os materiais obtidos por esse método são produtos de uma reação, na qual a quebra de uma ou mais estruturas contínuas ocorrem por ação da temperatura, com a subsequente difusão de íons, promovendo a cristalização de uma nova estrutura (SHIVER, *et al.*, 2008).

Como o processo de difusão dos íons é lento em temperaturas baixas, na obtenção de materiais por esse método faz-se necessário o aquecimento e a manutenção de temperaturas elevadas por um longo período de tempo. A necessidade de altas temperaturas e a difusão lenta para esse processo de síntese é uma consequência do fato de que os íons dos cristais têm que vencer a atração coulombiana, gerada pela carga oposta dos íons da vizinhança durante a difusão (CALLISTER JR, 2006).

A difusão de átomos e íons nos sólidos é fortemente dependente da presença de defeitos. Os defeitos pontuais mais comuns são as vacâncias e os

interstícios. Os caminhos de menor energia para que ocorra um processo difusional são aqueles que envolvem a permuta entre sítios, a presença de interstícios e de vacâncias. Um exemplo esquemático de cada um desses fenômenos pode ser observado na Figura 3.1.

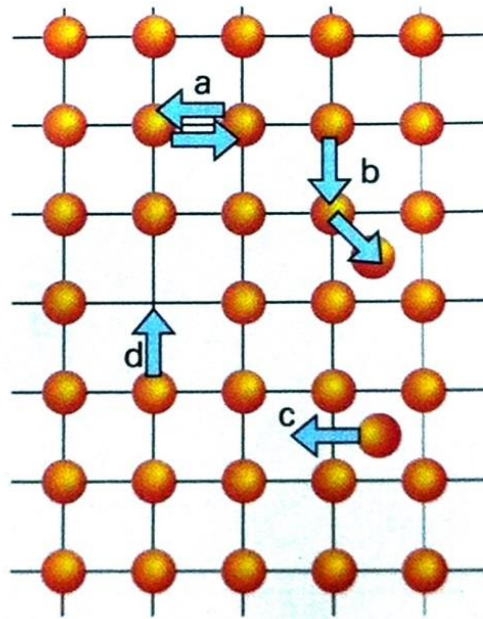


Figura 3.1. Alguns mecanismos de difusão para átomos e íons em um sólido: (a) troca; (b) intersticialidade; (c) intersticial (d) vacâncias (SHIVER, *et al.*, 2008).

As vacâncias são definidas como posições da rede que deveriam estar ocupadas por átomos, mas não estão. A presença de vacâncias altera a energia livre da rede, sendo a concentração de equilíbrio de vacâncias (C), dada pela equação 3.1.1. Essa equação expressa como a energia livre da rede pode ser minimizada pela concentração de vacâncias e a sua dependência com a temperatura.

$$C = C_0 e^{-Q/k.T} \quad [3.1.1]$$

Na equação 3.1.1, Q é a energia molar de ativação das vacâncias, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

As vacâncias podem se deslocar através da rede, caso haja energia suficiente entre os átomos. A mudança de posição das vacâncias é equivalente

à mudança de posição dos átomos, sendo esta a base do processo de difusão atômica em redes cristalinas (CALLISTER JR, 2006).

As regiões do material que dão origem as vacâncias são os contornos de grão e a difusão. Os contornos de grão são definidos como as interfaces entre grãos. Nestes locais, ocorre o desalinhamento das redes dos grãos adjacentes e existe uma maior concentração de defeitos e ligações desfeitas. A energia dos contornos de grão depende do nível de desalinhamento das redes dos grãos adjacentes (CALLISTER JR, 2006).

A difusão também ocorre pelos processos intersticiais e de intersticialidade, conforme arranjos (b) e (c) da Figura 3.1 acima.

Os interstícios são posições da rede cristalina que regularmente estão vazios, mas podem ser ocupados por átomos. A introdução de um átomo entre as posições regulares da rede produz o deslocamento dos átomos regulares para abrir espaço para o átomo intersticial. Isto resulta em tensões na rede, cuja intensidade depende do tamanho do átomo intersticial, sendo que os átomos intersticiais também podem se difundir mudando de posição intersticial (CALLISTER JR, 2006). Sendo assim, os defeitos são os responsáveis pelo controle e pela velocidade da migração dos íons pela rede e também por minimizar as barreiras impostas pela energia de ativação (SHIVER, *et al.*, 2008).

Na Figura 3.2 pode-se observar um diagrama de energia para os processos de substituição por vacâncias e intersticial, bem como a relação das energias de ativação impostas pela rede para a difusão pelos dois processos.

Pode-se observar na Figura 3.2 que a interação coulombiana entre os átomos e o seu raio atômico/iônico interferem de maneira direta na difusão e na barreira de energia imposta para que o processo de difusão ocorra, nota-se que a difusão intersticial requer menos energia que a difusão de um átomo da rede através de vacâncias (ASKELAND e PHULÉ, 2003).

Um óxido complexo, como uma perovisquita, por exemplo, pode ser obtida a partir da reação de precursores metálicos simples como nitratos, carbonatos e óxidos binários.

A síntese do óxido ternário BaTiO_3 com propriedades piezelétricas é um exemplo no preparo de amostras óxidas com estrutura do tipo perovisquita por

reação no estado sólido. Na reação de obtenção desse material são misturados estequiometricamente BaCO_3 e TiO_2 . Para tal, é empregado um moinho de bolas.

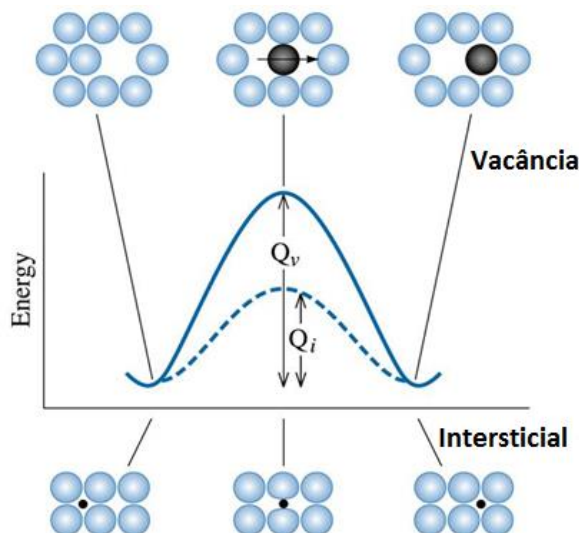


Figura 3.2 - Diagrama de energia para o processo de difusão intersticial (i) e por vacâncias (v) em um sólido (ASKELAND e PHULÉ, 2003).

Esse processo de moagem e mistura faz-se necessário para uma maior homogeneização e diminuição do tamanho partículas dos reagentes, criando uma maior interface, o que facilita o processo difusional dos íons durante a formação do óxido. O recipiente no qual o material é moído é fabricado de um material inerte como a sílica, a platina, a alumina, a ágata ou a zircônia.

O movimento dos íons e a reorganização das estruturas em um novo produto são verificados por técnicas como a difração de raios X e de nêutrons e também por modelagens computacionais. Brzozowski e Castro fizeram um estudo do mecanismo de reação de obtenção da perovisquita (BaTiO_3) pelo MRES utilizando a difração de raios X (DRX) (BRZOZOWSKI e CASTRO, 2000).

Nesta reação, a moagem dos reagentes foi feita em um cadinho de alumina durante duas horas utilizando uma rotação de 2700 rpm. Após a moagem, a mistura reacional foi submetida a tratamento térmico em diferentes temperaturas com aquecimento com taxa de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, os difratogramas coletados podem ser observados na Figura 3.3.

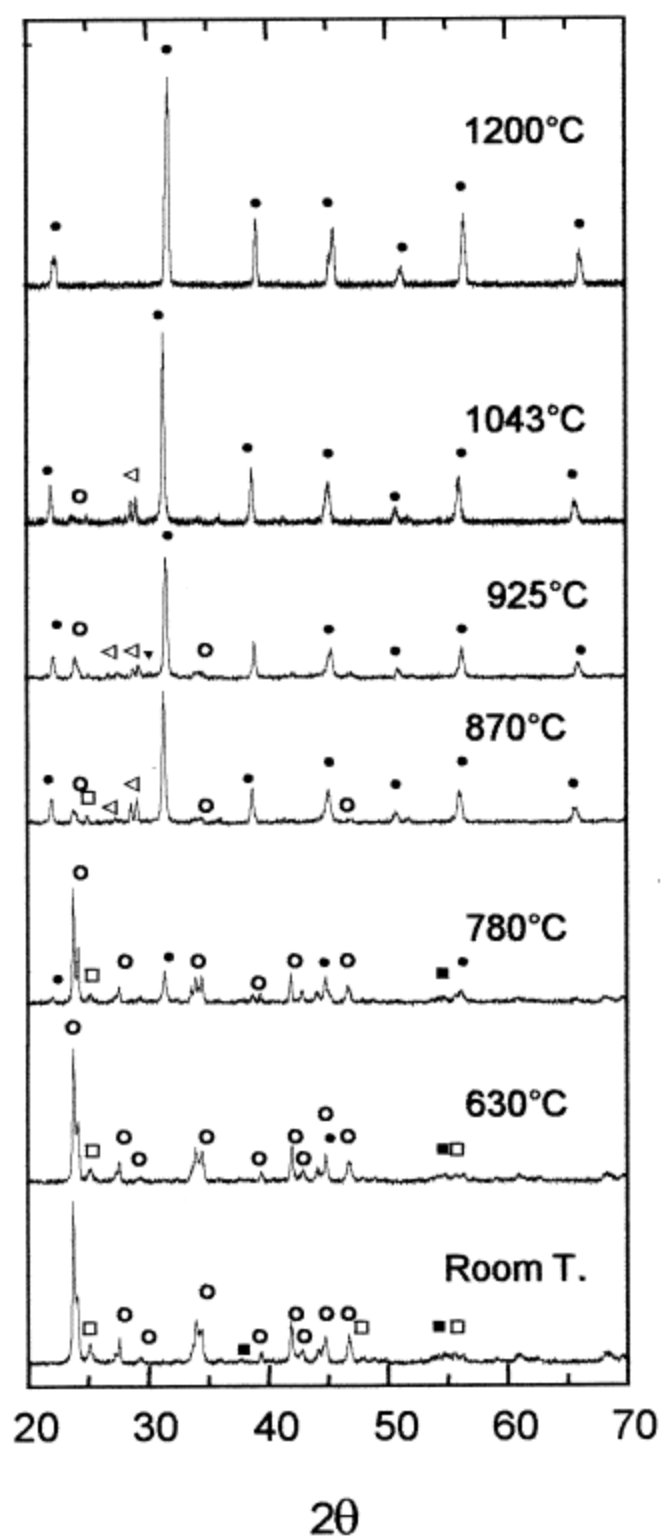


Figura 3.3 - Difrátogramas de raios X do Material BaTiO₃ obtido pelo MRES e tratado termicamente em diferentes temperaturas •BaTiO₃, ○BaCO₃, □TiO₂ rutila, ■TiO₂ anatase, ◁Ba₂TiO₄ (BRZOWSKI e CASTRO, 2000).

De acordo com os difratogramas apresentados na Figura 3.3, ocorre a formação do BaTiO₃ na fase inicial da reação entre o BaCO₃ e o TiO₂, sendo esta dependente da decomposição térmica do BaCO₃. Essa decomposição é favorecida pelo efeito catalítico do TiO₂. As reações desses processos estão representadas nas equações 3.1.2 e 3.1.3.

Numa segunda etapa, a formação do BaTiO₃ é controlada pela difusão do óxido de bário (II) na rede de titanato de bário, sendo que, nesta etapa, é formada fase secundária de Ba₂TiO₄, equação 3.1.4.

Os autores citam em seu trabalho, que uma maneira efetiva de controlar a existência de fases secundárias, consiste em partir de um sistema em que as reatividades das matérias-primas são semelhantes.

No trabalho desses autores, tal objetivo foi alcançado quando foram feitas modificações no processamento dos pós. A moagem dos pós após cada etapa de calcinação acarreta em um aumento da reatividade de BaCO₃. Esta reatividade evita que o carbonato de bário em decomposição, que fornece os íons bário, não se difunda de forma descontrolada, fornecendo como produto um material monofásico, como se observa nas equações 3.1.5, 3.1.6.



Além da remoagem periódica para produzir interfaces reacionais virgens, outros métodos podem ser utilizados para aumentar a velocidade do processo de obtenção dos materiais, como a submissão do sistema à alta pressão para

aumentar a área de contato entre os reagentes, em atmosferas controladas, para o controle do estado de oxidação de cátions polivalentes.

A síntese de materiais pelo MRES, que apresentam estrutura do tipo perovisquita em que os cátions ocupam dois sítios cristalográficos A e B distintos, tem sido largamente empregada (RODGERS, WILLIAMS e ATTFIELD, 2006).

Feng e colaboradores obtiveram um material com estrutura perovisquita dupla $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$ utilizando o MRES. Essas perovisquitas duplas são materiais que apresentam empacotamento atômico e densidade elevados. Para o preparo do material, os reagentes foram prensados e selados em uma cápsula de Pt e tratados termicamente em 1500°C sob uma pressão de 6 GPa (FENG, *et al.*, 2013). Esse controle de pressão se faz importante, já que o ósmio é extremamente tóxico e não pode ser liberado no ambiente. A alta pressão empregada também possibilitou aos cátions de Os incorporarem a rede em um intervalo de tempo de apenas uma hora, algo muito menor que o tempo geralmente utilizado no MRES em atmosferas de pressão não controlada.

Um processo reacional simples e sem o emprego de solventes faz com que o MRES seja o método mais empregado no preparo de cerâmicas óxidas.

3.1.2 - Método da Reação de Combustão (MRC).

Diferentes métodos de síntese química por via úmida têm sido empregados na preparação de materiais óxidos, dentre eles o método sol-gel (MSG) e o método dos precursores poliméricos modificados (MPPM). Esses dois métodos permitem a obtenção de amostras com homogeneidade excelente em escala atômica, utilizando baixas temperaturas de síntese e tratamento térmico (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004).

Esses métodos baseiam-se no princípio de que os cátions metálicos são homogeneamente distribuídos em uma solução, gel ou polímero. Em uma etapa subsequente, os materiais óxidos são obtidos após os polímeros gerados na síntese sofrerem decomposição com a temperatura.

Nos métodos MSG e MPPM, durante o tratamento térmico são gerados resíduos de carbono durante a queima dos polímeros, pois nesses processos se utiliza como agentes promotores de polimerização o acetato, o ácido cítrico e o ácido tartárico. O carbono em excesso no interior dos grãos limita a estabilidade dos pós-cerâmicos produzidos por esses métodos de síntese (MENDONÇA, *et al.*, 2011).

Um método alternativo aos dois métodos citados acima, que permite a obtenção de materiais óxidos por via úmida e sem excesso de carbono como resíduo, é o chamado de método da reação de combustão (MRC). Esse processo de síntese é definido como um método de obtenção de materiais que consiste em uma reação, na qual os reagentes sofrem oxirredução e formam como produto gases (CO_2 , H_2O , N_2) e um material óxido sólido de interesse.

Esse método caracteriza-se também por ser um método de síntese simples, pois não envolve múltiplas etapas, além de apresentar um custo relativamente baixo, principalmente quando a ureia é utilizada como combustível (MENDONÇA, *et al.*, 2011; SHEA, *et al.*, 1996).

No MRC, os reagentes adquirem energia maior que a energia de ativação e, conseqüentemente, uma reação exotérmica ocorre, tornando a síntese autossustentável. Com esse processo, é possível a obtenção de materiais cerâmicos em curto período de tempo (CIVERA, *et al.*, 2003). Portanto, o MRC

apresenta também a vantagem de ser baseado em reações químicas rápidas, quando são utilizados sais metálicos e um combustível orgânico adequado, se o comparar aos MSG e MPPM.

Essa alta velocidade de reação vem do fato de que a maior parte do calor necessário para a síntese é fornecida pela própria reação. A mistura dos reagentes apenas necessita de aquecimento até uma temperatura que é significativamente mais baixa do que a temperatura de formação da fase do material. Esse fator faz com que a energia necessária para a formação da fase seja menor que o gasto energético envolvido na produção da fase por outros métodos (CIVERA, *et al.*, 2003).

A Figura 3.4 mostra um diagrama de energia em função do curso da reação. Nesse diagrama observa-se qualitativamente que o processo é exotérmico, sendo que a temperatura no qual o sistema é submetido fornece energia necessária para que os reagentes rompam a barreira de energia de ativação.

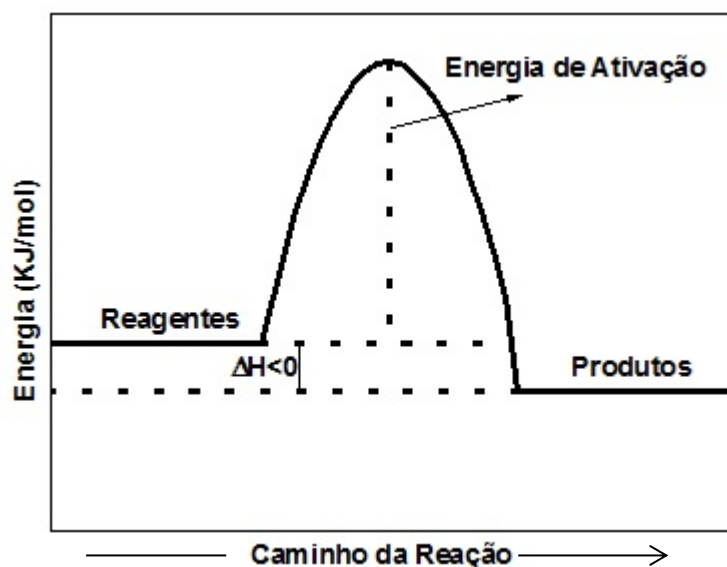


Figura 3.4 - Diagrama de energia para uma reação exotérmica.

A teoria da síntese de materiais óxidos por reação de combustão foi desenvolvida com base na química dos propelentes. De acordo com a termodinâmica, CO_2 , H_2O e N_2 são os produtos mais estáveis da queima de

propelentes, se comparados aos diferentes óxidos de nitrogênio (N_xO_y) e ao monóxido de carbono (CO).

Por simples calcinação, os nitratos metálicos podem ser decompostos em óxidos metálicos, quando aquecidos a valores acima da temperatura de transformação de fase. Uma fonte externa de calor constante é necessária, neste caso, para manter o sistema em alta temperatura.

Os reagentes empregados no processo de síntese de óxidos pelo MRC são nitratos metálicos hidratados, pois são altamente solúveis em água, permitindo uma homogeneização adequada dos cátions e também por possuírem os grupos nitratos que atuam como agentes oxidantes. Como combustível é utilizada a ureia, pois é viável financeiramente e é comercialmente acessível (FUMO, MORELLI e SEGADÃES, 1996) (CIVERA, *et al.*, 2003).

Essas reações de oxirredução ocorrem quando os propelentes (ureia, glicina) e os precursores metálicos são adicionados a uma solução e são submetidos a uma dada temperatura. Nessa temperatura se forma um sólido com energia de rede extremamente alta, o que resulta em um material com propriedades físicas excelentes (FUMO, MORELLI e SEGADÃES, 1996).

Na Figura 3.5 pode-se observar o processo de síntese pelo MRC para a produção de alumina (Al_2O_3) pelo método de combustão com ureia, apresentado por Civera e colaboradores (CIVERA, *et al.*, 2003). Esta Figura ilustra que o processo de produção dos óxidos metálicos, por síntese de combustão, é um processo rápido, o tempo de obtenção dos pós-cerâmicos é extremamente baixo e da ordem de poucos minutos.

Para a produção do referido óxido, uma solução aquosa contendo nitrato de alumínio e a quantidade adequada de ureia é submetida a uma temperatura de 600°C. Pouco depois, a mistura se inflama e a reação ocorre (CIVERA, *et al.*, 2003).

As características da solução que sofre ignição e, conseqüentemente combustão, são expressas em função do poder oxidante do propelente, do estado de oxidação dos elementos nos precursores e propelente, e também da relação estequiométrica entre eles.

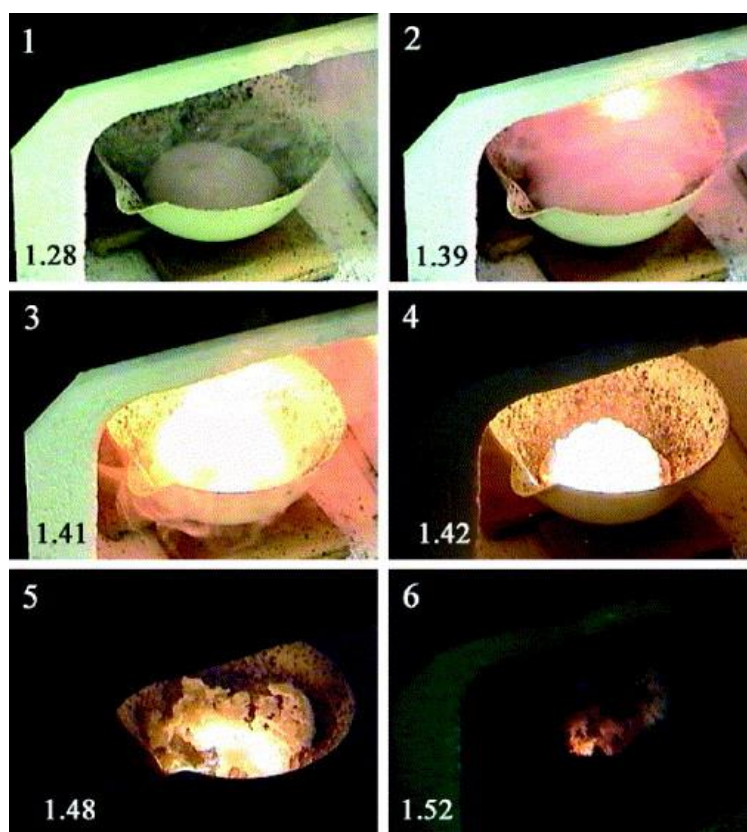


Figura 3.5 - Síntese por combustão do Al_2O_3 em condições estequiométricas a 600°C . Os números no lado esquerdo e abaixo nas figuras expressam o tempo da reação em minutos e segundos durante o processo de síntese pelo método de combustão com ureia (CIVERA, *et al.*, 2003).

A constituição da mistura, que é submetida à combustão, é importante quando se trata de reações que envolvem combustíveis. O parâmetro utilizado para expressar a relação estequiométrica entre os constituintes da mistura está intimamente relacionado com o calor de reação, parâmetro esse calculado a partir dos calores de formação de reagentes e produtos (JAIN, ADIGA e VERNEKER, 1981)

Jain e colaboradores desenvolveram um método simples para calcular a relação entre os agentes oxidantes/redutores de uma mistura. A reação exemplo abaixo é a reação empregada para a obtenção de uma manganita de Lantânio (LaMnO_3) com estrutura do tipo perovisquita e simetria ortorrômbica.



Neste método, são considerados os estados de oxidação +4 e +1 para o carbono e o hidrogênio, respectivamente. Para o oxigênio, o estado de oxidação é -2 e, para o nitrogênio, é atribuída a valência zero.

A hidratação de ambos os nitratos (lantânio e manganês) pode ser negligenciada, dado que os reagentes são dissolvidos em água. A razão estequiométrica entre nitratos e a ureia corresponde a cinco grupos nitrato para cada quatro moléculas de ureia.

Segundo o método proposto por Jain, é possível calcular o chamado coeficiente estequiométrico elementar (ϕ), equação 3.1.8, tido como a razão entre os estados de oxidação totais de combustível (ureia) e o estado de oxidação dos oxidantes (nitratos):

$$\phi = \frac{n[+4_{(C)}-2_{(O)}+2(0_{(N)}+2.1_{(H)})]}{x[+3_{(La)}+3(0_{(N)}+3.-2_{(O)})]+y[+3_{(Mn)}+2(0_{(N)}+3.-2_{(O)})]} \quad [3.1.8]$$

Na qual:

- ✓ n é a quantidade de matéria de ureia, expressa em mol;
- ✓ x é a quantidade de matéria, expressa em mol de nitrato de lantânio e y a quantidade de matéria em mol de nitrato de manganês.

Sob condições estequiométricas, $\phi = 1$; quando ($\phi < 1$), o meio reacional está sob condições de síntese oxidantes, e com ($\phi > 1$) o meio reacional está rico em ureia.

Deve notar-se que este cálculo é baseado em uma equação química de uma reação global, que negligencia todos os fenômenos intermediários, por exemplo, a hidrólise e a decomposição térmica da ureia; bem como, a decomposição dos nitratos, que alteram a relação combustível/oxidantes propostas inicialmente.

Embora essa equação química simplificada da reação global não descreva a complexidade do sistema, ela permite estabelecer uma relação estequiométrica que pode ser usada como referência, especialmente quando se

compara o efeito de misturas com diferentes quantidades de ureia sobre a síntese dos materiais e suas propriedades.

Civera e colaboradores fizeram um estudo a respeito da influência das quantidades relativas entre nitratos/ureia e da temperatura da combustão conforme apresentado na Figura 3.6. De acordo com seu trabalho, a razão ϕ e a temperatura influenciam na cristalinidade dos materiais obtidos por esse método, permitindo a obtenção de amostras amorfas quando ($\phi \leq 2,2$), cristalinas se ($2,2 \leq \phi \leq 3,2$) e cristalinos com resíduos de carbono se $\phi \geq 3,2$ (CIVERA, *et al.*, 2003).

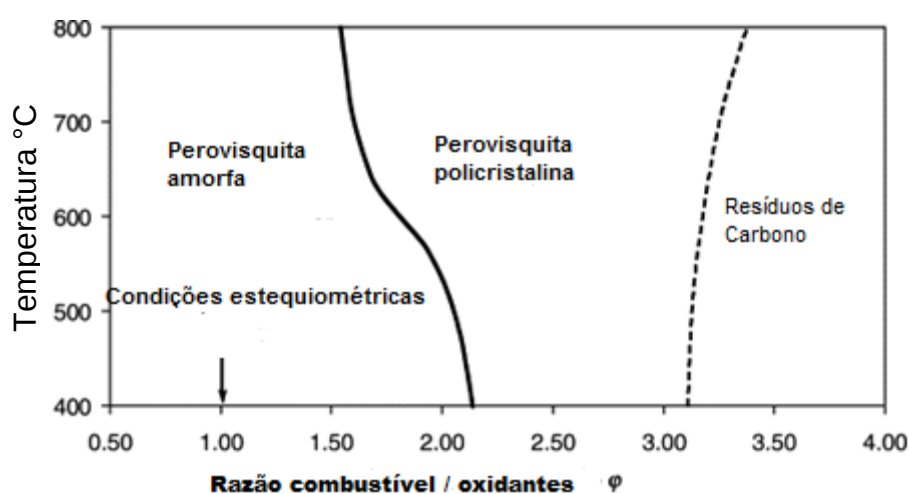


Figura 3.6 - Diagrama da cristalinidade da perovisquita LaMnO_3 obtida pelo método da combustão com ureia com diferentes relações entre nitrato/ureia (CIVERA, *et al.*, 2003).

A síntese de materiais óxidos por esse método tem sido utilizada para produzir pós-cristalinos finos e homogêneos, sem a formação de intermédios, e em alguns casos, sem etapas de calcinação posteriores, que outros métodos convencionais de síntese exigem (MENDONÇA, *et al.*, 2011; GONZÁLEZ-CORTÉS e IMBERT, 2013).

3.1.3 - Método da Reação Hidrotérmico (MRHT).

Outro método de síntese por via úmida, que tem sido utilizado como uma alternativa para a obtenção de materiais cerâmicos, sem o uso de tratamento térmico em temperaturas elevadas para promover a cristalização, é o método de reação hidrotérmico (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004).

As condições hidrotermais são aquelas nas quais, a água permanece no estado líquido em temperaturas acima do seu ponto de ebulição, devido à alta pressão empregada no sistema.

Nessas condições de alta temperatura e pressão ocorre o processo de formação do núcleo cristalino, seguidos da cristalização e do crescimento das partículas concomitantemente aos processos de redissolução e reprecipitação do material de interesse (CUSHING, KOLESNICHENKO e O'CONNOR, 2004; MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

A Figura 3.7 ilustra um esquema de um reator hidrotérmico, no qual é possível observar que o aparato experimental de síntese é composto de diferentes partes, que são um reator em aço inox e um béquer (cápsula interna) feito de politetrafluoretileno (PTFE). A cápsula interna é resistente a ataques químicos (ácido-base) por parte da solução, enquanto é aquecida por um forno tubular.

Para o controle da temperatura do sistema reacional é utilizado um termopar fixo em uma sonda interna, que também ajuda no controle da pressão do sistema. Sendo assim, o sistema pode operar por longos períodos de tempo em temperatura constante e com uma pressão interna de até 40 atm.

Os parâmetros de síntese que governam os mecanismos das reações hidrotermais são: pH, concentração do precursor, relação entre as quantidades dos precursores, e a relação molar agentes oxidantes/redutores etc. A variação de cada um desses parâmetros pode acarretar em mudanças na morfologia, tamanho, estequiometria, entre outras propriedades dos materiais sintetizados (MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

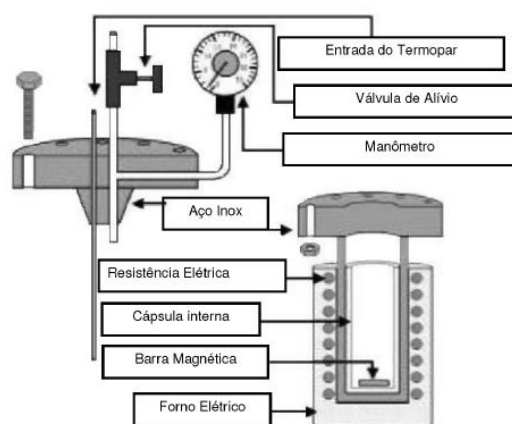


Figura 3.7 Aparato experimental utilizado em reações hidrotermais (MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

O estudo da influência do pH na estrutura cristalográfica do material obtido, por síntese hidrotérmica, pode ser encontrado em diversos trabalhos da literatura, como por exemplo, na síntese de nanoestruturas de TiO_2 (MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

Mourão e colaboradores reportaram a síntese de TiO_2 cristalino através desse método, sob várias temperaturas e valores de pH. Para estes estudos, o tratamento hidrotérmico dos pós de TiO_2 amorfos previamente obtidos, e o controle do pH foram feitos com soluções de HNO_3 ou KOH . Estes foram escolhidos devido ao fato de seus contra-íons (K^+ e NO_3^-) não se intercalarem na rede cristalina do produto cristalino final. Como conclusão foi observado que TiO_2 na fase rutilo é obtido unicamente em baixos valores de pH e que o acréscimo no valor do pH favorece a formação da fase anatase (MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

A Figura 3.8 mostra a morfologia das partículas obtidas por Mourão *et al.*, por onde observa-se que o pH além de influenciar nas propriedades dos materiais, influencia na morfologia. Neste caso foi observado que a fase rutilo é obtida na forma de partículas aglomeradas, enquanto que a fase anatase obtidas em pH elevado possuiu formato de agulha. Todos esses materiais formam partículas nanoestruturadas.

A concentração do precursor no reator hidrotérmico possui um papel importante na fase e morfologia obtida. Isto acontece, pois, a concentração é um fator chave em uma determinada cinética reacional, influenciando na mobilidade

das partículas suspensas e na proporção de choques efetivos. Em um estudo detalhado, utilizando o tratamento hidrotérmico de solução de TiCl_4 para obter TiO_2 cristalino, Yanqing *et al* propuseram uma explicação para a relação entre tamanho de cristalito e a concentração do reagente por meio de uma relação matemática semiquantitativa, obtida a partir da teoria de nucleação e crescimento (YANQING, ERWEI, *et al.*, 2000).

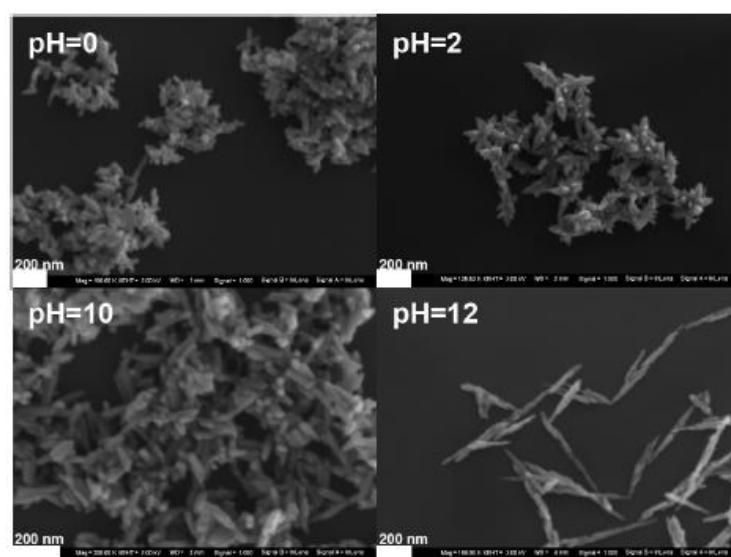


Figura 3.8 - Imagens de nanoestruturas de TiO_2 obtidos em diferentes valores de pH (MOURÃO, MENDONÇA, *et al.*, 2009).

Em um estudo da obtenção de óxidos, no qual um dos metais possui valência mista, ZHAO *et al.* sintetizaram LaMn_2O_5 em pH elevado com diferentes concentrações de KOH e em diferentes temperaturas (ZHAO, GAO, *et al.*, 2003). No trabalho de Feng foi observado que a temperaturas inferiores a 240°C era promovida a formação da fase parasita $\text{La}(\text{OH})_3$. Embora a solubilidade de $\text{La}(\text{OH})_3$ na solução decresça com o aumento da temperatura de reação, as altas temperaturas de reação promovem a reação entre os $\text{Mn}(\text{OH})_x$ com $\text{La}(\text{OH})_3$ e favorecem a formação de LaMn_2O_5 .

Outro fator importante observado por ZHAO *et al* foi de que a estequiometria entre o Mn^{7+} , oriundo do permanganato de potássio e do Mn^{2+} oriundo do cloreto de manganês, influenciaram na formação da fase principal quando a relação ótima encontrada era de 3:7 para os cátions $\text{Mn}^{7+} : \text{Mn}^{2+}$. Em

condições que essa relação é variada, fases segregadas eram obtidas no meio reacional.

Este fenômeno pode ser explicado por meio das reações de oxirredução envolvidos no procedimento de síntese. Quando a estequiometria Mn^{7+} : Mn^{2+} é de 3:7, a reação prossegue até estar completa e nenhum íon Mn^{2+} permaneça em solução.

Como na síntese de combustão por ureia, a síntese de materiais por esse método tem sido utilizada para produzir pós nanocristalinos sem a formação de intermediários e, na maioria dos casos, sem etapas de calcinação posteriores ao processo de síntese, como outros métodos convencionais de síntese exigem.

4. MATERIAIS E MÉTODOS.

4.1 - Síntese dos Materiais

Com o intuito de sintetizar materiais com estrutura e resposta magnética adequada, foram utilizados neste trabalho três métodos de síntese diferentes: o método de combustão com ureia (MRC), o método da reação em estado sólido (MRES) e o método da reação por hidrotérmico (MRHT).

4.1.1 - Síntese dos materiais pelo método de combustão com ureia (MRC).

O primeiro processo de síntese empregado para a preparação dos materiais óxidos cerâmicos neste trabalho foi o método de combustão, utilizando ureia como combustível (MRC).

Com o intuito de preparar amostras com composição BiMn_2O_5 e com diferentes quantidades de érbio e európio em substituição ao bismuto, foram preparados pós com as seguintes composições nominais: $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ onde (M = Eu, Er; $x = 0$ e $0,1$), devido os cátions desses elementos apresentarem raios iônicos de valores próximos.

As quantidades de reagentes empregadas nos procedimentos de síntese foram calculadas com base na equação 4.1.1 abaixo.

$$\varphi = -R \frac{[+4_{(\text{C})} - 2_{(\text{O})} + 2(0_{(\text{N})} + 2 \cdot 1_{(\text{H})})]}{[+3_{(\text{Bi})} + 3(0_{(\text{N})} + 3 \cdot -2_{(\text{O})})] + 2[+3_{(\text{Mn})} + 2(0_{(\text{N})} + 3 \cdot -2_{(\text{O})})]} \quad [4.1.1]$$

Nesta equação, R é a relação entre as quantidades em mol de ureia e dos nitratos metálicos, R é dependente de φ , sendo φ a relação entre as somatórias dos estados de oxidação dos elementos presentes nos nitratos e no combustível considerando o estado de oxidação do nitrogênio igual à zero.

Para todas as reações empregaram-se reagentes de pureza analítica e água deionizada, onde quantidades estequiométricas de MnO (99,9% Aldrich), Eu₂O₃ (99,9% Aldrich), Er₂O₃ (99,9% Aldrich) e Bi₂O₃ (99,9% Aldrich) foram pesadas e dissolvidas em 5 mL de ácido nítrico concentrado.

Após a dissociação dos óxidos em meio ácido, foi adicionada água destilada até completar o volume de 50 mL. Em seguida, a ureia foi adicionada lentamente e a solução formada foi levada a uma mufla sob uma temperatura de 500°C durante 15 minutos. A solução sofreu combustão e um pó preto e fino foi obtido.

Baseado então na estabilidade térmica do material entre as temperaturas de 600°C e 800°C e com o intuito de estudar a cristalização do material para obtenção de amostras policristalinas monofásicas, foram realizados tratamentos térmicos nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C por 4 horas em cada temperatura. Para as amostras com a adição de Eu e Er, os materiais foram tratados termicamente nas temperaturas citadas acima e também em 900°C por 4 horas, conforme mostra a Tabela 4.1. A taxa de aquecimento é de 10°C/min, taxa necessária para a eliminação do excesso de água, e/ou quantidades mínimas de resíduos gerados na síntese, e também para promover uma maior estabilidade da temperatura do forno, essa estabilidade é necessária para a formação da fase cristalina desejada.

Tabela 4.1 Composições nominais e condições de tratamento térmico para diferentes amostras obtidas pelo MRC.

Amostra: Composição Nominal	Tratamento Térmico* (°C)	Tempo de Tratamento Térmico (horas)	Atmosfera de tratamento
BiMn ₂ O ₅	600, 700 e 800	4	Ar atmosférico
Bi _{0,90} Eu _{0,10} Mn ₂ O ₅	600, 700, 800 e 900	4	Ar atmosférico
Bi _{0,90} Er _{0,10} Mn ₂ O ₅	600, 700, 800 e 900	4	Ar atmosférico

* Os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos durante um período de quatro horas em cada temperatura e a taxa de aquecimento utilizada foi de 10°C/min

No que tange as temperaturas de tratamento térmico, elas foram adotadas devido o material apresentar maior estabilidade de fase nestas temperaturas, fato que será mostrado e discutido a partir dos dados de DRX.

Uma ilustração do processo de combustão, método de reação de combustão com a ureia (MRC), pode ser visto na Figura 4.1, técnica empregada na obtenção de todas as composições da Tabela 4.1.



Figura 4.1 - Imagem ilustrativa da síntese de uma amostra cerâmica BiMn_2O_5 pelo método da combustão com ureia em temperatura de 500°C .

Os pós obtidos por essa técnica foram submetidos a diferentes técnicas de caracterização estrutural e magnética.

4.1.2 - Síntese dos materiais por reação em estado sólido (MRES).

O segundo método síntese empregado nesse trabalho foi o método da reação no estado sólido. As amostras foram preparadas na seguinte composição nominal: BiMn_2O_5 .

Nessa rota, óxidos metálicos foram estequiometricamente misturados, prensados na forma de pastilhas e posteriormente tratados termicamente em

altas temperaturas para a difusão dos cátions e formação da fase do óxido desejado.

Para a obtenção dos materiais foram pesadas e misturadas quantidades estequiométricas de MnO (99,9% Aldrich) e Bi₂O₃ (99,9% Aldrich).

Com o auxílio de um moinho de bolas do tipo planetário, as misturas dos pós foram colocadas em um sistema de formado por cadinhos e bolas de zircônia com vedação com cinco milímetros de diâmetro cada.

Esse sistema foi submetido a uma rotação de 400 rpm durante 60 minutos com rotação reversa programada a cada minuto. Essa rotina permite obter uma mistura mais homogênea dos óxidos precursores dos materiais.

Depois da moagem, a mistura dos pós-precursores com massa aproximada de cinco gramas foi prensada na forma de pastilha de 2,5 cm de diâmetro com uma pressão exercida de 100 kgf/cm² durante cinco minutos. Para a obtenção das fases, os materiais foram tratados termicamente durante 24 horas em cada uma das seguintes temperaturas: 700°C, 750°C e 800°C.

4.1.3 - Síntese dos materiais pelo método hidrotérmico convencional (MRHT).

O terceiro método de síntese empregado nesse trabalho foi o método de reação hidrotérmico. As amostras foram preparadas na composição nominal BiMn₂O₅. Os reagentes empregados na síntese foram o KMnO₄ (P.A. Aldrich), MnCl₂ (P.A. Aldrich), Bi₂O₃ (99,9% Aldrich) e KOH (P.A. Shynth).

No procedimento de síntese foram utilizadas quantidades estequiométricas dos reagentes, no qual (0,6 mmol) de KMnO₄ e 0,5 mmol de Bi₂O₃ foram solubilizados, sendo o Bi₂O₃ dissolvido em 1mL solução de ácido nítrico (1 mol/L). A mistura das duas soluções foi submetida a agitação com a adição de 10 mL de água deionizada. Após a mistura dos dois reagentes, 1.4 mmol de MnCl₂ também foi adicionado à solução, na qual foi observada a formação de uma suspensão marrom escura. Nesta suspensão marrom escura

foram adicionados mais 30 mL de água deionizada e 40 mL de solução de KOH 4 mol/L; o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 minutos.

A suspensão formada foi transferida para um vaso de teflon e o conjunto transferido para um reator acoplado a um termopar controlador de temperatura. O sistema reacional foi submetido a uma temperatura de 240 °C por 24 horas, onde ao final foi possível observar a formação de um pó preto como precipitado. O líquido sobrenadante foi retirado e o pó formado foi submetido a diferentes lavagens por centrifugação utilizando água deionizada, até o pH do sobrenadante baixar de 14 para 7. Após a etapa de lavagem, o pó foi seco em placa de petri a 100°C e submetido a tratamento térmico de 800°C durante 4 horas em mufla e submetidos a difração de raios X.

4.2 - Difratometria de raios X e Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld

Nesta etapa do trabalho, o objetivo na utilização desta técnica foi o de investigar o nível de cristalinidade dos materiais frente ao processo de síntese, realizar uma análise qualitativa das fases formadas em função da temperatura de calcinação, e também realizar uma análise quantitativa dos dados cristalográficos das fases principais e das fases secundário-parasitas quando formadas.

Para a análise por DRX foram utilizados os seguintes equipamentos:

- Difratometro da marca Rigaku, modelo Sistema D/MAX-2100/PC, com radiação K_{α} do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 20 mA, com radiação K_{β} filtrada com níquel. O goniômetro vertical varreu a amostra entre os ângulos 2θ de 10° a 100° no modo de tempo fixo de 1,6 s e passo de 0,02°. Equipamento pertencente a Central de Laboratórios de Pesquisa da Faculdade de Ciências da UNESP-Bauru.
- Difratometro da marca Bruker, modelo D8 advanced, com radiação K_{α} do Cu (1,5406 Å) acelerado por um potencial de 40 kV e uma corrente de 40 mA, equipado com ânodo rotatório e monocromador de cristal de germânio (111). O goniômetro vertical varreu a amostra entre os ângulos

2 θ de 10° a 100° no modo de tempo fixo de 1,0 s e passo de 0,0052°, a amostra foi mantida em rotação de 30 rpm durante toda a análise. Equipamento pertencente ao Grupo de Química do Estado Sólido do Instituto de Ciências Químicas da *Université de Rennes 1*.

Já para o procedimento de refinamento estrutural pelo método de Rietveld foram utilizados o software GSAS para as amostras obtidas pelo MRC e o FullProf para as amostras obtidas pelo MRES, tendo como base de dados para identificação das fases o PDF (*Powder Diffraction File - PDF2-2003* distribuído por *Joint Committee on Powder Diffraction Standards - JCPDS*) e para os modelos de estrutura cristalina o ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database - Database Version: December 2003*) e o software Crystallographica *Search-Match* versão 2.1.1.1 da Oxford Cryosystems.

4.3 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia de raios x (EDS).

Com o intuito de se verificar a distribuição das partículas, os pós-cerâmicos obtidos pelas diferentes técnicas de síntese foram visualizadas por medidas de microscopia eletrônica de varredura. As informações acerca da morfologia dos materiais foram feitas com base em imagens coletadas via MEV-FEG em um equipamento modelo JEOL JSM 6301F em diferentes magnificações.

Com o auxílio da espectroscopia de energia dispersiva de raios X foram realizadas as análises das estequiometrias dos elementos. Essas medidas de MEV-EDX foram realizadas em um equipamento modelo JEOL JSM 6400 com canhão do tipo Schottky associado a uma fonte de tungstênio (W) do tipo Cannon.

Esses dois equipamentos pertencem ao Centro de Microscopia Eletrônica de Varredura CMEBA da *Université de Rennes 1*.

4.4 - Caracterização Magnética

A resposta magnética de amostras de óxidos de metais de transição pode ser determinada por medidas de magnetização em função da temperatura para diferentes campos magnéticos externos aplicados ($M \times T$) e através de curvas de magnetização versus campo magnético aplicado a uma temperatura constante ($M \times H$). Esta resposta está diretamente ligada às mudanças no comportamento dos momentos magnéticos dos metais distribuídos pela rede de oxigênio formada nos cristais desses materiais cerâmicos.

As medidas de magnetização por campo e temperatura das amostras foram realizadas em um magnetômetro SQUID (*Magnetic Properties Measurement System*) Quantum Design modelo XL5 do *Institut des Sciences Chimiques de Rennes*.

As medidas ZFC (*Zero Field Cooling*) foram feitas com a amostra sendo resfriada até a temperatura de 2 K na ausência de um campo magnético externo aplicado e um campo magnético foi aplicado com o aquecimento até a temperatura de 300 K. As medidas FC (*Field Cooling*) nas quais a amostra foi resfriada com um campo magnético externo aplicado, foram feitas com medidas no intervalo de 2K a 300K, para todas as amostras, e os campos aplicados foram de 100 Oe para a amostra obtida pelo método da reação no estado sólido e 1 kOe para as amostras no método da reação de combustão.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

O Capítulo 5 apresenta os resultados obtidos durante o desenvolvimento deste trabalho de tese de doutorado, bem como suas discussões sendo dividido em duas partes que são:

1. Caracterização estrutural por DRX utilizando o método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios X (MEV-EDS);
2. Caracterização magnética das amostras por de medidas $M \times T$ e $M \times H$.

5.1 - Síntese e caracterização dos materiais.

Uma vez obtidos estes materiais, os mesmos foram submetidos a caracterização estrutural e nesta seção estão descritos os resultados da caracterização física das amostras dos óxidos com estrutura perovisquita utilizando as técnicas de DRX e refinamento estrutural pelo método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura.

5.1.1 - Caracterização estrutural do BiMn_2O_5 sintetizado pelo método de reação de combustão.

No processo de obtenção do material BiMn_2O_5 pelo método da reação por combustão com ureia (MRC), conforme descrito na seção 4.1.1, a solução formada pela mistura dos nitratos dos cátions metálicos e ureia sofreu combustão e um pó preto e fino foi obtido. Baseado na estabilidade térmica do material entre as temperaturas de 600°C e 800°C, (KANN, AULETTA, *et al.*, 2012; KANN, AULETTA, *et al.*, 2012) e com o intuito de estudar a formação de um material policristalino monofásico, foram feitos tratamentos térmicos nas temperaturas de 600°C, 700°C e 800°C por 4 horas em cada temperatura, conforme mostra a Tabela 4.1.

Observa-se nos difratogramas da Figura 5.1 que o material já apresenta fase cristalográfica definida quando tratado termicamente a 600°C/4h. Porém, para as amostras tratadas nessa temperatura é possível observar a presença de óxido de bismuto (BiO) como fase secundária, pois o pó formado na síntese é rico em carbono, o que faz com que bismuto fique na forma reduzida de seu óxido. Para a eliminação dessa fase secundária faz-se necessário o tratamento térmico em temperaturas mais elevadas, 700°C/4h e 800°C/4h.

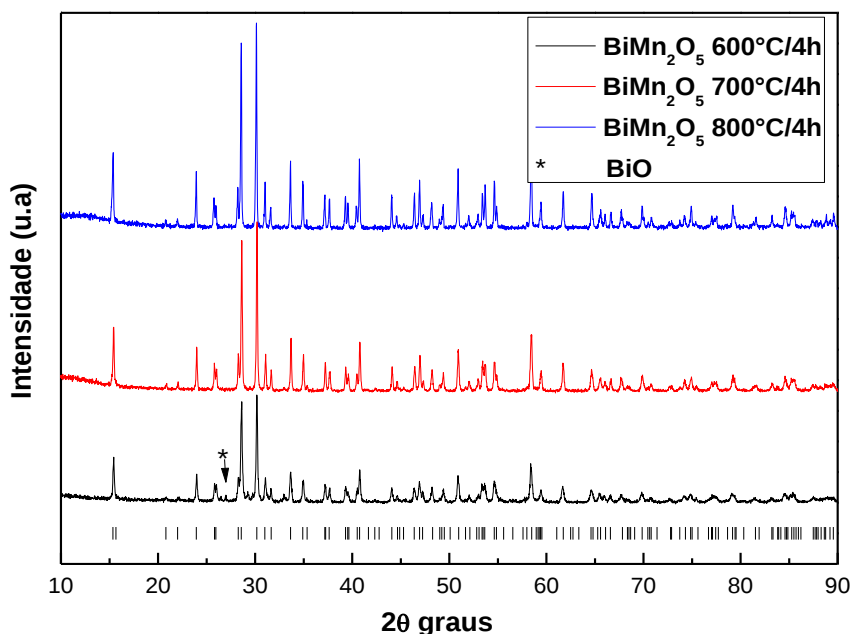


Figura 5.1 Difratomogramas coletados para o material de composição BiMn_2O_5 preparado pelo MRC e tratado termicamente em diferentes temperaturas por 4 horas.

Observa-se na Figura 5.1 que durante o processo de síntese foi formada a perovisquita de composição BiMn_2O_5 , a confirmação da formação da fase foi feita com a comparação do difratograma experimental com os dados da ficha cristalográfica do Banco internacional de dados cristalográficos (*ICSD-026806*), na qual, foi possível observar que o material possui grupo espacial *Pbam* e estrutura do tipo ortorrômbica.

Com o intuito de obter maiores informações acerca da estrutura cristalográfica do composto BiMn_2O_5 , obtido pelo MRC e objeto de estudo desse trabalho, medidas de DRX foram coletadas em tempo fixo de 1,6 s e passo de $0,02^\circ$, e submetidas ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A metodologia empregada nesse procedimento de análise está descrita na seção 4.2.

Na Figura 5.2 é possível observar que os dados de DRX, coletados para a amostra BiMn_2O_5 , apresentam boa convergência entre os perfis do difratogramas observado e teórico, gerando parâmetros estatísticos que estão dentro dos

valores esperados para uma boa análise ($\chi^2 = 1,083$) e ($R_F = 0,00365$), conforme Tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Parâmetros de rede e volume da cela unitária obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra BiMn_2O_5 obtida pelo MRC e tratada termicamente a $800^\circ\text{C}/4$ horas (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014).

Composição Nominal BiMn_2O_5	$R_F = 0,00365$ $\chi^2 = 1,083$	Parâmetro de rede (Å)	Sistema Ortorrômico Grupo Espacial <i>Pbam</i> $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
		$a = 7,5597(2)$ $b = 8,5342(4)$ $c = 5,7608(4)$ Volume (Å ³) 371,6637(2)	

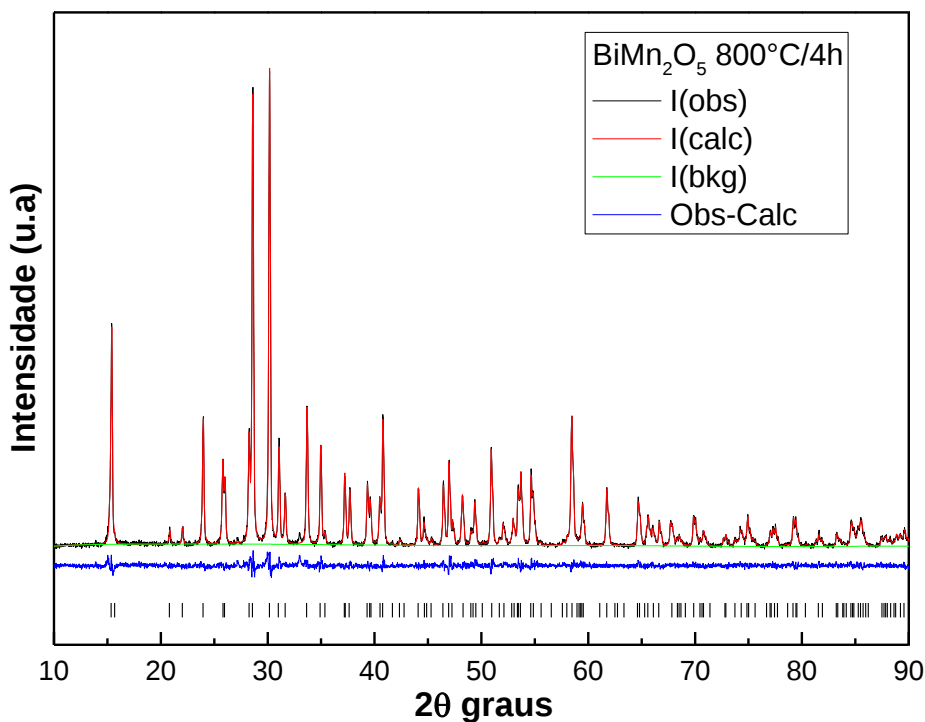


Figura 5.2 - Refinamento Rietveld para amostra BiMn_2O_5 obtida pelo MRC e tratada em ar a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Em outros trabalhos encontrados na literatura, por exemplo, de Muñoz *et al*, utilizando a técnica de difração de nêutrons foi possível evidenciar a estrutura cristalográfica desse óxido, no qual, os íons Mn^{+4} ocupam os sítios do tipo

octaédrico (*4f*) coordenados por seis átomos de oxigênio, enquanto que os íons Mn^{+3} ocupam os sítios do tipo pirâmides tetragonais (*4h*), coordenados por cinco átomos de oxigênio. Os íons Bi^{+3} ocupam os sítios (*4g*) e são coordenados por oito átomos de oxigênio formando poliedros de BiO_8 (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2005; ALONSO, CASAIS, *et al.*, 1997). O refinamento estrutural para o material BiMn_2O_5 , mostrado na Figura 5.2, foi feito para a obtenção dos parâmetros de rede, posições atômicas, vibração térmica B (UIO), conforme Tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.2 Posições atômicas e vibrações térmicas calculadas a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra BiMn_2O_5 obtida pelo MRC e tratada termicamente a 800°C/4 horas (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014).

Átomos	Posição	X	Y	Z	B (UIO)
Bi^{+3}	<i>4g</i>	0,340445	0,334509	0,000000	0,359
Mn^{+4}	<i>4f</i>	0,500000	0,000000	0,258267	0,157
Mn^{+3}	<i>4h</i>	0,593376	0,346571	0,500000	0,202
O_1	<i>4e</i>	0,500000	0,500000	0,694751	0,567
O_2	<i>4g</i>	0,614538	0,193222	0,266657	0,357
O_3	<i>4h</i>	0,344803	0,570750	0,000000	0,333
O_4	<i>8i</i>	0,358881	0,076825	0,500000	0,450

Outro fator importante que influência as propriedades magnéticas de um material são os ângulos e as distâncias das ligações químicas, diante disto, foi obtido no refinamento estrutural o cálculo das distâncias médias das ligações e o ângulo das mesmas, conforme Tabela. 5.3.

Conforme citado anteriormente os íons Mn^{+3} ocupam os sítios cristalográficos do tipo pirâmides tetragonais distorcidas (*4h*), com número de coordenação cinco, enquanto os íons Mn^{+4} ocupam os sítios cristalográficos octaédricos (*4f*) com número de coordenação seis. Os íons Bi^{+3} são coordenados por oito íons óxidos e formam um poliedro de Bi. Uma representação da estrutura cristalográfica desse material obtida neste trabalho onde foram utilizados os

dados do refinamento estrutural pelo método de Rietveld a partir das medidas de DRX pode ser visualizada na Figura 5.3.

Tabela 5.3 Distâncias interatômicas e ângulos de ligações calculados pelo refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra BiMn_2O_5 tratada a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$ com os dados coletados a 25°C . As medidas das distâncias estão todas em Å e os ângulos em graus. Mn1 representa o Mn^{4+} e Mn2 o Mn^{3+} . (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014)

Distâncias interatômicas			
$\text{Mn}^{4+}\text{-O6}$		$\text{Bi}^{+3}\text{-O8}$	
Mn1-O2 (x2)	1.863	Bi-O1 (x2)	2.558
Mn1-O3 (x2)	1.956	Bi-O2 (x2)	2.309
Mn1-O4 (x2)	1.873	Bi-O2 (x2)	2.847
<Mn1-O> = 1.897		Bi-O3	2.368
$\text{Mn}^{3+}\text{-O5}$		Bi-O3	2.360
Mn2-O1 (x2)	1.863	<Bi-O>	2.519
Mn2-O2 (x2)	1.883	Mn-Mn	
Mn2-O4	2.111	Mn1-Mn1	2.785
<Mn2-O> = 1.920		Mn1-Mn1	2.976
		Mn2-Mn2	2.975
Ângulo médio das ligações			
O3-Mn1-O3	81.0(2)	O1-Mn2-O4	98.9(2)
O3-Mn1-O4	173.9(2)	O1-Mn2-O2	95.2(1)
O3-Mn1-O4	97.2(4)	O1-Mn2-O2	161.9(2)
O3-Mn1-O2	94.5(1)	O4-Mn2-O2	97.7(3)
O3-Mn1-O2	87.8(6)	O2-Mn2-O2	91.1(4)
O4-Mn1-O4	83.9(2)	Mn2-O1-Mn2	106.0(1)
O4-Mn1-O2	86.3(1)	Mn1-O3-Mn1	99.0(0)
O4-Mn1-O2	91.5(4)	Mn1-O4-Mn1	96.1(0)
O2-Mn1-O2	177.5(2)	Mn1-O4-Mn2	130.5(5)
O1-Mn2-O1	74.0(0)	Mn1-O2-Mn2	126.5(5)

Os resultados para os parâmetros de rede determinados em outros trabalhos na literatura e, que sintetizaram a mesma composição por outros métodos como o hidrotérmico (CHEN, *et al.*, 2007), e reação no estado sólido (SHUKLA, *et al.*, 2008; SUN *et al.*, 2006), estão de acordo com os dados encontrados no refinamento MRC, objeto de estudo desse trabalho.

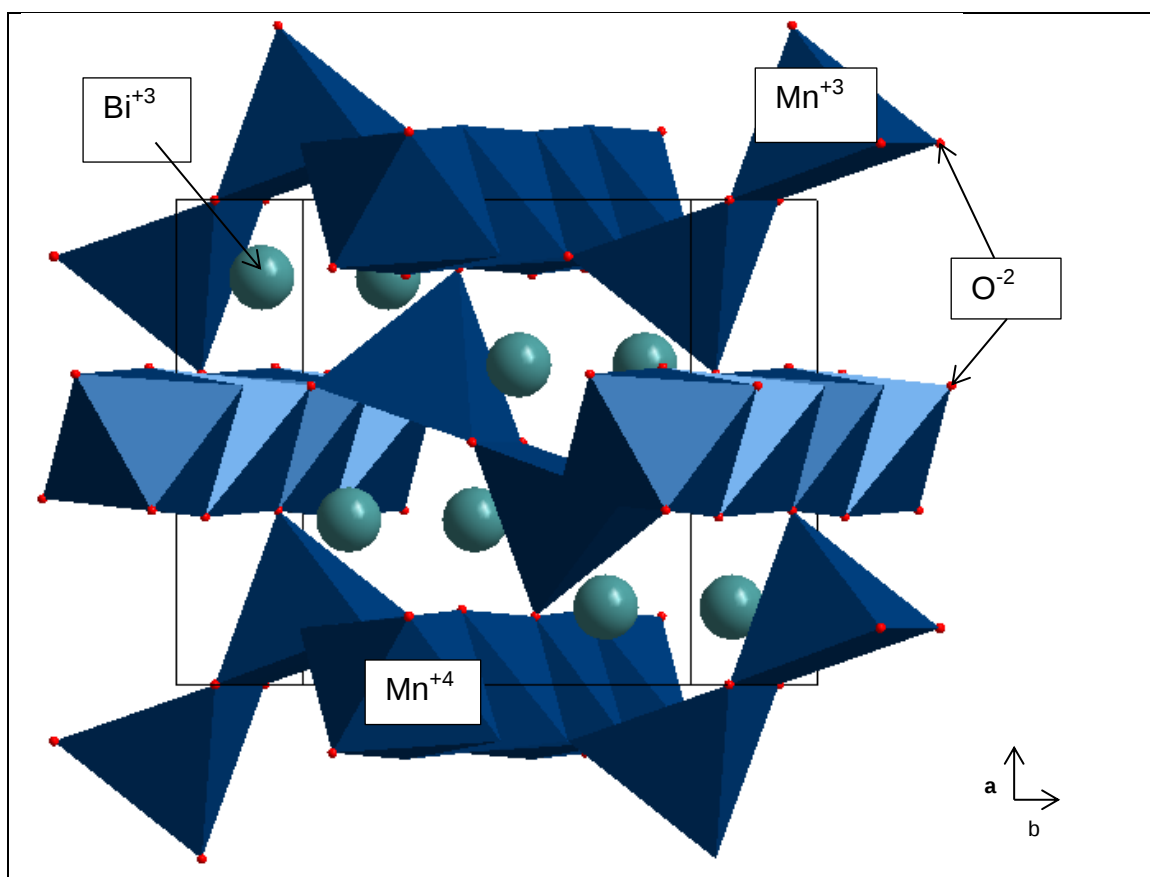


Figura 5.3 - Representação da estrutura do BiMn_2O_5 com as redes de manganês ao longo eixo c.

Quando se compara os valores das distâncias interatômicas médias $\langle \text{Mn-O} \rangle$ obtidas nesse trabalho ($\langle \text{Mn}^{+4}\text{-O} \rangle = 1,897 \text{ \AA}$ e $\langle \text{Mn}^{+3}\text{-O} \rangle = 1,920 \text{ \AA}$), é possível observar uma ligeira diminuição se comparadas aos valores relatados no trabalho de Muñoz *et al* obtidos pelo refinamento dos dados de difração de nêutrons ($\langle \text{Mn}^{+4}\text{-O} \rangle = 1.916 \text{ \AA}$ e $\langle \text{Mn}^{+3}\text{-O} \rangle = 1.948 \text{ \AA}$) (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002).

Essa diferença nos parâmetros de rede leva a uma pequena divergência nas posições atômicas, que estão associadas ao fato de que o comprimento

médio estimado das ligações ($\langle \text{Mn}^{+4}\text{-O} \rangle = 1,897 \text{ \AA}$, $\langle \text{Mn}^{+3}\text{-O} \rangle = 1,9209 \text{ \AA}$) serem menores que os valores obtidos por Muñoz no refinamento a partir da DN (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002). Outro fato importante a observar é que os valores médios obtidos para os comprimentos das ligações $\langle \text{Bi-O} \rangle$, $\langle \text{Mn}^{+3}\text{-Mn}^{+3} \rangle$ e $\langle \text{Mn}^{+4}\text{-Mn}^{+4} \rangle$ sofreram um aumento da ordem de $0,03 \text{ \AA}$, $0,01 \text{ \AA}$ e $0,01 \text{ \AA}$, respectivamente, quando comparados aos dados de Muñoz (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002).

No que tange a análise feita por DRX e associada ao método de Rietveld, o MRC mostrou-se bastante eficaz no preparo das amostras dos materiais, permitindo obter um material sólido policristalino sem a segregação de impurezas e com propriedades cristalográficas, que corroboram os materiais de mesma composição nominal, obtidos por diferentes métodos e caracterizados por difração de nêutrons relatados na literatura. Portanto, o método proposto neste trabalho que é de baixo custo e tem a vantagem de utilizar temperaturas intermediárias no preparo de amostras de altas purezas, que são ideais para a caracterização magnética e/ou elétrica possuem potencial para ser utilizadas como materiais multiferróicos.

A caracterização física das amostras também foi feita utilizando outras técnicas complementares a DRX. Com a finalidade de analisar a estequiometria da composição na superfície do material, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica com quantificação dos elementos por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS), o procedimento adotado está descrito na seção 4.3. As Figuras 5.4 e 5.5 mostram o espectro e a micrografia das regiões analisadas por EDS.

Os resultados que constam na Tabela 5.4, são as médias de três medidas realizadas em diferentes regiões da amostra, sendo que em cada medida o feixe de raios X incidiu sobre a amostra por 1 minuto para a contagem de sinais, e a magnificação utilizada foi de 40000 vezes.

Tabela 5.4 - Análise da Composição Estequiométrica do óxido BiMn_2O_5 obtido pelo MRC e tratado a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$ por EDS.

Composição Nominal	Índice Estequiométrico (%peso / %atômica)			
	Bi		Mn	
BiMn_2O_5	$63,5 \pm 1,0$	$36,5 \pm 0,6$	$26,5 \pm 0,8$	$68,5 \pm 1,2$

Com base nos dados da Tabela 5.4 é possível afirmar que os materiais que foram sintetizados pelo MRC diferem pouco da composição nominal. Para a amostra BiMn_2O_5 os dados obtidos para a relação estequiométrica entre o Mn/Bi, levando em consideração a %peso e a %atômica é da ordem de 1,89 e 2,17 respectivamente, sendo que o valor ideal para a composição BiMn_2O_5 é 2.

Esses valores foram calculados desconsiderando a quantidade de oxigênio na amostra, que possui sinal fraco em análises do tipo EDS, devido ao seu número atômico ser baixo e, portanto, a quantidade de oxigênio pode ser encontrada por diferença em relação aos demais elementos e não pela medida experimental.

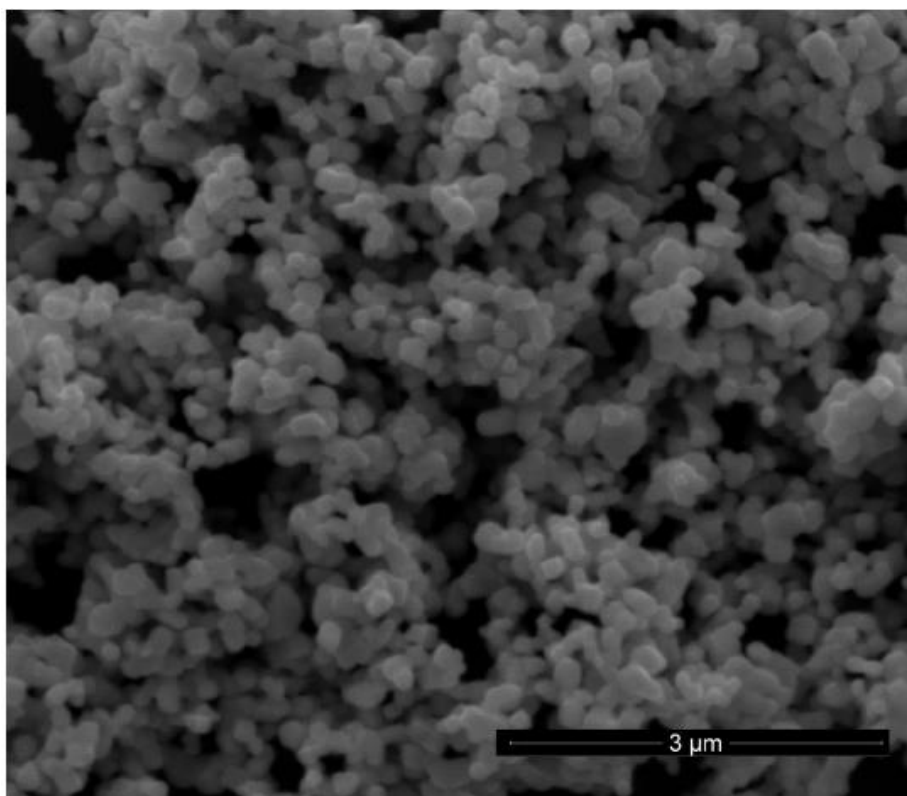


Figura 5.4 Imagem de microscopia eletrônica de varredura do pó de BiMn_2O_5 obtido pelo MRC e tratado a 800°C por 4 horas.

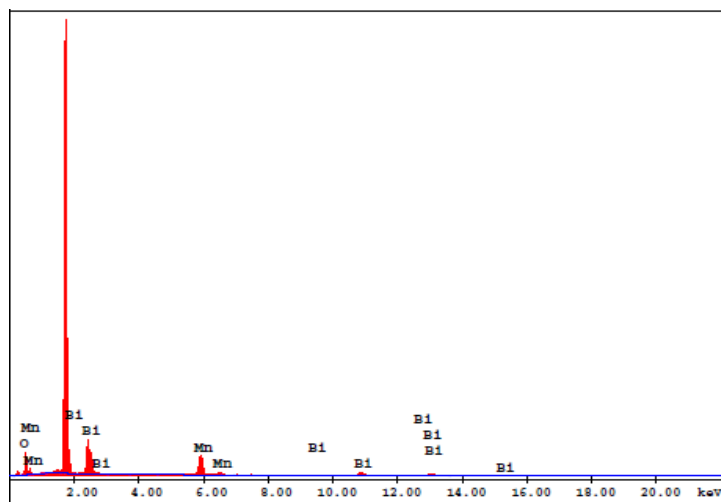


Figura 5.5 - Espectro obtido por EDS da superfície do pó de BiMn_2O_5 obtido pelo MRC e tratado a 800°C por 4h, da região mostrada na Figura 5.4.

A partir destas micrografias pode-se notar que os pós do material formam partículas com formatos esféricos e que se distribuem de forma homogênea, devido ao fato do tratamento térmico da amostra ser feito em temperaturas intermediárias, e não ser utilizado um elevado tempo para o mesmo, se comparado com o da reação no estado sólido, por exemplo, que é de 24 horas. O tamanho médio das partículas observado na amostra está na ordem de 300 nanômetros.

Essa observação, de que há uma distribuição uniforme das partículas e que o tamanho dos mesmos não varia muito, podem ser combinadas com os dados da análise de Rietveld, que permitem dizer que o material é monofásico e que esta homogeneidade pode ser atribuída ao fato do curto tempo de tratamento térmico utilizado, permitindo obter amostras monofásicas, com excelente homogeneidade e tamanho de partículas na ordem de nanômetros.

Na Figura 5.6, observa-se que, o mapeamento dos elementos químicos por EDS evidencia uma distribuição homogênea dos mesmos por toda a região analisada do material e, portanto não há concentração significativa de nenhum deles em qualquer ponto da imagem de micrografia, o que indica que não houve a formação de outras fases nas regiões analisadas.

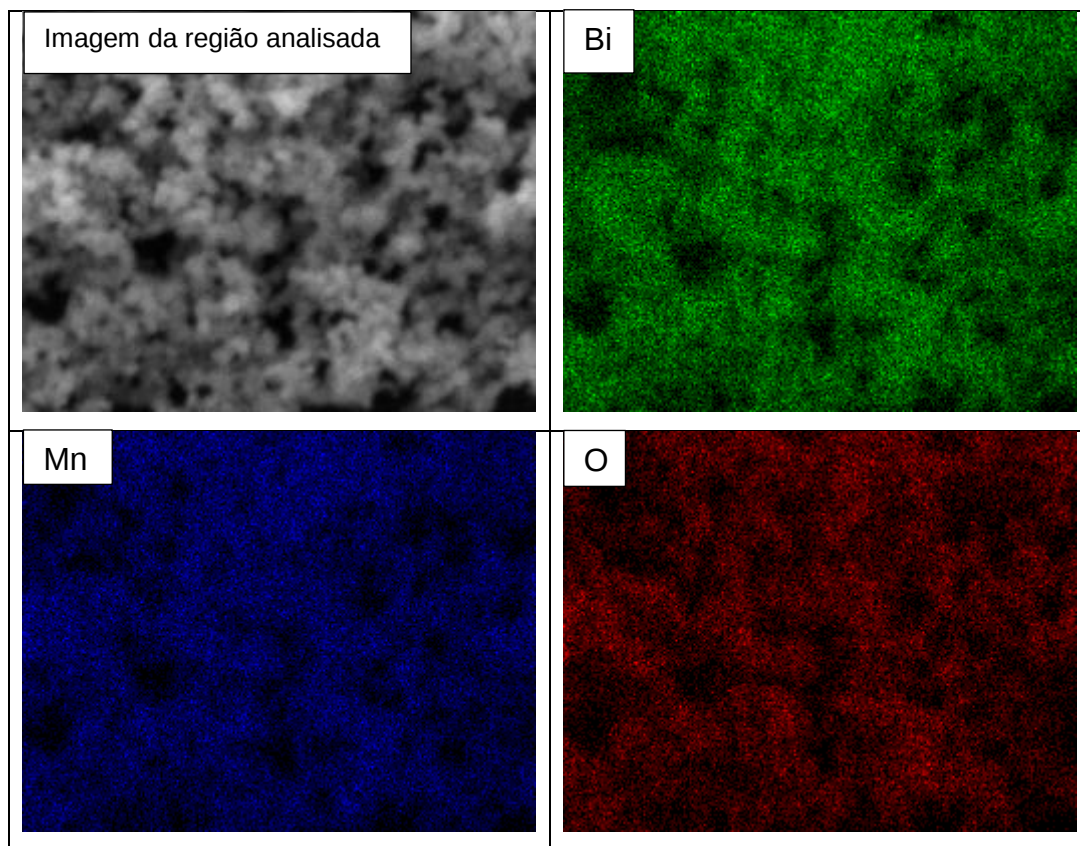


Figura 5.6 – Imagem de Microscopia eletrônica do pó de BiMn_2O_5 com mapeamento dos elementos químicos obtido pelo MRC e tratado a 800°C por 4 horas.

5.1.2 - Caracterização estrutural dos compostos $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ e $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtidos pelo método de reação de combustão.

Uma vez obtido o material BiMn_2O_5 pelo MRC, as sínteses de novas composições com a substituição do Bi^{3+} por outros cátions (Er^{3+} e Eu^{3+}) foram feitas com o objetivo de estudar a influência dos estados de valência mista nas interações (ferro) ou (antiferro) e as distorções da rede geradas pela substituição.

Os difratogramas para essas amostras, que podem ser observados nas Figuras 5.7 e 5.8, mostram que durante o processo de síntese pelo MRC formou-se um material com estrutura perovisquita com simetria ortorrômbica do tipo mulita, característica dos compostos de estequiometria RMn_2O_5 nos dois casos. Nas mesmas figuras também é possível observar, dentro do limite de detecção da técnica de DRX, que não foram formadas fases secundárias durante o processo de síntese destes materiais.

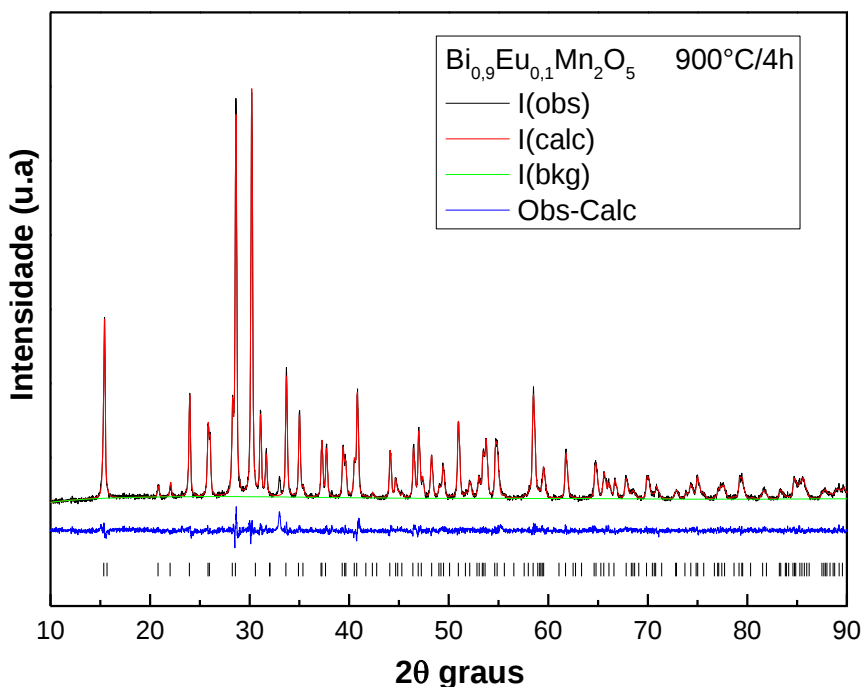


Figura 5.7 - Refinamento Rietveld para amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtida pelo MRC e tratada termicamente em ar a 900°C por 4h.

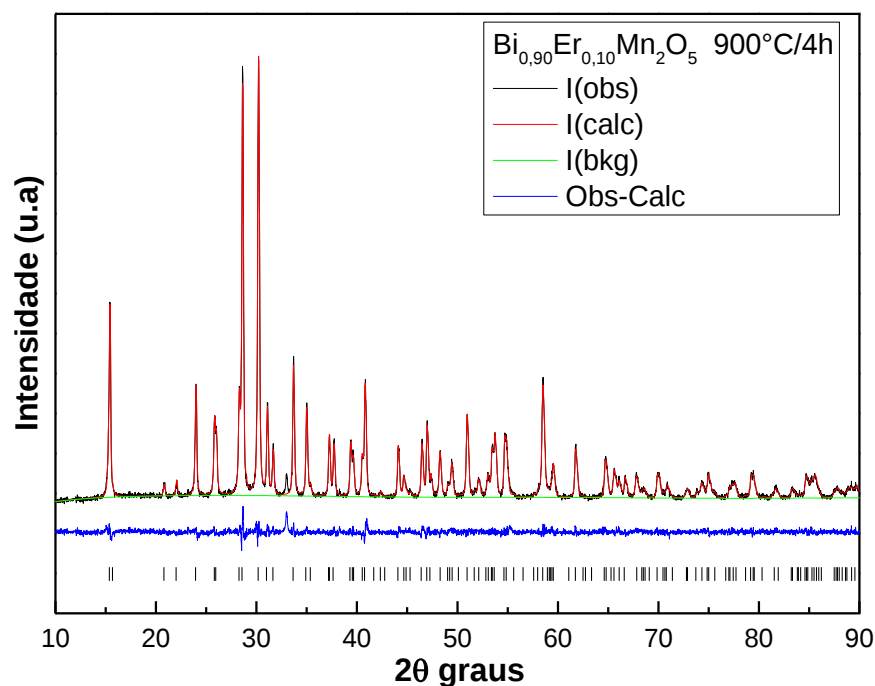


Figura 5.8 Refinamento Rietveld para amostra $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtida pelo MRC e tratada em ar a 900°C por 4h.

Nestas Figuras são mostrados os difratogramas: calculado, experimental, a diferença entre eles e o background, que foram gerados a partir dos dados experimentais de DRX e, submetidos ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld. O refinamento foi feito utilizando o GSAS, através do modelo de estrutura cristalográfica da ficha (*ICSD-026806*), onde os parâmetros χ^2 e R_F convergem para valores que permitem avaliar os parâmetros de rede, ângulos e distâncias interatômicas e ângulos de ligações de ligação para esses materiais, vide Tabelas 5.5 a 5.10.

Nessas estruturas os íons Bi^{+3} são coordenados por íons óxidos e formam um poliedro de Bi^{+3}O_8 . Esses íons ocupam o sítio *4g*, que pela composição nominal sofrem substituição em 10%. Portanto, no refinamento foi considerada uma ocupação de um fator peso de 0,9 para o Bi^{+3} , para os íons Er^{+3} e Eu^{+3} foram consideradas as ocupações de 10%, ou seja, fator peso de 0,1.

Sun e colaboradores relatam em um estudo da substituição de íons Ce^{+3} na composição BiMn_2O_5 . No trabalho de Sun, quando o íon Ce^{+3} é incorporado na rede, o mesmo promove uma diminuição nos parâmetros de rede da célula unitária. Embora o raio iônico do Ce^{+3} seja maior que do Bi^{+3} , segundo esses

autores, a distorção ocorre devido a modificações nas distâncias Mn-O promovida pela inserção dos íons Ce^{+3} (SUN, *et al.*, 2006).

Os valores obtidos para o refinamento, das amostras com 10 % de Eu^{+3} e Er^{+3} estão listados nas Tabelas 5.5 e 5.6. Para o refinamento não foram consideradas possíveis fases segregadas, pois a análise qualitativa preliminar de DRX não evidenciou a formação das mesmas.

Tabela 5.5 – Parâmetros de rede e volume da cela unitária obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra $Bi_{0,90}Eu_{0,10}Mn_2O_5$ obtida pelo MRC e tratada termicamente a $900^\circ C/4$ horas (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014).

Composição Nominal $Bi_{0,9}Eu_{0,1}Mn_2O_5$	$R_F = 0,0356$ $\chi^2 = 1,0905$	Parâmetros de rede (Å)	Sistema Ortorrômico Grupo Espacial <i>Pbam</i> $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
		$a = 7,5522(8)$ $b = 8,5352(3)$ $c = 5,7577(4)$ Volume (Å ³) 371,143(2)	

Tabela 5.6 – Parâmetros de rede e volume da cela unitária obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra $Bi_{0,90}Er_{0,10}Mn_2O_5$ obtida pelo MRC e tratada termicamente a $900^\circ C/4$ horas.

Composição Nominal $Bi_{0,9}Er_{0,1}Mn_2O_5$	$R_F = 0,0338$ $\chi^2 = 1,1470$	Parâmetros de rede (Å)	Sistema Ortorrômico Grupo Espacial <i>Pbam</i> $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
		$a = 7,54794(3)$ $b = 8,53047(0)$ $c = 5,75631(5)$ Volume (Å ³) 370,6348(4)	

Tabela 5.7 Posições atômicas e vibrações térmicas calculadas a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtida pelo MRC e tratada termicamente a $900^\circ\text{C}/4$ horas (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014).

Átomos	Posição	X	Y	Z	B (UIO)
Bi^{+3}	<i>4g</i>	0,343540	0,332622	0,000000	0,459
Eu^{+3}	<i>4g</i>	0,306781	0,352286	0,000000	0,625
Mn^{+4}	<i>4f</i>	0,500000	0,000000	0,260047	0,143
Mn^{+3}	<i>4h</i>	0,594771	0,347253	0,500000	0,198
O_1	<i>4e</i>	0,500000	0,500000	0,709122	0,574
O_2	<i>4g</i>	0,612895	0,192805	0,266718	0,388
O_3	<i>4h</i>	0,348261	0,053828	0,000000	0,344
O_4	<i>8i</i>	0,356823	0,074300	0,500000	0,460

Tabela 5.8 Posições atômicas e vibrações térmicas calculadas a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software GSAS, para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtida pelo MRC e tratada termicamente a $900^\circ\text{C}/4$ horas.

Átomos	Posição	X	Y	Z	B (UIO)
Bi^{+3}	<i>4g</i>	0,337952	0,335122	0,000000	0,479
Er^{+3}	<i>4g</i>	0,380612	0,327516	0,000000	0,659
Mn^{+4}	<i>4f</i>	0,500000	0,000000	0,258960	0,139
Mn^{+3}	<i>4h</i>	0,594640	0,346850	0,500000	0,188
O_1	<i>4e</i>	0,500000	0,500000	0,705118	0,574
O_2	<i>4g</i>	0,615814	0,190611	0,264111	0,378
O_3	<i>4h</i>	0,356117	0,060112	0,000000	0,324
O_4	<i>8i</i>	0,355917	0,077812	0,500000	0,450

Tabela 5.9 Distâncias interatômicas e ângulos de ligações calculados pelo refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ tratada a 900°C/4h com os dados coletados a 25°C. As medidas das distâncias estão todas em Å e os ângulos em graus. Mn1 representa o Mn^{4+} e Mn2 o Mn^{3+} . (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014)

Distâncias interatômicas			
$\text{Mn}^{4+}\text{-O6}$		$\text{Bi}^{+3}\text{-O8}$	
Mn1-O2 (x2)	1,854	Bi-O1 (x2)	2,498
Mn1-O3 (x2)	1,941	Bi-O2 (x2)	2,332
Mn1-O4 (x2)	1,861	Bi-O2 (x2)	2,814
<Mn1-O> = 1,887		Bi-O3	2,380
$\text{Mn}^{3+}\text{-O5}$		Bi-O3	2,380
Mn2-O1 (x2)	1,914	<Bi-O> = 2,506	
Mn2-O2 (x2)	1,887	$\text{Eu}^{+3}\text{-O8}$	
Mn2-O4	2,088	Eu-O1 (x2)	2,554
<Mn2-O> = 1,938		Eu-O2 (x2)	2,164
Mn-Mn		Eu-O2 (x2)	3,094
Mn1-Mn1	2,763	Eu-O3	2,575
Mn1-Mn1	2,995	Eu-O3	2,085
Mn2-Mn2	2,976	<Eu-O> =	2,535
Ângulo médio das ligações			
O3-Mn1-O3	79,0(9)	O1-Mn2-O4	97,8(5)
O3-Mn1-O4	173,8(8)	O1-Mn2-O2	93,2(1)
O3-Mn1-O4	98,5(6)	O1-Mn2-O2	161,9(2)
O3-Mn1-O2	94,5(1)	O4-Mn2-O2	99,0(6)
O3-Mn1-O2	87,8(6)	O2-Mn2-O2	90,8(4)
O4-Mn1-O4	83,9(2)	Mn2-O1-Mn2	102,0(9)
O4-Mn1-O2	87,1(7)	Mn1-O3-Mn1	101,9(0)
O4-Mn1-O2	91,1(8)	Mn1-O4-Mn1	95,6(1)
O2-Mn1-O2	177,6(1)	Mn1-O4-Mn2	131,2(5)
O1-Mn2-O1	78,0(9)	Mn1-O2-Mn2	127,0(9)

Tabela 5.10. Distâncias interatômicas e ângulos de ligações calculados pelo refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ tratada a 900°C/4h com os dados coletados a 25°C. As medidas das distâncias estão todas em Å e os ângulos em graus Mn1 representa o Mn^{4+} e Mn2 o Mn^{3+} .

Distâncias interatômicas			
$\text{Mn}^{4+}\text{-O6}$		$\text{Bi}^{+3}\text{-O8}$	
Mn1-O2 (x2)	1,847(10)	Bi-O1 (x2)	2,522(7)
Mn1-O3 (x2)	1,915(8)	Bi-O2 (x2)	2,869(9)
Mn1-O4 (x2)	1,885(8)	Bi-O2 (x2)	2,274(9)
<Mn1-O> = 1.882(9)		Bi-O3	2,351(10)
$\text{Mn}^{3+}\text{-O5}$		Bi-O3	2,415(11)
Mn2-O1 (x2)	1,901(7)	<Bi-O> = 2,5517	
Mn2-O2 (x2)	1,910(8)	$\text{Er}^{+3}\text{-O8}$	
Mn2-O4	2,075(13)	Er-O1 (x2)	2,421(1)
<Mn2-O> = 1,939		Er-O2 (x2)	2,613(13)
Mn-Mn		Er-O2 (x2)	2,516(12)
Mn1-Mn1	2,981(9)	Er-O3	2,289(17)
Mn1-Mn1	2,777(7)	Er-O3	2,671(16)
Mn2-Mn2	2,980(0)	<Er-O> =	2,5076
Ângulo médio das ligações			
O3-Mn1-O3	77,6	O1-Mn2-O4	98,28
O3-Mn1-O4	98,7	O1-Mn2-O2	162,4
O3-Mn1-O4	174,6	O1-Mn2-O2	
O3-Mn1-O2	92,6	O4-Mn2-O2	
O3-Mn1-O2	94,5	O2-Mn2-O2	90,7
O4-Mn1-O4	85,1	Mn2-O1-Mn2	101,0
O4-Mn1-O2	86,1	Mn1-O3-Mn1	100,9
O4-Mn1-O2	90,1	Mn1-O4-Mn1	98,6
O2-Mn1-O2	176,6	Mn1-O4-Mn2	121,2
O1-Mn2-O1	76,8	Mn1-O2-Mn2	124,0

A partir da comparação dos dados das tabelas de 5.5 e 5.6, com os valores obtidos para a amostra BiMn_2O_5 na Tabela 5.1, que são os valores do refinamento para os materiais obtidos pelo MRC, observa-se que houve uma diminuição dos parâmetros de rede *a*, da ordem de 0,02 Å para as amostras com Er e para as amostras com Eu da ordem de 0,002 Å. Os parâmetros de rede *b* para esses materiais não sofreram mudanças significativas, enquanto que no parâmetro de rede *c* a diminuição é da ordem de 0,01 Å.

A comparação dos valores das posições atômicas e ângulos das ligações podem ser feitos pelos dados gerados no refinamento estrutural e os valores obtidas estão nas Tabelas 5.1, 5.2 e 5.3, para a composição BiMn_2O_5 ; para a amostra de composição nominal $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ nas tabelas 5.5, 5.7 e 5.9 e, para a amostra de composição nominal $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ as Tabelas 5.6, 5.8 e 5.10.

Para efeito de notação neste trabalho e pela facilidade de trabalhar os dados que foram gerados no refinamento, os íons Mn^{+4} e Mn^{+3} serão denotados por Mn1 e Mn2, respectivamente.

O comprimento médio estimado da ligação ($\langle \text{Mn1-O} \rangle = 1,897$ Å), para a amostra BiMn_2O_5 é ligeiramente maior que os valores obtidos para as amostras com Eu e Er, que são respectivamente de ($\langle \text{Mn1-O} \rangle = 1,887$ Å) e ($\langle \text{Mn1-O} \rangle = 1,882$ Å). Esses valores sugerem que a inserção dos íons Eu^{+3} e Er^{+3} não distorcem os sítios 4*f*, devido às ligações $\text{Mn}^{+4}\text{-O}$ não sofrerem grande alteração de valor (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014)

O sítio 4*h*, onde está situado o Mn^{+3} , sofreu um alongamento conforme indica o valor médio estimado das ligações $\text{Mn}^{+3}\text{-O}$ e, o comprimento médio dessa ligação, que no BiMn_2O_5 é da ordem de ($\langle \text{Mn2-O} \rangle = 1,9209$ Å), apresenta os valores de ($\langle \text{Mn2-O} \rangle = 1,9380$ Å) e ($\langle \text{Mn2-O} \rangle = 1,9400$ Å), respectivamente, para as amostras com 10% de Er^{+3} e Eu^{+3} .

O aumento do tamanho da ligação com a inserção dos íons Er^{+3} e Eu^{+3} na rede e o alongamento do sítio podem estar associados ao efeito Jahn-Teller que o íon Mn^{+3} apresenta (FERREIRA, DOS SANTOS, *et al.*, 2014).

Quando comparamos os valores médios obtidos para os comprimentos das ligações $\langle \text{Bi-O} \rangle$, $\langle \text{Mn2-Mn2} \rangle$ e $\langle \text{Mn1-Mn1} \rangle$, observa-se que para as amostras com 10% Eu os valores obtidos foram de $\langle \text{Bi-O} \rangle = 2,506$ Å, $\langle \text{Mn2-}$

$\text{Mn2} = 2,9769 \text{ \AA} >$ e $\text{<Mn1-Mn1} = 2,879 \text{ \AA} >$; enquanto que para a amostra com 10% Er os valores são $\text{<Bi-O} = 2,5517 \text{ \AA} >$, $\text{<Mn2-Mn2} = 2,980 \text{ \AA} >$ e $\text{<Mn1-Mn1} = 2,879 \text{ \AA} >$.

Estes valores observados para as ligações $\text{<Bi-O}>$, $\text{<Mn2-Mn2}>$ e $\text{<Mn1-Mn1}>$, nas amostras com substituição por terra rara mostram, sobretudo, uma diminuição das ligações Bi-O que acarretam em um maior alongamento do sítio $4h$ (pirâmide tetragonal) para amostra que contém 10% Er, visto que o comprimento médio das ligações $\text{<Mn1-O}>$ e $\text{<Mn2-O}>$ aumentam em relação a amostra não dopada.

A técnica de microscopia eletrônica com mapeamento dos elementos por energia dispersiva de raios X (MEV/EDS) também foi utilizada para verificar a estequiometria dessas composições em determinadas regiões da amostra. As Figuras 5.9 até 5.12 mostram os espectros e as imagens de microscopia das regiões analisadas por EDS.

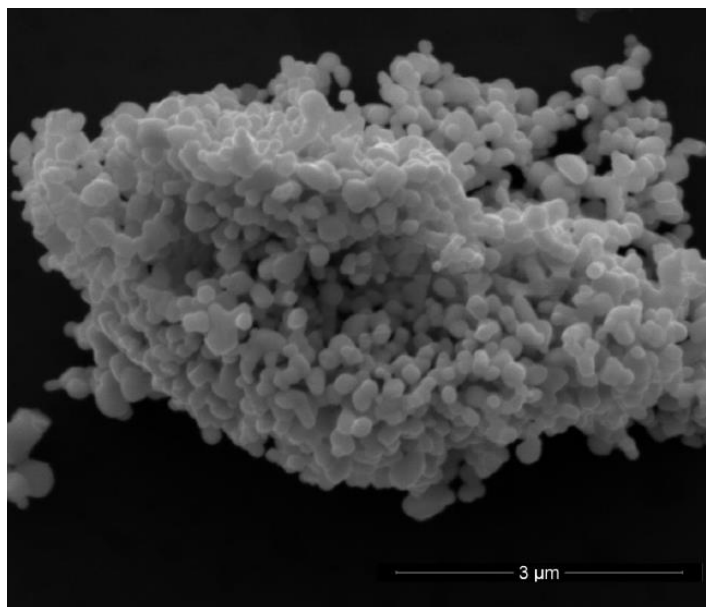


Figura 5.9. Imagem de Microscopia eletrônica do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4 horas.

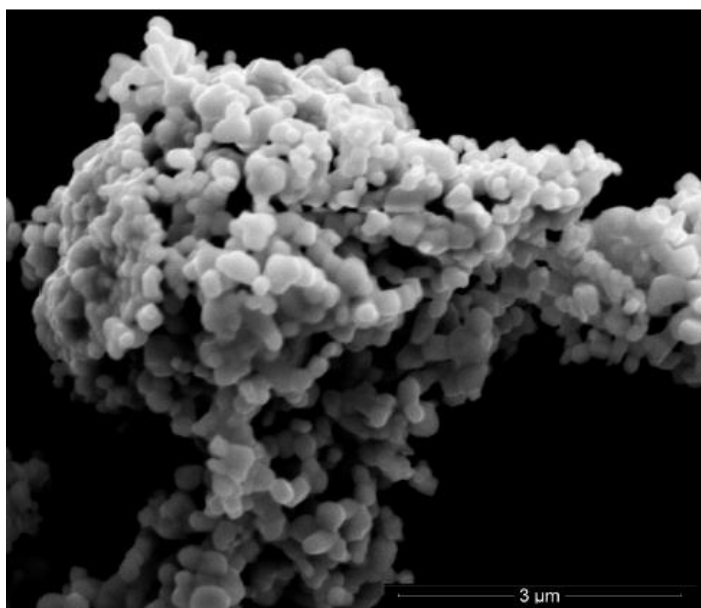


Figura 5.10. Imagem de Microscopia eletrônica do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4 horas.

Os resultados mostrados nas Tabelas 5.11 e 5.12 são as médias de três medidas realizadas em diferentes regiões da amostra, sendo que em cada medida o feixe de raios X incidiu sobre a amostra por 1 minuto para a contagem de sinais, e a magnificação utilizada foi de 40000 vezes.

Com base nos dados das Tabelas 5.13 e 5.14 é possível afirmar que os materiais que foram sintetizados pelo MRC diferem pouco da composição nominal, segundo essa técnica.

Tabela 5.11 - Análise da Composição Estequiométrica do óxido $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ por EDS.

Composição Nominal	Índice Estequiométrico (%peso / %atômica)					
	Bi		Mn		Eu	
$\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$	59,0 $\pm 1,0$	30,0 $\pm 1,0$	36,0 $\pm 0,4$	66,6 $\pm 0,1$	6,0 $\pm 1,2$	3,3 $\pm 1,2$

Tabela 5.12 - Análise da Composição Estequiométrica do óxido $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$ por EDS.

Composição Nominal	Índice Estequiométrico (%peso / %atômica)					
	Bi		Mn		Er	
$\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$	55,5 $\pm 1,1$	30,0 $\pm 1,0$	37,5 $\pm 0,5$	65,0 $\pm 0,6$	6,5 $\pm 1,1$	5,0 $\pm 0,8$

Para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ os dados obtidos para a relação Mn/Bi/Eu, levando em consideração a %peso (36:59:6) e a % atômica da ordem de (67:30:3). A amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ apresentou %peso (37,5 : 55,5 : 6,5) e a %atômica são da ordem de (68:29:3). Esses valores permitem dizer que as amostras possuem estequiometria na superfície próxima das composições nominais, para os elementos com maior quantidade em teor em peso e em porcentagem de átomos.

A partir das micrografias das Figuras 5.9 e 5.10 pode-se notar que os pós do material formam partículas com formatos esferoidais, porém aglomerados, e as partículas se distribuem de forma homogênea em relação ao seu tamanho. Conforme foi observado para o material BiMn_2O_5 , as composições substituídas com Eu e Er, também possuem o tamanho médio das partículas da ordem de 300 nanômetros. Esse fato também foi atribuído ao método de síntese empregado.

Nas Figuras 5.13 e 5.14 os mapeamentos de elementos químicos por EDS evidenciam uma boa distribuição dos elementos para os dois materiais, não havendo concentração significativa de nenhum deles em nenhum ponto da micrografia, com exceção do Er. Isso está mais uma vez de acordo com a análise de DRX, utilizando o MR, de que os materiais são monofásicos.

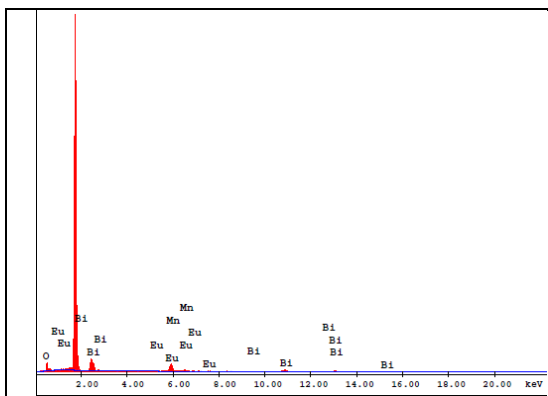


Figura 5.11 - Espectro obtido por EDS da superfície do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4h.

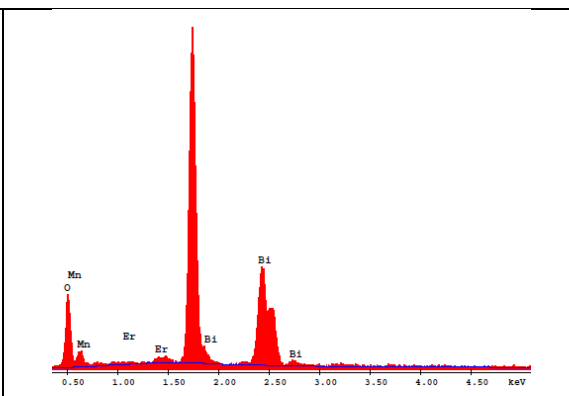


Figura 5.12 - Espectro obtido por EDS da superfície do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4h.

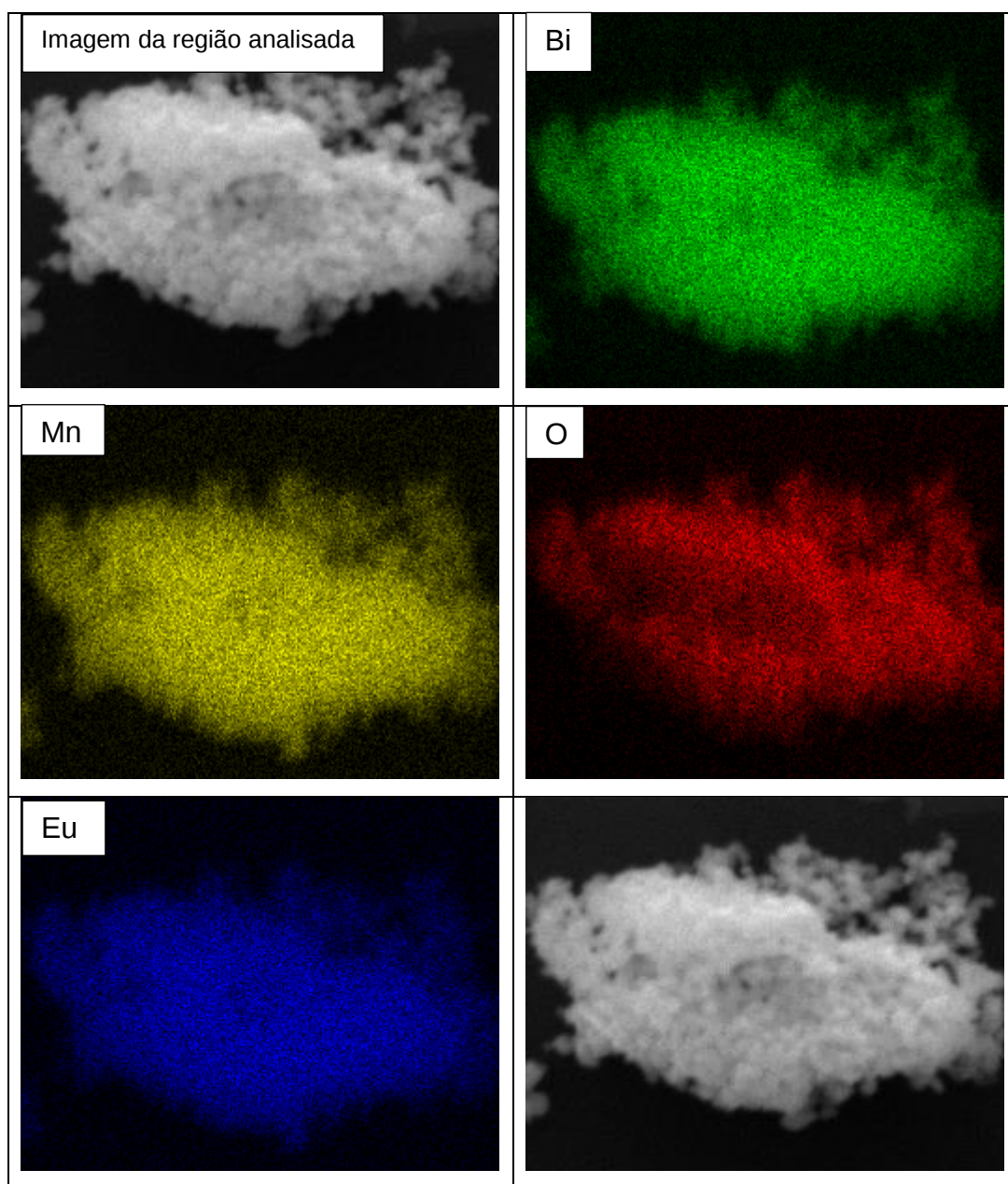


Figura 5.13 - Imagem de Microscopia eletrônica do pó com mapeamento dos elementos químicos do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4 horas.

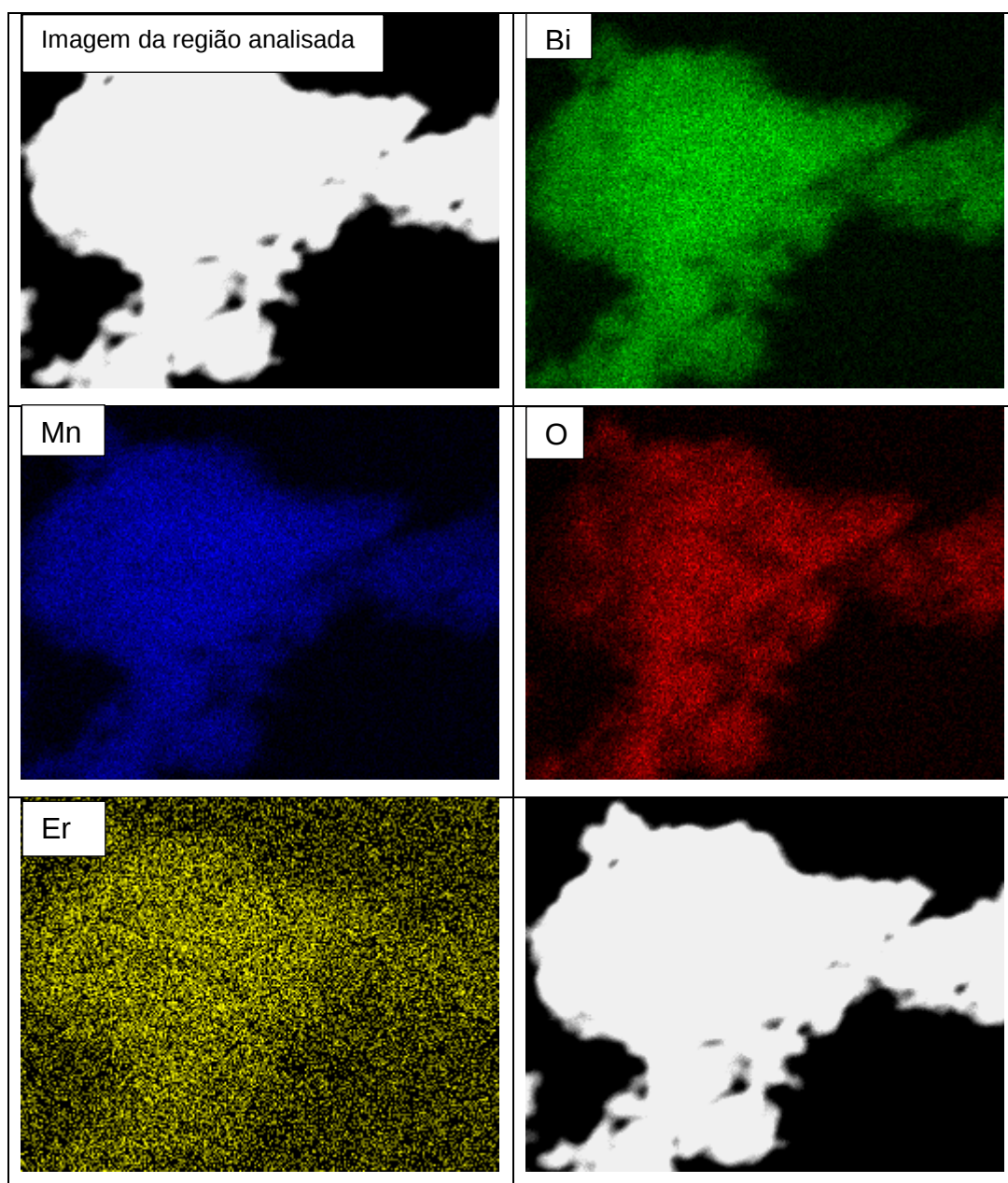


Figura 5.14 - Imagem de Microscopia eletrônica com mapeamento dos elementos químicos do pó de $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ obtido pelo MRC e tratado a 900°C por 4 horas.

5.1.3 - Síntese e Caracterização dos Materiais obtidos via reação no estado sólido.

Visto que os materiais com composição BiMn_2O_5 , preparado pelo método da combustão apresentaram excelentes propriedades estruturais e magnéticas (vide seções 5.1.1 e 5.2), outro método de síntese foi utilizado para a obtenção dessa fase.

Foram feitas amostras do material com a composição nominal BiMn_2O_5 pelo método de reação em estado sólido, as e condições de síntese estão listados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14 - Composições nominais e condições de tratamento térmico para amostras obtidas pelo MRES.

Amostra: Composição Nominal	Tratamento Térmico* (°C)	Tempo de Tratamento Térmico (horas)	Atmosfera de tratamento
BiMn_2O_5	700, 750 e 800	24	Ar atmosférico

* Os materiais foram submetidos a tratamentos térmicos com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

O procedimento detalhado adotado nesse trabalho pode ser visto na ilustração dos equipamentos e métodos empregados, que estão na Figura 5.15 abaixo. Uma vez conhecida às temperaturas de tratamento térmico para a obtenção do material, os pós dos precursores moídos e prensados na forma de pastilha foram submetidos às temperaturas de 700°C, 750°C e 800°C por um período de 24 horas em cada temperatura.

Durante cada um dos tratamentos térmicos, o material pastilhado sofreu uma moagem em almofariz de ágata para uma maior homogeneização, reatividade e eliminação dos precursores, que ainda não haviam incorporado a rede cristalina do BiMn_2O_5 .

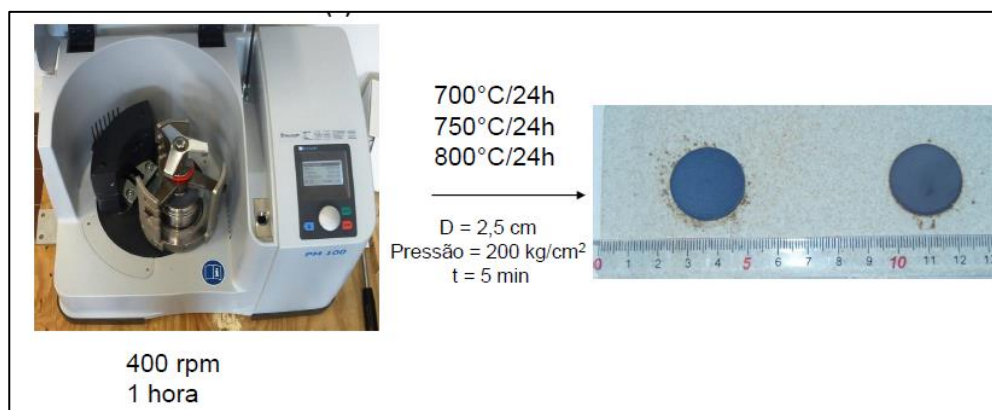


Figura 5.15 – Ilustração esquemática da preparação da amostra de BiMn_2O_5 pelo método da reação no estado sólido.

No processo de síntese pelo MRES, a mistura dos óxidos e carbonatos dos precursores dos cátions metálicos formou uma mistura de coloração cinza/platina e com os tratamentos térmicos subsequentes, foi observado que a coloração passou para o preto de tonalidade bem escura.

O estudo da cristalização para a obtenção de um material policristalino monofásico foi feito pela técnica de DRX e a Figura 5.16 mostra a evolução da formação da fase em função da temperatura.

Observa-se nos difratogramas da Figura 5.16 que o material já apresenta cristalização quando tratado termicamente a $700^\circ\text{C}/4\text{h}$. Porém, quando tratado nessa temperatura é possível observar a presença de óxido de bismuto III (Bi_2O_3) que ainda não foi incorporado à rede. Para a incorporação do Bi_2O_3 faz-se necessário o tratamento térmico em temperaturas pouco mais elevadas, $750^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $800^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Os dados coletados no difratograma foram refinados utilizando o Fullprof, e estão apresentados na Figura 5.18, no qual foi utilizado o modelo de estrutura cristalográfica da ficha (ICSD-026806), onde foi observado que o material possui padrão de difração referente ao grupo espacial $Pbam$ e estrutura do tipo ortorrômbica.

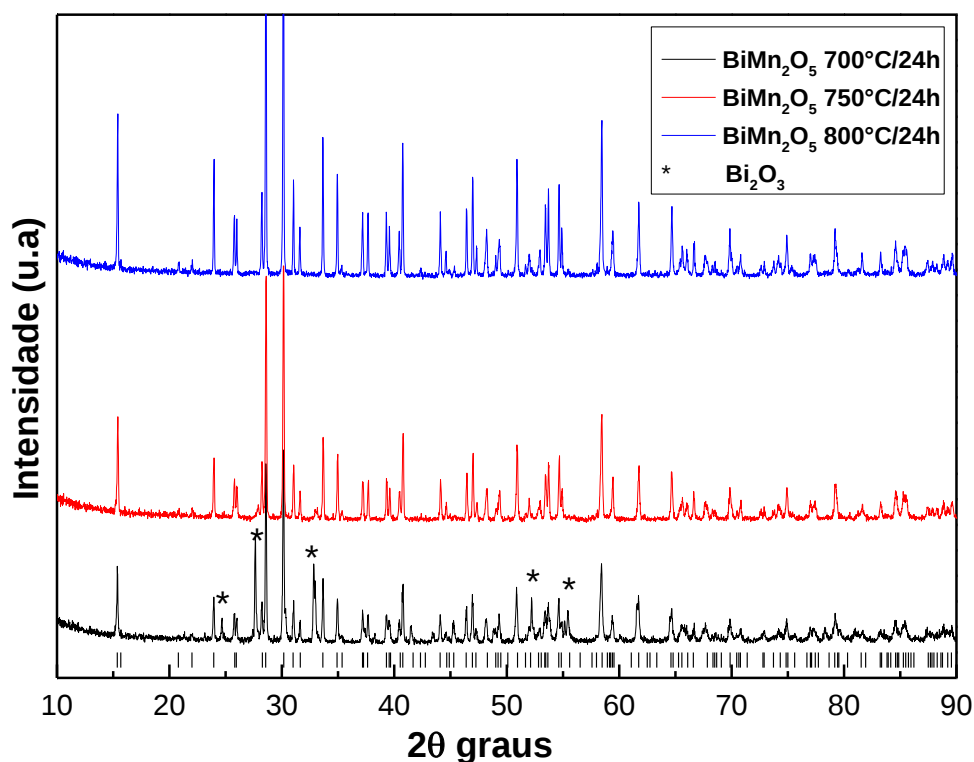


Figura 5.16 - Difratogramas coletados em modo de tempo fixo para o material de composição BiMn_2O_5 preparado pelo MRES e tratado termicamente em diferentes temperaturas por 24 horas.

As informações cristalográficas do composto BiMn_2O_5 obtido pelo MRES foram obtidas a partir medidas de DRX e foram coletadas em tempo fixo com a finalidade de serem submetidas ao refinamento estrutural pelo método de Rietveld. A metodologia empregada nesse procedimento de análise está descrita na seção 4.2. Para o refinamento não foram consideradas possíveis fases segregadas. Em relação aos parâmetros de rede, não houve mudanças significativas ao material de mesma composição obtido pelo método da combustão.

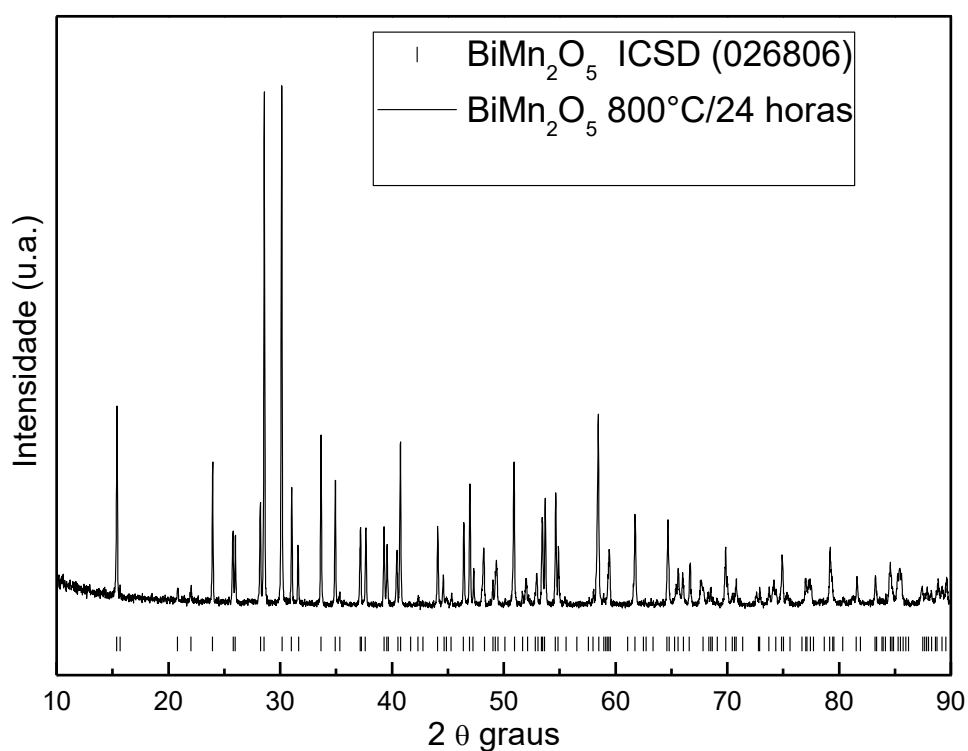


Figura 5.17 - Difratoograma da amostra do material preparados por reação em estado sólido e com composição nominal BiMn_2O_5 tratados termicamente em ar em 800°C por 24horas.

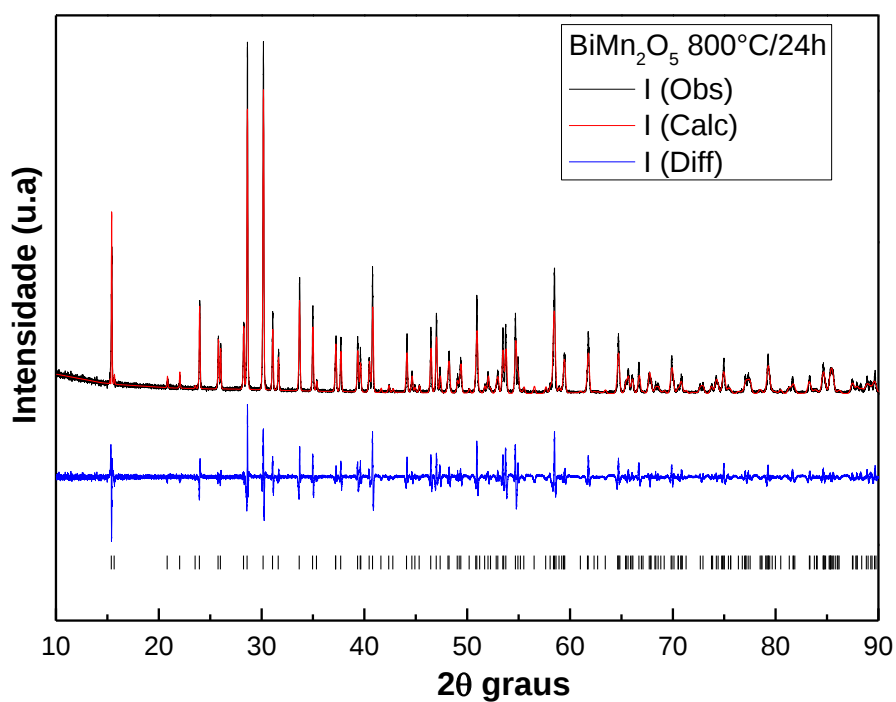


Figura 5.18 - Refinamento Rietveld para amostra BiMn_2O_5 obtida por RES e tratada em ar a $800^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Os dados obtidos no refinamento estão de acordo com dados da literatura, onde esses materiais também foram obtidos pelo MRES não havendo variação significativa nos parâmetros de rede para essa composição se compara-los aos valores obtidos nos trabalhos de Shukla e colaboradores que também obtiveram o BiMn_2O_5 por esse método de síntese (SHUKLA, *et al.*, 2008).

Tabela 5.15 - Parâmetros de rede e volume da cela unitária obtidos a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software Fullprof, para a amostra BiMn_2O_5 obtida reação no estado sólido e tratada termicamente a 800°C/24 horas.

Composição Nominal BiMn_2O_5	$R_F = 0,0598$ $\chi^2 = 6,330$	Parâmetros de rede (Å)	Sistema Ortorrômico Grupo Espacial <i>Pbam</i> $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$
		a = 7,5564(0) b = 8,5263(8) c = 5,7530(4) Volume (Å ³) 370,6636(8)	

Tabela 5.16 Posições atômicas e vibrações térmicas calculadas a partir do refinamento estrutural pelo método de Rietveld, utilizando o software FULLPROF, para a amostra BiMn_2O_5 obtida pelo MRES e tratada termicamente a 800°C/24 horas

Átomos	Posição	X	Y	Z	B (UIO)
Bi^{+3}	4g	0.35110	0.33280	0.00000	0,400
Mn^{+4}	4f	0.50000	0.00000	0.25760	0,210
Mn^{+3}	4h	0.58800	0.35030	0.50000	0,250
O ₁	4e	0.50000	0.50000	0.71500	0,678
O ₂	4g	0.61100	0.19200	0.25900	0,357
O ₃	4h	0.36500	0.05100	0.00000	0,387
O ₄	8i	0.37400	0.07700	0.50000	0,490

O material sintetizado por reação em estado sólido teve a sua homogeneidade estudada via MEV-EDS e MEV-FEG. Essas análises foram feitas conforme descrito na seção 4.2.

Na Figura 5.19 podemos observar as micrografias das amostras com magnificações de 1000x, 5000x, 10000X e 20000x. A partir destas micrografias pode-se notar que os pós do material formam aglomerados e que o tamanho dessas partículas estão na ordem de 1 μm , esse tamanho de partícula grande foi atribuído ao fato do tempo de tratamento térmico ser feito durante um intervalo grande de tempo. Os resultados obtidos na análise de MEV-EDS indicam que o material possui uma estequiometria próxima de 2:1 para Mn:Bi, o que está de acordo com a composição nominal.

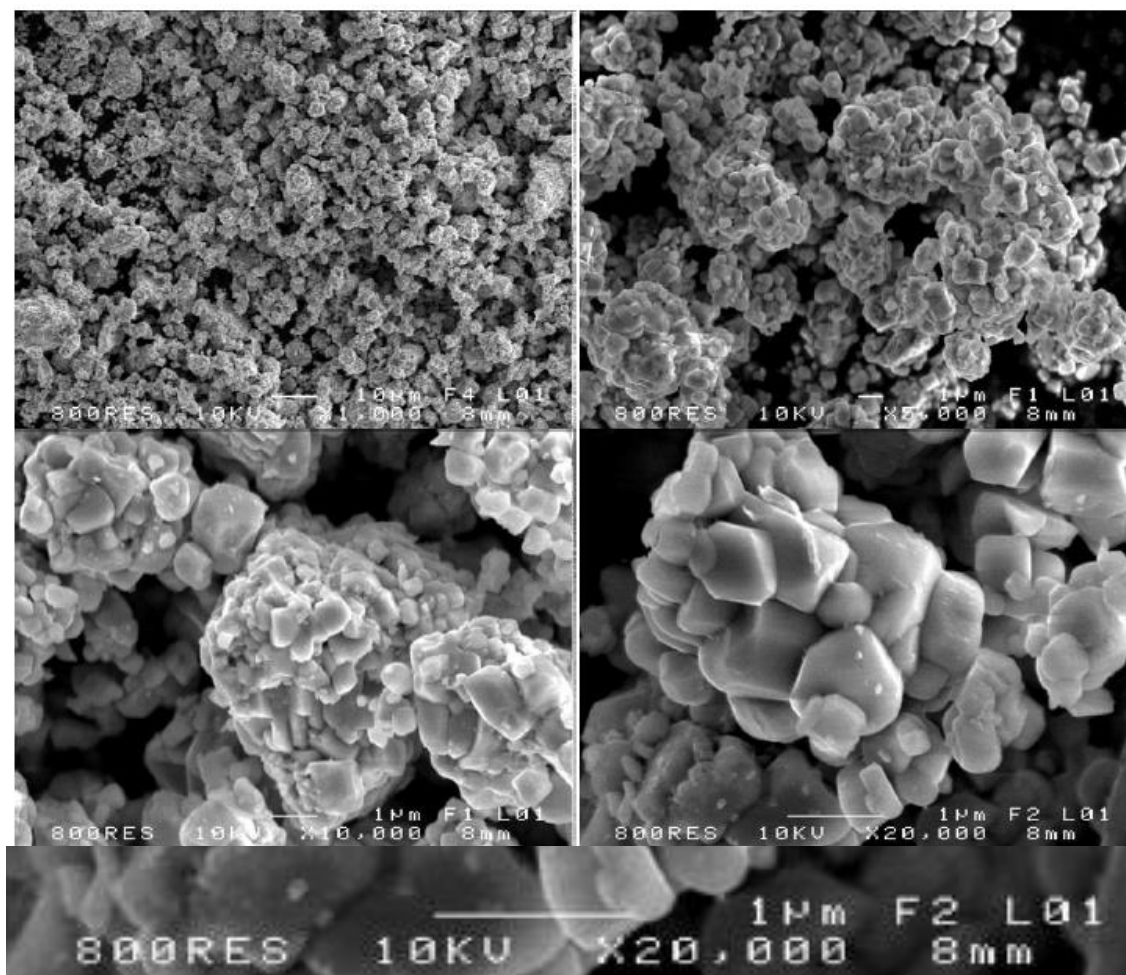


Figura 5.19. Imagem de Microscopia eletrônica do BiMn₂O₅ obtido por reação no estado sólido e tratado a 800°C por 24 horas com diferentes magnificações.

5.1.4 - Síntese e Caracterização dos Materiais obtidos via reação por hidrotérmico.

O terceiro método de síntese empregado nesse trabalho foi o método de reação hidrotérmico. As amostras foram preparadas com o intuito de se obter primeiramente um material com a composição nominal BiMn_2O_5 .

Para tal, KMnO_4 (P.A. Aldrich), MnCl_2 (P.A. Aldrich), Bi_2O_3 (99,9% Aldrich) e KOH (P.A. Shynth), foram reagidos conforme a seção 4.1.3.

No procedimento de síntese foram utilizadas quantidades estequiométricas dos reagentes, no qual (0,6 mmol) de KMnO_4 e 0,5 mmol de Bi_2O_3 foram solubilizados em água e 1mL solução de ácido nítrico (1 mol/L), respectivamente.

Em seguida a mistura das duas soluções foram submetidas a agitação com a adição de 10 mL de água deionizada. Após a dissolução dos dois reagentes, 1.4 mmol de MnCl_2 também foi adicionado a solução, na qual foi observada a formação de uma suspensão marrom escura. Nesta suspensão marrom escura foram adicionados mais 30 mL de água deionizada e 40 mL de solução de KOH 4 mol/L; o sistema foi mantido sob agitação por mais 30 minutos.

A suspensão formada foi transferida para um vaso de teflon e o conjunto transferido para um reator acoplado a um termopar controlador de temperatura.

O sistema reacional foi submetido a uma temperatura de 240 °C por 24 horas, onde ao final foi possível observar a formação de um pó preto como precipitado. O líquido sobrenadante foi retirado e o pó formado foi submetido a diferentes lavagens por centrifugação utilizando água deionizada, até o pH do sobrenadante baixar de 14 para 7. Após a etapa de lavagem, o pó foi seco em placa de petri a 100°C e submetido a tratamento térmico de 800°C durante 4 horas. O material foi submetido a medidas de DRX que o material formou outras fases conforme Figura 5.20, que foram os hidróxidos que manganês e bismuto que precipitaram, portanto essa técnica de obtenção de materiais cerâmicos seria estudada com mais detalhes e variações dos parâmetros, como pH e a

terra utilizada na dopagem, em trabalhos futuros do grupo, porém já foi publicada por outros autores.

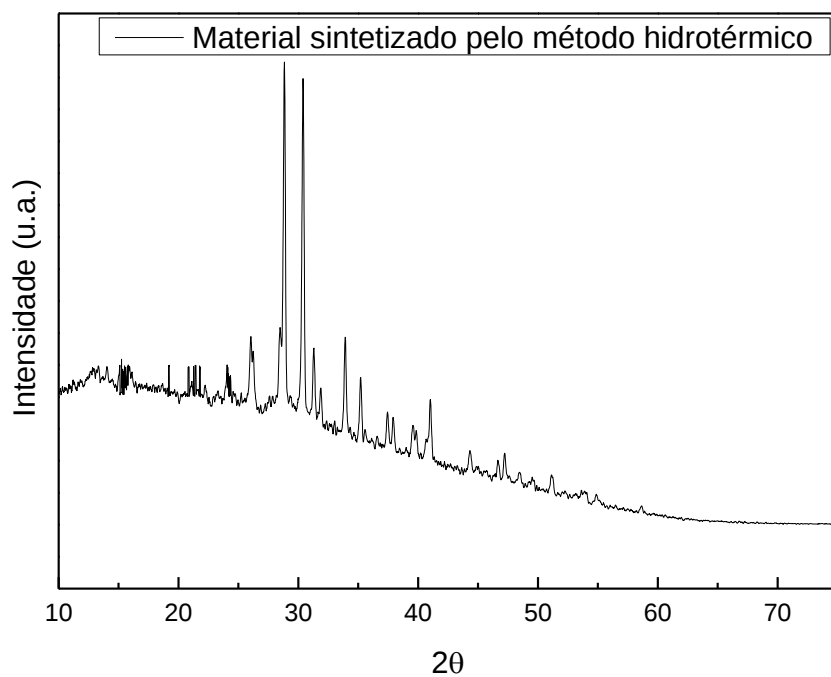


Figura 5.20 Difratoograma de raios X do material obtido pelo método hidrotérmico tratado a 800°C por 4 horas.

5.2 - Caracterização Magnética dos Materiais.

Nesta seção estão descritos e discutidos os resultados obtidos na caracterização magnética dos materiais sintetizados pelos métodos de síntese: MRC e MRES; posteriormente caracterizados por DRX associada ao refinamento estrutural pelo Método de Rietveld e microscopia eletrônica de varredura com análise por energia dispersiva de raios X. Quanto a caracterização magnética, as amostras dos materiais foram submetidas às medidas de magnetização por temperatura e magnetização por campo magnético aplicado.

5.2.1 - Materiais sintetizados pelo método da reação por combustão (MRC).

Os materiais sintetizados pelo MRC foram submetidos às medidas de magnetização por temperatura feitas em procedimentos ZFC (Zero Field Cooled) e FC (Field Cooled) com campos magnéticos aplicados de 1kOe na faixa de temperatura de 2 K a 300 K. As isotermas de magnetização $M(H)$ foram feitas na temperatura de 2 K com campo magnético aplicado variando na faixa de (– 50 até 50 kOe), a composição nominal e a relação com a caracterização estrutural das amostras estão descritas com mais detalhes a seguir.

5.2.1.1 - Caracterização magnética do BiMn_2O_5 sintetizada pelo MRC.

Na Figura 5.21 abaixo, observa-se que o material monofásico BiMn_2O_5 sintetizado pelo MRC apresenta resposta magnética típica de um material antiferromagnético, com a temperatura de Néel de valor $T_N = 41$ K, na qual a T_N foi definida como o máximo da curva de magnetização M_{ZFC} .

Durante o resfriamento com campo magnético aplicado, curva de magnetização (M_{FC}), a magnetização se superpõe perfeitamente a magnetização observada na curva M_{ZFC} para a faixa de temperatura [300 K - T_N]. Em temperaturas abaixo de T_N , a amostra apresentou um aumento na magnetização com um máximo de magnetização na temperatura $T_{m\acute{a}x} \sim 35$ K, seguido de uma diminuição da magnetização até temperaturas mais baixas.

Para $T < 10$ K observou-se um pequeno aumento na magnetização, tanto para M_{ZFC} quanto para a M_{FC} . Esse aumento é atribuído à existência de momentos de spins do manganês não emparelhados.

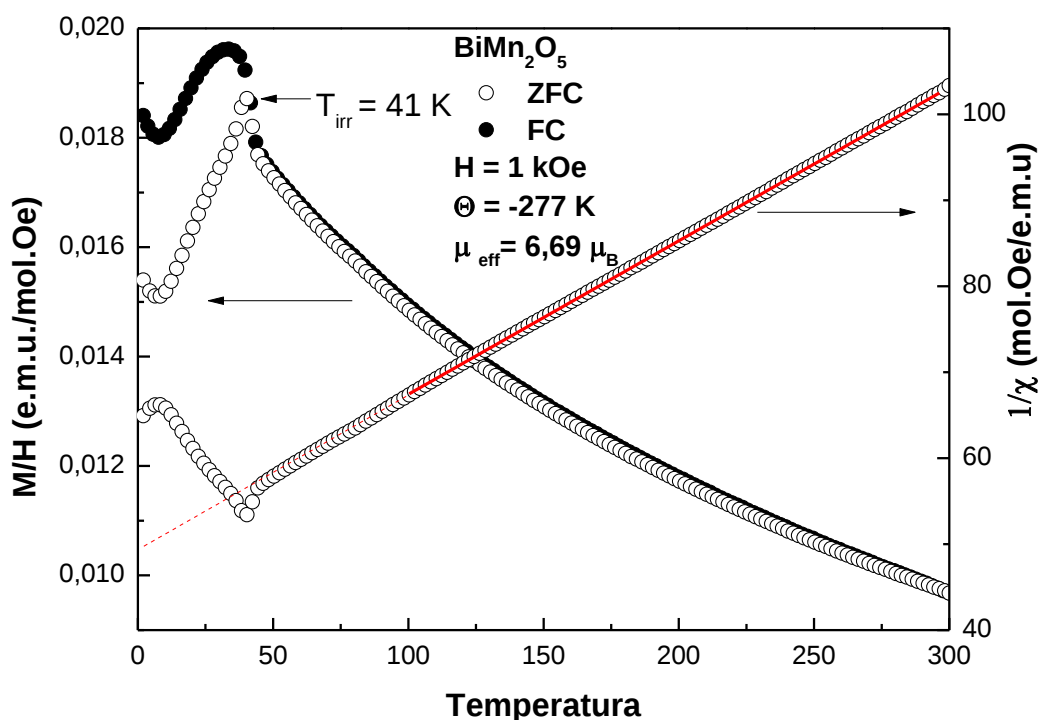


Figura 5.21 - Curvas de Magnetização por temperatura ($H = 1$ kOe), para a composição BiMn_2O_5 preparada pelo método da combustão com ureia e tratadas termicamente em 600°C , 700°C e 800°C por 4 horas em cada temperatura.

Observa-se que a magnetização ao longo da curva M_{FC} apresenta um máximo de magnetização ligeiramente diferente daquele observado na curva M_{ZFC} . Essa diferença se deve ao fato dos íons manganês apresentarem dois momentos magnéticos diferentes e ocuparem dois sítios cristalográficos distintos, o que acarreta em uma defasagem no ordenamento dos spins quando

são aplicados campos magnéticos abaixo da temperatura de transição (SHUKLA, *et al.*, 2008; MUÑOZ, *et al.*, 2005).

Na Figura 5.21 também podemos observar, à direita, a curva do inverso da susceptibilidade pela temperatura ($1/\chi$ versus T). Essa curva construída a partir dos valores dos dados experimentais permite calcular o valor do momento magnético do material e avaliar as interações magnéticas das diferentes subredes. A regressão linear dos dados do inverso da susceptibilidade de 100 K a 290 K forneceram valores de temperatura de Curie-Weiss ($\Theta \sim -277$ K), que evidencia um caráter antiferromagnético das interações.

O pequeno aumento observado na magnetização M_{FC} em temperaturas abaixo de T_N pode ser atribuído a uma interação ferromagnética fraca devido às interações de dupla-troca $Mn^{3+}-Mn^{4+}$, ou também ao efeito “*canting*” dos momentos magnéticos antiparalelos. Essas interações magnéticas observadas para o material de composição $BiMn_2O_5$ são mais fracas que as interações observadas na dopagem do material com 10 at. % de Eu e com composição nominal $Bi_{0,9}Eu_{0,1}Mn_2O_5$, do qual as respostas magnéticas serão discutidas na próxima seção.

Esses resultados corroboram os da literatura, em que a perovisquita $BiMn_2O_5$ obtida pelos métodos de síntese hidrotérmico, reação no estado sólido e decomposição do citrato, apresenta temperatura de transição antiferromagnética da ordem de $T_N \sim 40$ K e $\Theta \sim -277$ K (CHEN, *et al.*, 2007) (KANN, *et al.*, 2012) (MUÑOZ, *et al.*, 2005).

5.2.1.2 – Caracterização magnética do $Bi_{0,9}Eu_{0,1}Mn_2O_5$ sintetizado pelo MRC.

Com o intuito de investigar a eventual correlação entre uma mudança nas propriedades magnéticas dessa família de compostos associadas às modificações estruturais, por efeito de comparação, foram adotadas as mesmas condições de medidas da composição $BiMn_2O_5$ para o material de composição nominal $Bi_{0,9}Eu_{0,1}Mn_2O_5$.

O íon európio no estado trivalente (Eu^{3+}) possui um magnetismo fraco do tipo Van Vleck (VLECK, 1932), sendo que o mesmo substitui o íon Bi^{3+} no sítio cristalográfico $4g$. A contribuição magnética do íon Van Vleck Eu^{3+} é negligenciável se comparada à contribuição magnética dos íons Mn^{3+} e Mn^{4+} para a resposta magnética do material.

Na Figura 5.22 pode-se observar as curvas de magnetização por temperatura para a amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizada pelo MRC. A curva obtida no procedimento ZFC mostra que o material se comporta de maneira similar à composição não dopada, ou seja, apresenta um comportamento típico antiferromagnético. A resposta magnética aumenta progressivamente até $T = 37$ K, temperatura na qual a magnetização diminui abruptamente; esse máximo de magnetização ocorre a $T_N = 37$ K, a temperatura de Néel para esse material.

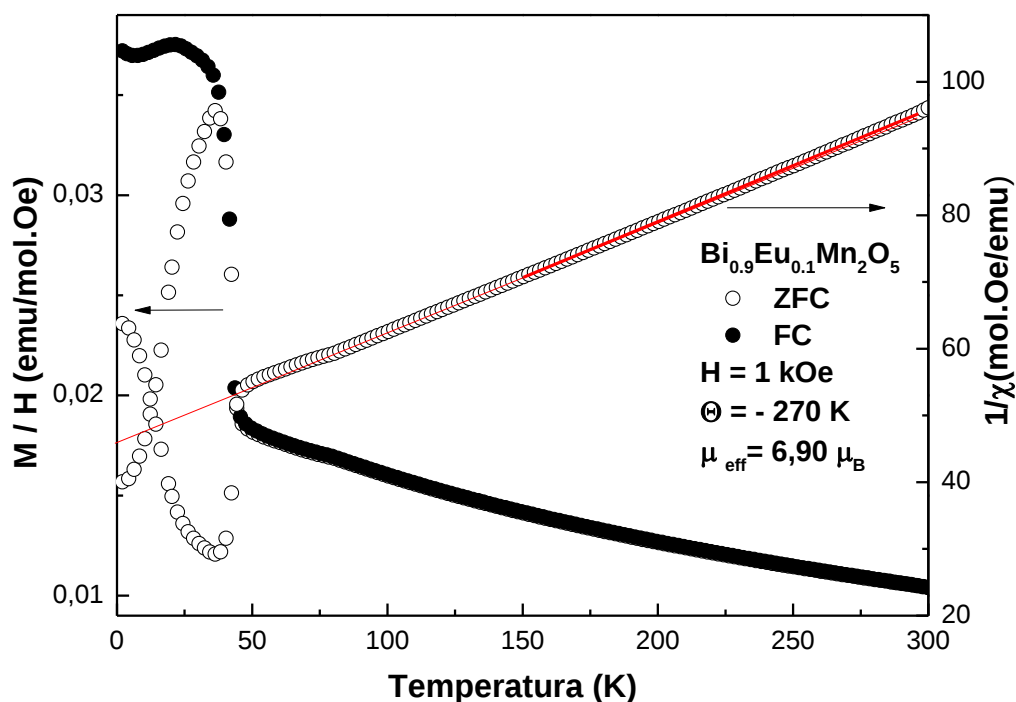


Figura 5.22 - Curvas de Magnetização por temperatura ($H = 1$ kOe), para a composição $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ preparada pelo método da combustão com ureia e tratadas termicamente em 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 4 horas em cada temperatura.

A magnetização em função da temperatura é totalmente reversível para temperaturas acima de T_N , e demonstra que o material é paramagnético quando

$T > T_N$. Abaixo de T_N , a magnetização M_{FC} aumenta e atinge um valor praticamente constante para o intervalo de temperatura $2 < T < 25$ K.

A extrapolação e a análise da curva $1/\chi$ vs T através de uma regressão linear permitiu encontrar o valor experimental para o momento paramagnético efetivo da ordem de $6,90 \mu_B$, similar aos valores encontrados na literatura e que são maiores que o valor teórico esperado de $6,24 \mu_B$, enquanto a temperatura de Curie-Weiss (Θ_W) é da ordem de -270 K que também corrobora os dados da literatura para a família RMn_2O_5 .

A fim de propor um esclarecimento para a diferença observada no comportamento magnético dos materiais não dopado e dopado com európio, $BiMn_2O_5$ e $Bi_{0.9}Eu_{0.1}Mn_2O_5$ respectivamente, foi esboçada em uma mesma figura (Figura 5.23) as curvas de magnetização por temperatura em modo ZFC/FC para os dois materiais.

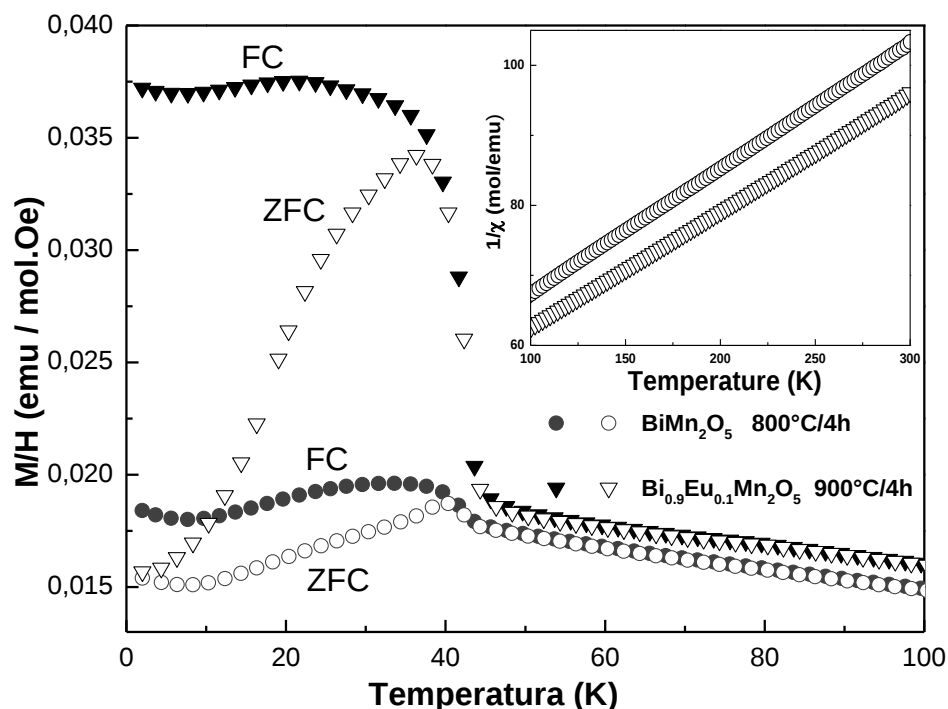


Figura 5.23 – Susceptibilidade magnética versus temperatura do lado esquerdo e o seu inverso (*insert*). Medidas feitas com campo aplicado de 1 kOe para as amostras $BiMn_2O_5$ e $Bi_{0.9}Eu_{0.1}Mn_2O_5$.

Os dois materiais apresentam um comportamento global similar, em que os máximos de magnetização observados nas curvas ZFC são de $T_N = 41$ K e

37 K, e os momentos magnéticos efetivos são da ordem de $6,69 \mu_B$ e $6,90 \mu_B$, para os materiais BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$, respectivamente; os valores da temperatura de Curie-Weiss ($\Theta_W = -277 \text{ K}$ e -270 K) são relativamente próximos. As temperaturas de transição ferromagnéticas (T_C) são idênticas e foram calculadas através da intersecção de duas linhas retas esboçadas logo acima e abaixo de T_C .

No entanto, nota-se que apesar da presença de uma transição PM-FM (paramagnética-ferromagnética) com $T_C = 44,3 \text{ K}$, nenhuma componente ferromagnética é observada nas curvas de magnetização por campo aplicado $M(H)$ medidos na temperatura de 2 K, conforme mostra a Figura 5.24.

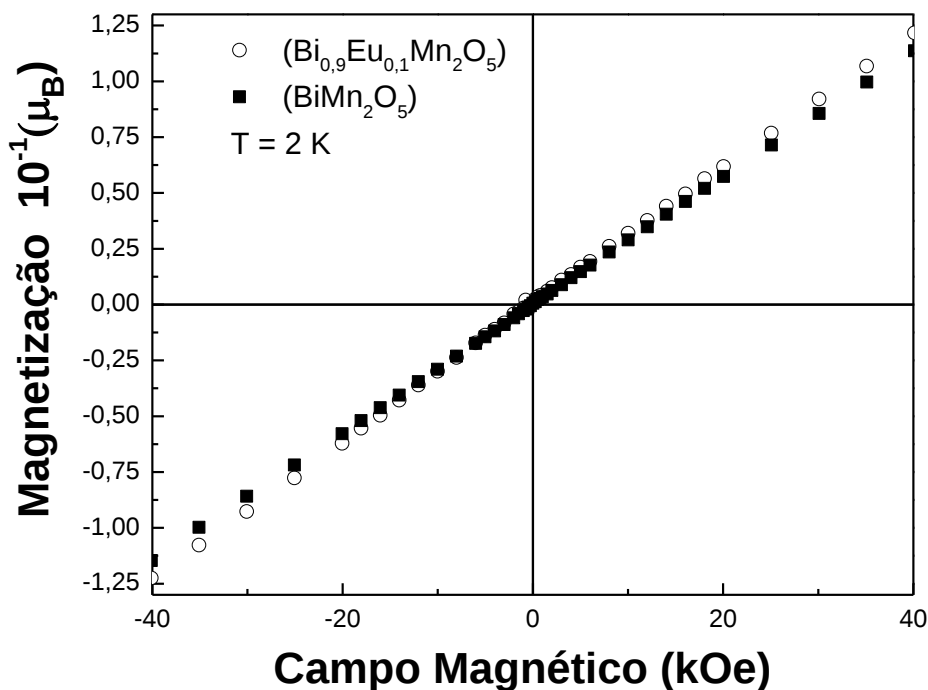


Figura 5.24 Isotermas de magnetização obtida em $T = 2 \text{ K}$, para as amostras BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizadas pelo MRC e tratadas termicamente a $800^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $900^\circ\text{C}/4\text{h}$, respectivamente.

Observa-se na Figura 5.24 que a variação da magnetização com o campo magnético aplicado é estritamente linear e passa pela origem ($M = 0$ quando $H = 0$), o que confirma a predominância de um estado antiferromagnético à baixa temperatura.

Outras observações podem ser feitas analisando a Figura 5.23: Primeiro, a diferença nos valores de susceptibilidade magnética no estado ordenado; segundo a evolução praticamente constante da magnetização na curva FC para a amostra dopada com Eu abaixo de 30 K.

Conforme descrito anteriormente, é sabido que o Eu^{3+} é um íon de Van Vleck e uma resposta magnética não intrínseca pode ser esperada desses íons nessa faixa de temperatura (0 até 10 K) (VLECK, 1932). Em consequência, uma maior magnetização M_{FC} no sistema $\text{Bi}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ é atribuída a um acoplamento ferromagnético mais efetivo entre os momentos magnéticos de manganês, provavelmente devido à contração da célula unitária ao substituir Bi por Eu.

As modificações dos parâmetros de rede e, provavelmente, a distorção do sítio pirâmide tetragonal devido ao efeito Jahn-Teller do íon Mn^{+3} (KUMAR e VENKATESWARAN, 2011), podem ser os responsáveis por originar o acoplamento antiferromagnético dos momentos, trazendo um componente ferromagnético adicional no caso da amostra dopada com o Eu, aumentando, assim, a contribuição ferromagnética a baixas temperaturas.

O segundo ponto mencionado acima é a magnetização praticamente constante à baixa temperatura observada na curva FC (M_{FC}), para o material dopado com Eu. Isso pode ser atribuído às características anisotrópicas da perovisquita do tipo de mulita EuMn_2O_5 , em contraste com o BiMn_2O_5 que não apresenta anisotropia (GOLOVENCHITS, SANIN e BABINSKII, 1997).

Neste trabalho, os métodos experimentais adotados para o preparo dos pós policristalinos para as medidas de magnetização podem provocar alguma reorientação de grãos e/ou partículas devido à anisotropia magnética, ao contrário dos relatos feitos por Golovenchits *et al*, em amostras na forma de monocristais (GOLOVENCHITS, SANIN e BABINSKII, 1997).

Esta anisotropia pode também ser responsável pela menor histerese entre as curvas de magnetização nos modos ZFC e FC, no caso da amostra BiMn_2O_5 , embora este sistema tenha sido relatado por Golovenchits *et al*, como isotrópico do ponto de vista magnético. Outros autores também encontraram o mesmo comportamento para a referida histerese em amostras de composição BiMn_2O_5

(MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002). A anisotropia magnética também pode explicar as pequenas diferenças nos valores de T_N do material obtidos por diferentes métodos ($T_N = 39$ K (MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002), $T_N = 40$ K (GOLOVENCHITS, SANIN e BABINSKII, 1997) e $T_N = 41$ K no presente trabalho).

O *inset* na Figura 5.23 mostra uma comparação do inverso da susceptibilidade magnética para as duas amostras na região de estado paramagnético. Como mostrado anteriormente, as constantes magnéticas obtidas para a regressão linear pelo inverso da susceptibilidade pela temperatura ($1/\chi$ -vs- T) no intervalo de 100 a 300 K, permitiu encontrar a temperatura de Curie-Weiss $\Theta_{WC} = -277$ K e -270 K e os valores de $\mu_{eff} = 6,69 \mu_B$ and $6,90 \mu_B$, para as amostras BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$, respectivamente.

Estes valores são muito semelhantes aos relatados na literatura para a perovisquita BiMn_2O_5 obtida pelos métodos hidrotérmico, reação no estado sólido e por decomposição do citrato, $\Theta_{WC} \sim -270$ K e $\mu_{eff} = 6.9 \mu_B$ (SUN, CHENG, *et al.*, 2006; SHUKLA, MOLLLAH, *et al.*, 2008; KUMAR e VENKATESWARAN, 2011; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002), que são valores maior que o momento magnético de $6.24 \mu_B$ esperados para as contribuições não interagentes entre os íons Mn^{3+} e Mn^{4+} no estado paramagnético.

Algumas considerações devem ser feitas em relação à coexistência de um ordenamento AFM e outro FM. É bastante evidente que os valores negativos altos para a temperatura de Curie-Weiss (~ -270 K e -277 K encontrado neste trabalho) são um indicativo da natureza ferrimagnética de ambas as composições, o que pode ser extrapolado para os outros componentes da família RMn_2O_5 (SUN, CHENG, *et al.*, 2006; KUMAR e VENKATESWARAN, 2011; SHUKLA, MOLLLAH, *et al.*, 2008; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2005; ALONSO, CASAIS, *et al.*, 1997).

5.2.1.3 - Caracterização magnética da amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizada pelo MRC.

Com o intuito de explorar os fenômenos ligados à deformação estrutural e os correlacionar às variações da resposta magnética, foi sintetizado da mesma maneira que para a amostra com íons Eu^{3+} um material dopado com a substituição parcial do íon Bi^{3+} (1,170 Å) pelo íon Er^{3+} (1,004 Å), de raio iônico inferior ao do íon Eu^{3+} (1,066 Å).

Na Figura 5.25 pode-se observar o comportamento da curva de magnetização obtida nos procedimentos ZFC/FC para essa amostra $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$, na qual foi utilizado o mesmo procedimento adotado na caracterização das outras amostras BiMn_2O_5 pura e parcialmente substituída com 10 at.% de Eu.

É possível observar duas transições para esse material: a primeira delas que ocorre à alta temperatura e se manifesta próxima da temperatura de 200 K, temperatura na qual as curvas M_{ZFC} e M_{FC} começam a se separar. Uma segunda transição ocorre à baixa temperatura, com um máximo acentuado onde $T_{\text{max}} = 36$ K, que pode ser atribuída a uma resposta antiferromagnética, com uma T_{N} nesse ponto, similar a interpretação feita para os materiais de composição BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

Utilizando o mesmo método que foi usado para calcular T_{C} para as amostras BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$, pôde ser encontrado um valor de $T_{\text{C}} \sim 55$ K, bem acima do valor de $T_{\text{C}} = 44.3$ K obtidos para a amostra pura e dopada com Eu.

Em temperaturas mais baixas, um aumento significativo da magnetização (ZFC/FC) é observado. Essa magnetização pode ser atribuída à presença dos íons Er^{3+} desemparelhados.

A partir dessas observações, podemos interpretar esse comportamento como a superposição de duas contribuições: uma delas sendo devido à presença da fase BiMn_2O_5 dopada com pequenas quantidades pelos íons Er^{3+} , e

uma outra, com a presença da fase parasita do Er_2O_3 presente em pequenas quantidades, que possivelmente não reagiu durante o processo de síntese.

Diante disso, pode-se concluir que o efeito da distorção estrutural da rede devido à diferença entre os raios iônicos do Bi^{3+} e do Er^{3+} tem uma influência direta no comportamento magnético desses materiais, visto que a temperatura de transição ferromagnética T_C aumenta de 44,3 K a 55 K, quando comparamos as manganitas BiMn_2O_5 e $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$.

Esse fato é confirmado pela presença de uma resposta ferromagnética fraca observada nas medidas de magnetização por campo aplicado $M(H)$ na temperatura de 2 K, em que se observa uma histerese fraca (*insert*) superposta a uma resposta paramagnética do íon Er^{+3} , conforme evidencia a Figura 5.26.

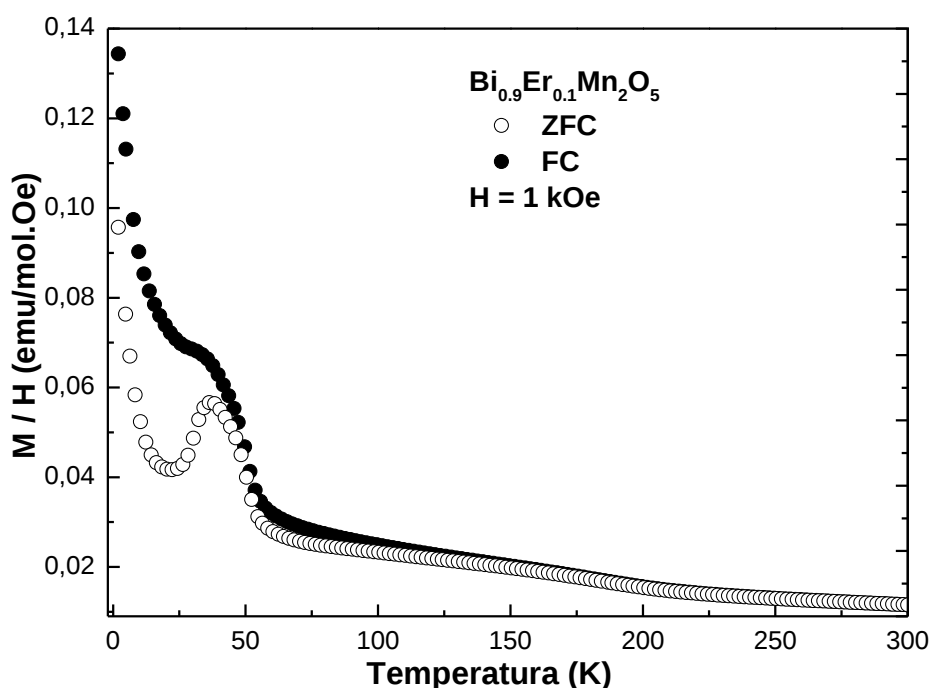


Figura 5.25. Curvas de Magnetização por temperatura ($H = 1\text{kOe}$), para a composição $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ preparada pelo método da combustão com ureia e tratadas termicamente em 600°C , 700°C , 800°C e 900°C por 4 horas em cada temperatura.

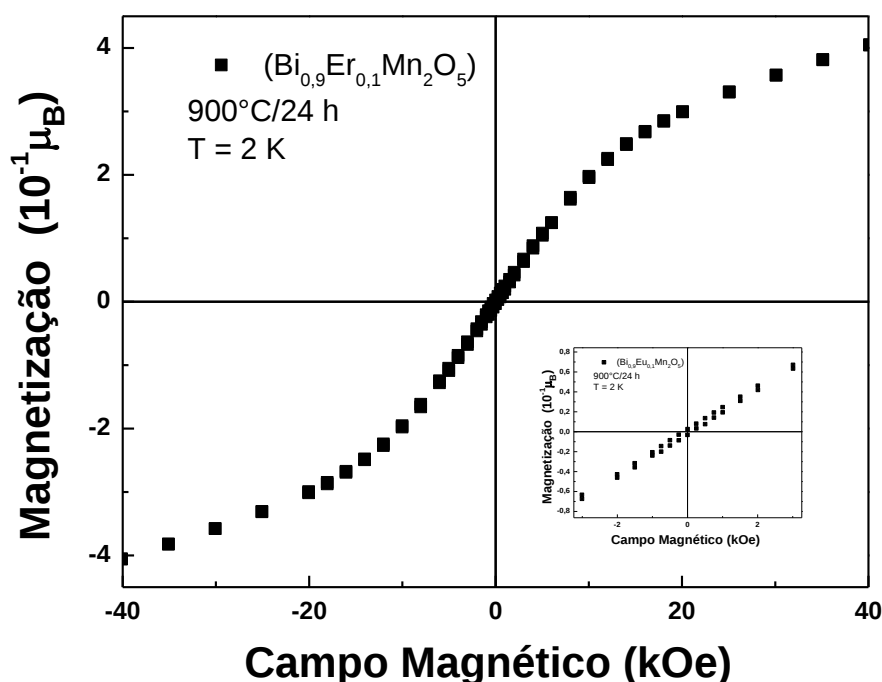


Figura 5.26. Isotherma de magnetização obtida em $T = 2 \text{ K}$, para a amostra $\text{Bi}_{0.9}\text{Er}_{0.1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizada pelo MRC e tratada termicamente a $900^\circ\text{C}/4\text{h}$.

As constantes magnéticas obtidas para a regressão linear pelo inverso da susceptibilidade pela temperatura ($1/\chi$ vs T) no intervalo de 240 a 300 K permitiu encontrar para essa amostra a temperatura de Curie-Weiss da ordem de $\Theta_W = -160 \text{ K}$ e momento magnético efetivo $\mu_{\text{eff}} = 6,55 \mu_B$.

O valor menos negativo da temperatura de Curie-Weiss para a amostra com 10% *at.* de Er^{3+} , quando comparado aos valores das outras duas amostras - 277 K e -270 K, respectivamente, evidencia a presença de uma componente ferromagnética suplementar. Entretanto, o valor do momento magnético ($6,55 \mu_B$) é menor que os valores obtidos para as outras amostras que é da ordem de $6,90 \mu_B$. Este valor devido à presença dos íons Er^{3+} que possui momento magnético. A explicação para esse fato é associada ao fato de que existe uma orientação antiferromagnética nas sub-redes do Er e do Mn.

5.2.2 – Síntese pelo método da reação no estado sólido (MRES).

As medidas magnéticas obtidas para as amostras sintetizadas pelo método de reação em estado sólido (MRES) foram feitas de maneira similar as medidas para os materiais obtidos por combustão por ureia, porém nas medidas de medidas de M vs. T o campo aplicado foi de 100 Oe.

5.2.2.1 – Caracterização Magnética da amostra BiMn_2O_5 obtida pelo método da reação no estado sólido (MRES).

Pode-se observar na Figura 5.27 que tanto no procedimento ZFC, quanto no procedimento FC, o material se comporta como um material típico antiferromagnético, com uma temperatura de Néel T_N de 40 K. Esse resultado está de acordo com os dados encontrados na literatura para esse material.

Uma anomalia pode ser observada na magnetização do material para uma temperatura próxima de 170 K. Essa anomalia de origem desconhecida coincide com a observada na Figura 5.25 para a amostra do material dopado com Érbio e sintetizado pelo MRC. Não é possível observar na Figura 5.27 outras respostas magnéticas, exceto aquelas intrínsecas dos íons Mn, de onde se pode levantar a hipótese de que essa anomalia é devida a uma reorientação dos momentos magnéticos na estrutura.

Quando se compara as respostas magnéticas nas Figuras 5.21 e 5.27, que são as curvas M vs T para amostras de composição BiMn_2O_5 sintetizadas pelo MRC e MRES, respectivamente, observa-se que a magnetização para as curvas M_{ZFC} são praticamente idênticas, inclusive os valores obtidos de magnetização.

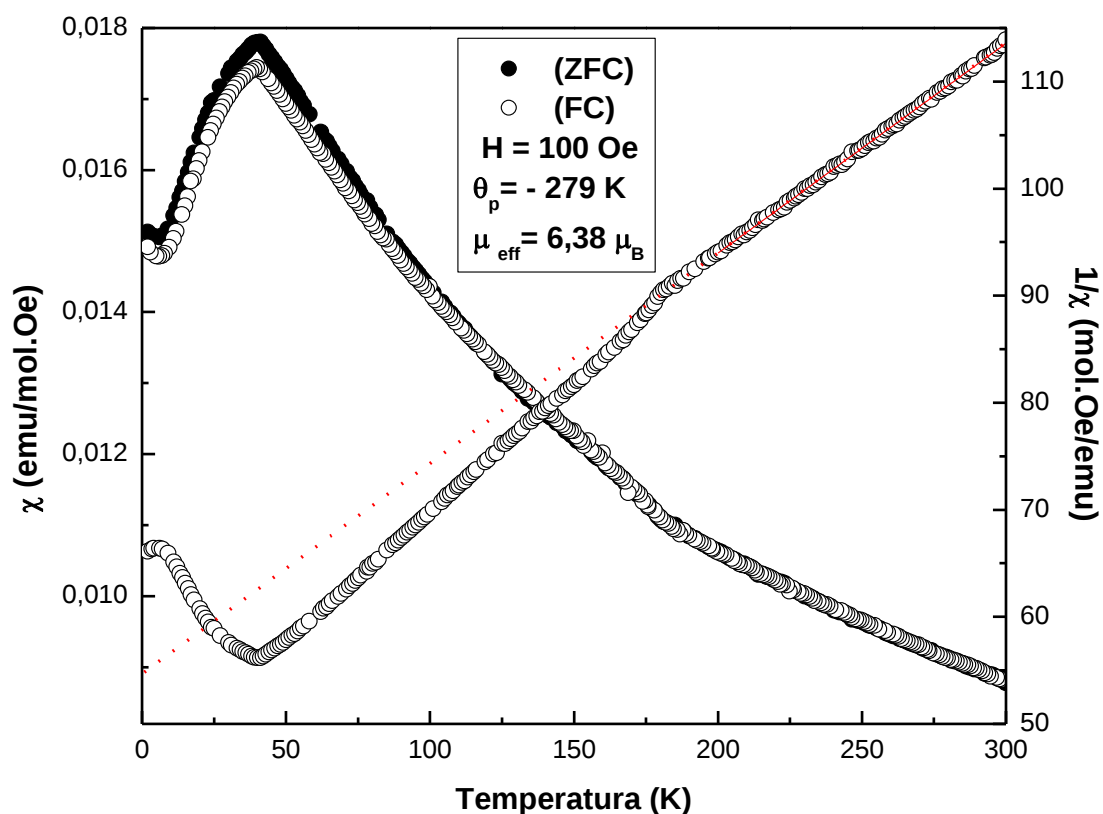


Figura 5.27 - Lado esquerdo: Curvas $M \times T$ da amostra BiMn_2O_5 em campos de 100 Oe. Lado direito: Curvas $1/\chi \times T$.

Por outro lado, a magnetização M_{FC} obtida durante o resfriamento, com o campo magnético aplicado, muda completamente, sendo que apresenta comportamento reversível para o material preparado pelo MRES. Isso corresponde a um comportamento típico antiferromagnético, sem a presença de nenhuma componente ferromagnética adicional, como apresentou o material obtido pelo método da reação de combustão MRC.

Podemos então concluir que o comportamento intrínseco da composição BiMn_2O_5 é aquele apresentado na Figura 5.27, desconsiderando a anomalia a 170 K de origem desconhecida.

Uma análise da curva do inverso da susceptibilidade usando a lei de Curie-Weiss no intervalo de medidas de (180 a 300 K), conforme mostrado na Figura 5.27 permitiu a obtenção de valores experimentais encontrados para o momento paramagnético efetivo da ordem $6,38 \mu_B$ que está próximo do valor teórico esperado de $6,24 \mu_B$, enquanto a temperatura de Θ_w é da ordem de -279 K que também corrobora os dados da literatura (SUN, CHENG, *et al.*, 2006;

KUMAR e VENKATESWARAN, 2011; SHUKLA, MOLLLAH, *et al.*, 2008; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2002; MUÑOZ, ALONSO, *et al.*, 2005; ALONSO, CASAIS, *et al.*, 1997).

As medidas de $M(H)$ feitas a 2 K e a 10 K (Figura 5.28) apresentam uma variação completamente linear e reversível, e confirmam o comportamento antiferromagnético do material, sem a presença de nenhuma componente ferromagnética.

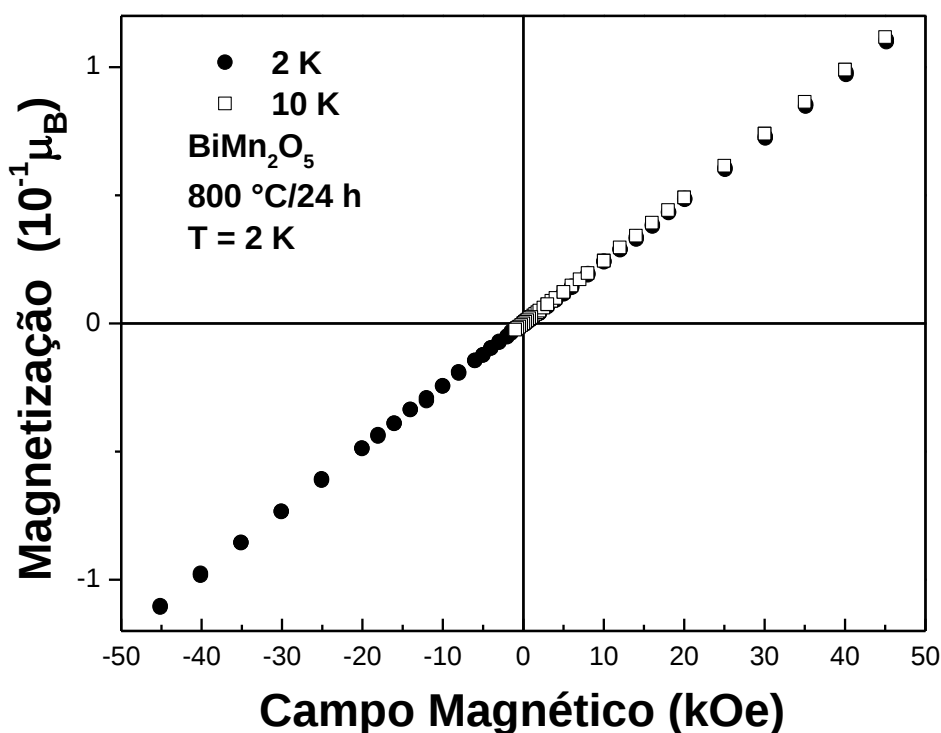


Figura 5.28 - Isotermas de magnetização obtida em $T = 2$ e 10 K, para o material BiMn_2O_5 sintetizado por reação em estado sólido e tratado termicamente em $800^\circ\text{C}/24\text{h}$.

Os valores obtidos na caracterização magnética para o material obtido pelo MRC neste trabalho estão de acordo com os valores obtidos para a amostra de mesma composição sintetizada pelo MRES que é mais tradicional no preparo de cerâmicas. Isto confirma a eficácia dos dois métodos de síntese empregados no preparo das amostras cerâmicas, objetivo principal do desenvolvimento deste projeto de doutorado, que é o de obtenção de manganitas que podem apresentar multiferroicidade.

Uma vez obtido o material BiMn_2O_5 pelo MRC, as sínteses de novas composições com a substituição do Bi por outros cátions (Er e Eu) foram feitas com o objetivo de estudar a influência dos estados de valência mista nas interações (ferro) ou (antiferro) e as distorções da rede geradas pela substituição, onde foi possível observar mudanças no comportamento magnético dos materiais com terra rara na composição.

Sendo assim, a contribuição principal deste trabalho foi a de relatar um método de síntese (MRC) de um material cerâmico com propriedades magnéticas e possivelmente multiferróicas com reagentes de baixo custo e a temperaturas intermediárias.

6. CONCLUSÕES

No decorrer do desenvolvimento deste projeto de doutorado foi estudada a síntese de amostras cerâmicas por três métodos diferentes, sendo que houve sucesso na obtenção de materiais com composição $\text{Bi}_{1-x}\text{M}_x\text{Mn}_2\text{O}_5$ ($\text{M} = \text{Eu}$ e Er e, $x = 0,1$) preparadas pelo método de combustão com ureia e BiMn_2O_5 por reação em estado sólido.

O método da reação no estado sólido permitiu obter materiais com composição BiMn_2O_5 e sem a segregação de fases indesejáveis, nas quais os valores das constantes magnéticas corroboram os valores da literatura, com BiMn_2O_5 possui T_N próximas de 40 K (ZFC) e 36 K (FC).

O material de composição BiMn_2O_5 obtido pelo MRC é monofásico com boa distribuição do tamanho de partículas e em escala nanométrica (aproximadamente 300 nm), no qual foi empregado um tratamento térmico de (800°C/4horas) em atmosfera, bem inferior ao tempo de preparo das amostras pelo método da reação no estado sólido, que foi de 24 horas na mesma temperatura.

O método de reação por combustão também permitiu que amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Eu}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ monofásicas fossem obtidas pelo método da reação por combustão. Nestas amostras, a substituição do Eu^{+3} no sítio do Bi^{+3} distorce a estrutura cristalográfica nos sítios octaédricos (Mn^{+3}) e tetraédricos (Mn^{+4}) da perovskita; fazendo com que o material apresente resposta ferrimagnético, com $T_N < 40$ K (ZFC) e $T_C \sim 44$ K (FC).

As amostras de $\text{Bi}_{0,9}\text{Er}_{0,1}\text{Mn}_2\text{O}_5$ sintetizadas pelo método da reação, apresentam segregação de fase secundária, tendo o material um comportamento ferrimagnético com T_C acima de 55 K (FC), com alto valor de susceptibilidade magnética a baixa temperatura, o que indica a presença em pequenas quantidades da fase secundária Er_2O_3 .

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALONSO, J. A. et al. A structural study from neutron diffraction data and magnetic properties of RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{La}$, rare earth). **Journal Physics Condensed Matter**, 9, 1997. 8515-8526.

ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **The Science and Engineering of Materials**. 4^a. ed. [S.l.]: Thomson, v. 1, 2003.

ASTROV, D. N. The magnetoelectric effect in Antiferromagnetics. **Soviet Physics Jept-USSR**, 11, 1960. 708-709.

BLAKE, G. R. et al. Spin structure and magnetic frustration in multiferroic RMn_2O_5 ($\text{R}=\text{Tb}$, Ho , Dy). **Physical Review B**, 71, 2005. 214402(1-9).

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de Raios X em cristais**. Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

BRZOZOWSKI, E.; CASTRO, M. S. Synthesis of barium titanate improved by modifications in the kinetics of the solid state reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, 20, 2000. 2347–2351.

BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. D. **Physics of magnetism and magnetic materials**. 1^a. ed. New York: Kluwer Academics/Plenum Publishers, v. 1, 2003. 182 p.

CALLISTER JR, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia de Materiais**. Tradução de S.M.S SOARES. 2^a. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2006. 115-127 p.

CARVAJAL, R. J. FULLPROF. **Satellite Meeting on Powder Diffraction of the XV IUCr Congress**, 2012.

CHEN, Y. et al. Hydrothermal synthesis and magnetic properties of RMn_2O_5 ($\text{R} = \text{La}$, Pr , Nd , Tb , Bi) and $\text{LaMn}_2\text{O}_{5-x}$. **Journal of Solid State Chemistry**, 180, 2007. 1340-1346.

CIVERA, A. et al. Combustion synthesis of perovskite-type catalysts for natural gas combustion. **Catalysis Today**, 83, 2003. 199-211.

CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-ray Diffraction**. New York: Addison-Wesley, 1978.

CUSHING, B. L.; KOLESNICHENKO, V. L.; O'CONNOR, C. J. Recent Advances in the Liquid-Phase Syntheses of Inorganic Nanoparticles. **ChemicalsReviews**, 104, 2004. 3893–3946.

CYROT, M. **Magnetism Fundamentals**. [S.l.]: Springer Science + Business Media Inc, v. 1, 2005.

DAGOTTO, E.; BURGY, J.; MOREO, A. Nanoscale phase separation in colossal magnetoresistance materials. **Solid State Communications**, 126, 2003. 9-22.

FENG, H. L. et al. High pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the double-perovskite $\text{Sr}_2\text{FeOsO}_6$. **High Pressure Research**, 33, 2013. 221–228.

FERREIRA, R. A. et al. Effect of Eu substitution on the crystallographic and magnetic properties of the BiMn_2O_5 oxide obtained by urea combustion. **Ceramics International**, 40, 2014. 13643–13648.

FIEBG, M. Revival of the magnetoelectric effect. **Journal of Physics D - Applied physics**, 38, 2005. R-123-R-152.

FUMO, D. A.; MORELLI, M. R.; SEGADÃES, A. M. Combustion synthesis of calcium aluminates. **Materials Research Bulletin**, 31, n. 10, 1996. 1243-1255.

GOLOVENCHITS, E. I.; SANIN, V. A.; BABINSKII, A. V. **Journal of Experimental and Theoretical Physics**, 85, 1997. 156-162.

GONZÁLEZ-CORTÉS, S. L.; IMBERT, F. E. Fundamentals, properties and applications of solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, 452, 2013. 117–131.

GUEST, J. K.; PREVOST, J. H. Optimizing multifunctional materials: Design of. **International Journal of Solids and Structures**, 43, 2006. 7028–7047.

HILL, N. A. Why Are There so Few Magnetic Ferroelectrics? **Journal of Physical Chemistry B**, 124 (29), 2000. 6694–6709.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; VERNEKER, V. R. P. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. **Combustion and Flame**, 40, 1981. 71-79.

KANN, Z. R. et al. Mixed crystal formation and structural studies in the mullite-type system $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ - $\text{Bi}_2\text{Mn}_4\text{O}_{10}$. **Journal of Solid State Chemistry**, 185, 2012. 62-71.

KHOMSKII, D. Classifying multiferroics: Mechanisms and effects. **Physics** **2**, 20, 2009.

KHOMSKII, D. I. Different ways to combine magnetism and ferroelectricity. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 2004. 01-14.

KIM, H. T. et al. **Journal of Ceramic Processing Research**, 10, n. 6, 2009. 753-757.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics/ Introdução à Física do Estado Sólido**. Tradução de Ronaldo Sérgio de Biasi. 8ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, v. 1, 2006.

KUMAR, K. S.; VENKATESWARAN, C. Effect of Fe substitution on the magnetic properties of BiMn_2O_5 . **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, p. 32501 1-6, 2011.

LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. General Structure Analysis System. **Los Alamos National Laboratory Report LAUR**, 2004. 86-748.

LUO, W. et al. Preparation and photophysical properties of some oxides in Ca-Bi-O system. **Journal of Alloys and Compounds**, 455, 2008. 346-352.

MENDONÇA, T. M. et al. The urea combustion method in the preparation of precursors for high-Tc single phase $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_{38+d}$ superconductors. **Physica C**, 471, 2011. 1643-1646.

MOURÃO, H. A. J. L. et al. Nanoestruturas em fotocatalise: Uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, 32, n. 8, 2009. 2181-2190.

MUÑOZ, A. et al. Magnetic structure and properties of BiMn_2O_5 oxide: A neutron diffraction study. **Physical Review B**, 65, 2002. 1444423(1-8).

MUÑOZ, A. et al. A study of the Magnetic Structure of LaMn_2O_5 from Neutron Powder Diffraction Data. **European Journal Inorganic Chemistry**, 2005. 685-691.

PAIVA-SANTOS, C. O. <http://labcacc3.iq.unesp.br/>. **O Método de Rietveld – Módulo 3b**, 2004. Acesso em: 02 Junho 2013.

PUREUR, P. **Estado Sólido**. Porto Alegre: Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, v. 1, 2001. 229 p.

RAMESH, A.; SPALDIN, N. A. Multiferroics: Progress and prospects in thin films. **Nature Materials**, 6, 2007. 21-29.

RAO, C. N. R. Transition metal oxides. **Annual Review of Physical Chemistry**, 40, 1989. 291-326.

RAVEAU, B. Transitions metal oxides: Promising Functional Materials. **Journal of the European Ceramic Society**, 25, 2005. 1695-1969.

RIETVELD, H. M. Profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, 10, 1969. 65-71.

RODGERS, J. A.; WILLIAMS, A. J.; ATTFIELD, J. P. High-pressure/High-temperature Synthesis of Transition Metal Oxide Perovskites. **Verlag der Zeitschrift fur Naturforschung**, 61b, 2006. 1515 – 1526.

SCHMID, H. Magnetic Ferroelectric Materials. **Bulletin of Materials Science**, 17, n. 7, 1994. 1411-1414.

SHEA, L. E. et al. Synthesis of Red-Emitting, Small Particle Size Luminescent Oxides Using an Optimized Combustion Process. **Journal of the American Ceramic Society**, 79, n. 12, 1996. 3257–3265.

SHIVER, D. F. et al. **Química Inorgânica**. Tradução de R. de B. FARIAS. 4^a. ed. São Paulo: Bookman, v. 1, 2008. 611-625 p.

SHUKLA, D. K. et al. Effect of Ti substitution on multiferroic properties of BiMn₂O₅. **Journal of Applied Physics**, 104, 2008. 033707(1-10).

SPALDIN, N. A.; CHEONG, S. W.; RAMAMOORTHY, R. Multiferroics: Past, present and future. **Physics Today**, p. 38-43, Outubro 2010.

SUN, Z. H. et al. Effect of Ce substitution on magnetic and dielectric properties of BiMn₂O₅. **Journal of Applied Physics**, 99, 2006. 084105(1-6).

VLECK, J. H. V. **The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities**. [S.l.]: Oxford University Press, 1932. 226 p.

VLECK, J. H. V. **The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities**. [S.l.]: Oxford University Press, 1932. p. 226. p.

YANQING, Z. et al. Hydrothermal preparation and characterization of brookite-type TiO₂ nanocrystallites. **Journal of Materials Science Letters**, 19, 2000. 1445 – 1448.

YOUNG, R. A.; SAKTHIVEL, A. Bimodal Distributions of Profile-Broadening Effects in Rietveld Refinement. **Journal of Applied Crystallography**, 21, 1988. 416.

ZHAO, H. et al. Hydrothermal synthesis and electrical properties of LaMn₂O₅-d. **Journal Of Materials Chemistry**, 13, 2003. 852–856.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

Durante o período de doutoramento participei de diversos cursos e escolas de formação. Estes cursos permitiram ampliar a minha visão sobre como poderiam ser discutidos os meus resultados experimentais, bem como, possibilitou o contato com pesquisadores de diversas partes do mundo permitindo assim possíveis colaborações futuras.

No referido período houve uma ampliação da minha produção científica, com a publicação de artigos em revistas indexadas e com a participação e apresentação de trabalhos em diversos congressos nacionais e internacionais.

Abaixo segue uma listagem detalhada dos itens da produção científica gerada como resultado do desenvolvimento deste projeto em ordem cronológica.

Escolas de formação:

- Escola de “*Neutrons et Magnétisme*” organizada pela Sociedade Francesa de Neutrônica (SFN). Seignosse, França, 18-22 de maio de 2012.
- Escola de “*Cristallographie et Grands Equipements*” organizada pela Sociedade Francesa de Cristalografia, Synchrotron Soleil, Gif-Sur-Yvette, França, de 22-26 de outubro de 2012.

Artigos publicados:

- M.E dos Santos, **R.A Ferreira**, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. “Cation distribution and magnetic characterization in cobalt manganese multiferroic spinels doped with bismuth. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol 329, (2013), pág 53-58.
- **Rafael A. Ferreira**, Julio C.G. Tedesco, Jonas O. Birk, Walter Kalceff, Fabiano Yokaichiya, Nina Rasmussen, Octavio Peña, Paul F. Henry, Giovanna G. Simeoni, Heloisa N. Bordallo, Paulo N. Lisboa-Filho. “Ferrimagnetism and spin excitation in a Ni-Mn partially inverted spinel

prepared using a modified polymeric precursor method". Materials Chemistry and Physics, vol 146 (2014), pág 58-64.

- **R. A. Ferreira;** M. E. dos Santos; C. Morilla-Santos; R. Lebullenger; O. Peña; P. N. Lisboa-Filho. "Effect of Eu substitution on the crystallographic and magnetic properties of the BiMn_2O_5 oxide obtained by urea combustion". Ceramics International, vol 40 (2014), pág. 13643–13648.

Trabalhos apresentados em congressos na forma de pôster:

- R.A Ferreira, L. B de Arruda, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. Synthesis and characterization of a multiferroic system with mullite type perovskite structure: BiMn_2O_5 . XXXV Enc. Nacional de Física da Matéria Condensada, Águas de Lindoia, SP, Brasil, 14-18 maio de 2012.
- R.A Ferreira, F. Yokaichiya, P. Henry, H. N. Bordallo, O. Peña, P.N Lisboa-Filho. Neutron Diffraction determination of the magnetic and Crystallographic of the NiMn_2O_4 spinel. 7th Symposium in Advanced Materials and Nanostructures, Sorocaba, SP, Brasil, 20-23 de maio de 2012.
- R.A Ferreira, R. Lebullenger, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. Magnetic and Crystallographic characterizations of BiMn_2O_5 mullite perovskite. 20^{èmes} Journées de La Diffusion Neutronique, Seignosse, France, 18- 22 de maio de 2012.
- R.A Ferreira, R. Lebullenger, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. Synthèse et caractérisation de matériaux du type manganites multiferroïques. Journée des Doctorants, UMR 6226, Université de Rennes 1, Rennes, França, 7 de junho de 2012.
- R.A Ferreira, F. Yokaichiya, P. Henry, H. N. Bordallo, O. Peña, P.N Lisboa-Filho. Crystallographic and Magnetic Structure of spinel-type NiMn_2O_4 prepared by polymeric precursors method. 3^{ème} Journée Scientifiques des Jeunes Chercheurs, INSA, Rennes, França, 21 de junho de 2012.
- R.A Ferreira, F. Yokaichiya, P. Henry, H. N. Bordallo, O. Peña, P.N Lisboa-Filho. Crystallographic and Magnetic Structure of spinel-type NiMn_2O_4 prepared by polymeric precursors method. Electroceramics-XVIII, Enschede, Holanda, 24-27 de junho de 2012.

- R.A Ferreira, R. Lebullenger, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. Synthesis, crystallographic characterization and magnetic studies of the BiMn_2O_5 mullite perovskite. 4th Symposium Structure-Property Relationship in Solid State Materials (SPSSM), Bordeaux, França, 24-29 de junho de 2012.
- R.A Ferreira, R. Lebullenger, P.N Lisboa-Filho, O. Peña. Combustion synthesis of Bismuth manganite doped with alkaline earths (Ca, Sr): crystallographic properties and magnetic behavior. Joint European Magnetic Symposia (JEMS-2012), Parma, Itália, 9-14 de setembro de 2012.
- Ferreira, R. A.; Peña, O. ; Lisboa Filho, P. N. X Latin American Workshop on Magnetism, Magnetic Materials and their applications (LAW3M- 2013), Buenos Aires, Argentina, abril de 2013.
- Ferreira, R. A.; Lebullenger, R. ; Peña, O. ; Lisboa Filho, P. N. Synthesis and Characterization of Multiferroic RMn_2O_5 systems with mullite type perovskite obtained by hydrothermal method. Encontro Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (SBPMat-2013), Campos do Jordão, Brasil, outubro de 2013.

ANEXOS

Anexo A - Tabelas das distancias interatômicas e ângulos das ligações obtidas no Refinamento Estrutural pelo método de Rietveld.

Tabela A.1 - Distância interatômica e ângulos das ligações obtidos pelo Refinamento Rietveld a partir de medidas de DRX da amostra de composição nominal BiMn_2O_5 tratada termicamente em ar a 800°C por 4 horas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com λ de 1,549 Å.

Ligação	Comprimento da Ligação (Å)	Ângulo	θ graus
Bi1_Bi1	3.7146	O1_Bi1_O1	86.9
Bi1_Mn1	3.2912	O1_Bi1_O2	149.62
Bi1_Mn1	3.2912	O1_Bi1_O2	87.02
Bi1_O1	2.558	O1_Bi1_O3	123.06
Bi1_O1	2.558	O1_Bi1_O3	80.53
Bi1_O2	2.847	O1_Bi1_O2	87.02
Bi1_O2	2.309	O1_Bi1_O2	149.62
Bi1_O2	2.309	O1_Bi1_O3	123.06
Bi1_O2	2.847	O1_Bi1_O3	80.53
Bi1_O3	2.368	O2_Bi1_O2	83.4
Bi1_O3	2.360	O2_Bi1_O3	84.7
		O2_Bi1_O3	69.1
		O2_Bi1_O3	84.7
		O2_Bi1_O3	69.1
		O3_Bi1_O3	144.40
Mn1_Bi1	3.2912(23)	O2_Mn1_O2	177.0
Mn1_Bi1	3.2912(23)	O2_Mn1_O3	94.5
Mn1_Mn1	2.976(9)	O2_Mn1_O3	87.8
Mn1_Mn1	2.785(9)	O2_Mn1_O4	86.3
Mn1_O2	1.863(11)	O2_Mn1_O4	91.5
Mn1_O2	1.863(11)	O2_Mn1_O3	87.8
Mn1_O3	1.956(11)	O2_Mn1_O3	94.5
Mn1_O3	1.956(11)	O2_Mn1_O4	91.5
Mn1_O4	1.873(10)	O2_Mn1_O4	86.3
Mn1_O4	1.873(10)	O3_Mn1_O3	81.0
		O3_Mn1_O4	97.9
		O3_Mn1_O4	173.9
		O3_Mn1_O4	173.9
		O3_Mn1_O4	97.9
		O4_Mn1_O4	83.9

Mn2_Mn2	2.975(12)	O1_Mn2_O1	74.0
Mn2_O1	1.863(8)	O1_Mn2_O2	161.9
Mn2_O1	1.863(8)	O1_Mn2_O2	95.2
Mn2_O2	1.883(10)	O1_Mn2_O4	98.2
Mn2_O2	1.883(10)	O1_Mn2_O2	95.2
Mn2_O4	2.111(16)	O1_Mn2_O2	161.9
		O1_Mn2_O4	98.2
		O2_Mn2_O2	91.1
		O2_Mn2_O4	97.7
		O2_Mn2_O4	97.7
O1_Bi1	2.558(9)	Bi1_O1_Bi1	93.1
O1_Bi1	2.558(9)	Bi1_O1_Mn2	101.81
O1_Mn2	1.863(8)	Bi1_O1_Mn2	128.56
O1_Mn2	1.863(8)	Bi1_O1_Mn2	128.56
		Bi1_O1_Mn2	101.81
		Mn2_O1_Mn2	106.0
O2_Bi1	2.847(12)	Bi1_O2_Mn1	103.6
O2_Bi1	2.309(11)	Bi1_O2_Mn2	127.5
O2_Mn1	1.863(11)	Mn1_O2_Mn2	126.5
O2_Mn2	1.883(10)		
O3_Bi1	2.368(18)	Bi1_O3_Bi1	142.8
O3_Bi1	2.360(19)	Bi1_O3_Mn1	104.9
O3_Mn1	1.956(11)	Bi1_O3_Mn1	104.9
O3_Mn1	1.956(11)	Bi1_O3_Mn1	98.9
		Bi1_O3_Mn1	98.9
		Mn1_O3_Mn1	99.0
O4_Mn1	1.873(10)	Mn1_O4_Mn1	96.1
O4_Mn1	1.873(10)	Mn1_O4_Mn2	130.5
O4_Mn2	2.111(16)	Mn1_O4_Mn2	130.5

* Mn1 denota o cátion Mn^{+4} e Mn2 o cátion Mn^{+3} .

Tabela A.2 - Distância interatômica e ângulos das ligações obtidos pelo Refinamento Rietveld a partir de medidas de DRX da amostra de composição nominal $\text{Bi}_{0,90}\text{Eu}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ tratada termicamente em ar a 900°C por 4 horas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com λ de $1,549 \text{ \AA}$.

Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Ângulo	θ graus
Bi1_Bi1	3,708(8)	O1_Bi1_O1	84,2(6)
Bi1_Mn1	3,319(4)	O1_Bi1_O2	148,0(4)
Bi1_Mn1	3,319(4)	O1_Bi1_O2	88,0(4)
Bi1_O1	2,498(11)	O1_Bi1_O3	124,38(33)
Bi1_O1	2,498(11)	O1_Bi1_O3	80,46(34)
Bi1_O2	2,814(17)	O1_Bi1_Eu1	96.(7)
Bi1_O2	2,332(16)	O1_Bi1_O2	88,0(4)
Bi1_O2	2,332(16)	O1_Bi1_O2	148,0(4)
Bi1_O2	2,814(17)	O1_Bi1_O3	124,38(33)
Bi1_O3	2,380(20)	O1_Bi1_O3	80,46(34)
Bi1_O3	2,380(21)	O1_Bi1_Eu1	96.(7)
Bi1_Eu1	0,32(5)	O2_Bi1_O2	82,4(8)
Bi1_Eu1	3,84(5)	O2_Bi1_O3	85,3(6)
Bi1_Eu1	3,77(5)	O2_Bi1_O3	67,6(5)
		O2_Bi1_Eu1	54.(5)
		O2_Bi1_O3	85,3(6)
		O2_Bi1_O3	67,6(5)
		O2_Bi1_Eu1	54.(5)
		O3_Bi1_O3	143,4(4)
		O3_Bi1_Eu1	122.(9)
		O3_Bi1_Eu1	21.(9)
Mn1_Bi1	3,319(4)	O2_Mn1_O2	177,6(10)
Mn1_Bi1	3,319(4)	O2_Mn1_O3	94,4(8)
Mn1_Mn1	2,995(12)	O2_Mn1_O3	87,4(8)
Mn1_Mn1	2,763(12)	O2_Mn1_O4	87,1(7)
Mn1_O2	1,854(16)	O2_Mn1_O4	91,1(8)
Mn1_O2	1,854(16)	O2_Mn1_Eu1	136,9(9)
Mn1_O3	1,941(11)	O2_Mn1_Eu1	44,8(9)
Mn1_O3	1,941(11)	O2_Mn1_O3	87,4(8)
Mn1_O4	1,866(12)	O2_Mn1_O3	94,4(8)
Mn1_O4	1,866(12)	O2_Mn1_O4	91,1(8)
Mn1_Eu1	3,66(4)	O2_Mn1_O4	87,1(7)
Mn1_Eu1	3,03(4)	O2_Mn1_Eu1	44,8(9)
Mn1_Eu1	3,03(4)	O2_Mn1_Eu1	136,9(9)
Mn1_Eu1	3,66(4)	O3_Mn1_O3	79,0(9)

		O3_Mn1_O4	98,5(6)
		O3_Mn1_O4	173,8(8)
		O3_Mn1_Eu1	42,8(9)
		O3_Mn1_Eu1	88,4(8)
		O3_Mn1_O4	173,8(8)
		O3_Mn1_O4	98,5(6)
		O3_Mn1_Eu1	88,4(8)
		O3_Mn1_Eu1	42,8(9)
		O4_Mn1_O4	84,4(10)
		O4_Mn1_Eu1	93,7(8)
		O4_Mn1_Eu1	131,8(9)
		O4_Mn1_Eu1	131,8(9)
		O4_Mn1_Eu1	93,7(8)
		Eu1_Mn1_Eu1	120,8(8)
Mn2_Mn2	2,976(15)	O1_Mn2_O1	78,0(9)
Mn2_O1	1,914(10)	O1_Mn2_O2	161,9(6)
Mn2_O1	1,914(10)	O1_Mn2_O2	93,2(5)
Mn2_O2	1,887(14)	O1_Mn2_O4	97,8(5)
Mn2_O2	1,887(14)	O1_Mn2_O2	93,2(5)
Mn2_O4	2,088(20)	O1_Mn2_O2	161,9(6)
Mn2_Eu1	3,609(28)	O1_Mn2_O4	97,8(5)
Mn2_Eu1	3,609(28)	O2_Mn2_O2	90,8(9)
Mn2_Eu1	3,708(32)	O2_Mn2_O4	99,0(6)
Mn2_Eu1	3,708(32)	O2_Mn2_O4	99,0(6)
O1_Bi1	2,498(11)	Bi1_O1_Bi1	95,8(6)
O1_Bi1	2,498(11)	Bi1_O1_Mn2	102,09(19)
O1_Mn2	1,914(10)	Bi1_O1_Mn2	129,34(16)
O1_Mn2	1,914(10)	Bi1_O1_Eu1	7,3(10)
O1_Eu1	2,55(4)	Bi1_O1_Eu1	96,5(9)
O1_Eu1	2,55(4)	Bi1_O1_Mn2	129,34(16)
		Bi1_O1_Mn2	102,09(19)
		Bi1_O1_Eu1	96,5(9)
		Bi1_O1_Eu1	7,3(10)
		Mn2_O1_Mn2	102,0(9)
		Mn2_O1_Eu1	106,9(9)
		Mn2_O1_Eu1	122,3(9)
		Mn2_O1_Eu1	122,3(9)
		Mn2_O1_Eu1	106,9(9)
		Eu1_O1_Eu1	98,1(16)
O2_Bi1	2,814(17)	Bi1_O2_Mn1	104,3(7)

O2_Bi1	2,332(16)	Bi1_O2_Mn2	126,0(9)
O2_Mn1	1,854(16)	Bi1_O2_Eu1	7,0(11)
O2_Mn2	1,887(14)	Mn1_O2_Mn2	127,0(9)
O2_Eu1	3,09(4)	Mn1_O2_Eu1	98,0(12)
O2_Eu1	2,16(4)	Mn2_O2_Eu1	132,9(13)
O3_Bi1	2,380(20)	Bi1_O3_Bi1	141,6(9)
O3_Bi1	2,380(21)	Bi1_O3_Mn1	104,2(7)
O3_Mn1	1,941(11)	Bi1_O3_Mn1	104,2(7)
O3_Mn1	1,941(11)	Bi1_O3_Eu1	6,2(11)
O3_Eu1	2,57(5)	Bi1_O3_Eu1	144,9(16)
O3_Eu1	2,08(5)	Bi1_O3_Mn1	99,9(7)
		Bi1_O3_Mn1	99,9(7)
		Bi1_O3_Eu1	135,5(14)
		Bi1_O3_Eu1	3,3(14)
		Mn1_O3_Mn1	101,0(9)
		Mn1_O3_Eu1	107,9(9)
		Mn1_O3_Eu1	97,8(10)
		Mn1_O3_Eu1	107,9(9)
		Mn1_O3_Eu1	97,8(10)
		Eu1_O3_Eu1	138,7(10)
O4_Mn1	1,866(12)	Mn1_O4_Mn1	95,6(10)
O4_Mn1	1,866(12)	Mn1_O4_Mn2	131,2(5)
O4_Mn2	2,088(20)	Mn1_O4_Mn2	131,2(5)
Eu1_Bi1	0,32(5)	Bi1_Eu1_Mn1	150,3(8)
Eu1_Bi1	3,84(5)	Bi1_Eu1_Mn1	150,3(8)
Eu1_Bi1	3,77(5)	Bi1_Eu1_O1	76.(7)
Eu1_Mn1	3,66(4)	Bi1_Eu1_O1	76.(7)
Eu1_Mn1	3,03(4)	Bi1_Eu1_O2	119.(6)
Eu1_Mn1	3,66(4)	Bi1_Eu1_O2	119.(6)
Eu1_Mn1	3,03(4)	Bi1_Eu1_O3	52.(8)
Eu1_Mn2	3,609(28)	Bi1_Eu1_O3	155.(10)
Eu1_Mn2	3,609(28)	Bi1_Eu1_Eu1	72.(9)
Eu1_Mn2	3,708(32)	Mn1_Eu1_Mn1	59,2(8)
Eu1_Mn2	3,708(32)	Mn1_Eu1_O1	123,7(16)
Eu1_O1	2,55(4)	Mn1_Eu1_O1	84,7(8)
Eu1_O1	2,55(4)	Mn1_Eu1_O2	37,2(7)
Eu1_O2	3,09(4)	Mn1_Eu1_O2	84,7(15)
Eu1_O2	2,16(4)	Mn1_Eu1_O3	120,4(16)
Eu1_O2	2,16(4)	Mn1_Eu1_O3	39,3(7)
Eu1_O2	3,09(4)	Mn1_Eu1_Eu1	107,8(15)

Eu1_O3	2,57(5)	Mn1_Eu1_O1	84,7(8)
Eu1_O3	2,08(5)	Mn1_Eu1_O1	123,7(16)
Eu1_Eu1	4,353(18)	Mn1_Eu1_O2	84,7(15)
Eu1_Eu1	4,353(18)	Mn1_Eu1_O2	37,2(7)
Eu1_Eu1	4,16(4)	Mn1_Eu1_O3	120,4(16)
Eu1_Eu1	4,16(4)	Mn1_Eu1_O3	39,3(7)
Eu1_Eu1	3,86(10)	Mn1_Eu1_Eu1	107,8(15)
		O1_Eu1_O1	81,9(16)
		O1_Eu1_O2	160,6(20)
		O1_Eu1_O2	90,5(6)
		O1_Eu1_O3	114,8(13)
		O1_Eu1_O3	85,0(13)
		O1_Eu1_Eu1	41,0(8)
		O1_Eu1_O2	90,5(6)
		O1_Eu1_O2	160,6(20)
		O1_Eu1_O3	114,8(13)
		O1_Eu1_O3	85,0(13)
		O1_Eu1_Eu1	41,0(8)
		O2_Eu1_O2	90,8(20)
		O2_Eu1_O3	84,6(15)
		O2_Eu1_O3	76,4(14)
		O2_Eu1_Eu1	129,1(13)
		O2_Eu1_O3	84,6(15)
		O2_Eu1_O3	76,4(14)
		O2_Eu1_Eu1	129,1(13)
		O3_Eu1_O3	152,8(23)
		O3_Eu1_Eu1	123,8(20)
		O3_Eu1_Eu1	83,4(17)

* Mn1 denota o cátion Mn^{+4} e Mn2 o cátion Mn^{+3} .

Tabela A.3 - Distância interatômica e ângulos das ligações obtidos pelo Refinamento Rietveld a partir de medidas de DRX da amostra de composição nominal $\text{Bi}_{0,90}\text{Er}_{0,10}\text{Mn}_2\text{O}_5$ tratada termicamente em ar a 900°C por 4 horas. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente com λ de $1,549 \text{ \AA}$.

Ligação	Comprimento da ligação (Å)	Ângulo	θ graus
Bi1_Bi1	3,7289(25)	O1_Bi1_O1	84,7(4)
Bi1_Mn1	3,2729(20)	O1_Bi1_O2	149,51(25)
Bi1_Mn1	3,2729(20)	O1_Bi1_O2	87,79(26)
Bi1_O1	2,522(7)	O1_Bi1_O3	121,92(21)
Bi1_O1	2,522(7)	O1_Bi1_O3	81,42(20)
Bi1_O2	2,869(9)	O1_Bi1_Er1	68,6(17)
Bi1_O2	2,274(9)	O1_Bi1_Er1	131,16(16)
Bi1_O2	2,274(9)	O1_Bi1_Er1	42,53(18)
Bi1_O2	2,869(9)	O1_Bi1_O2	87,79(26)
Bi1_O3	2,351(10)	O1_Bi1_O2	149,51(25)
Bi1_O3	2,415(11)	O1_Bi1_O3	121,92(21)
Bi1_Er1	0,329(10)	O1_Bi1_O3	81,42(20)
Bi1_Er1	3,721(10)	O1_Bi1_Er1	68,6(17)
Bi1_Er1	3,578(12)	O1_Bi1_Er1	131,16(16)
		O1_Bi1_Er1	42,53(18)
		O2_Bi1_O2	83,9(4)
		O2_Bi1_O3	86,94(34)
		O2_Bi1_O3	68,24(31)
		O2_Bi1_Er1	134,7(9)
		O2_Bi1_Er1	43,92(22)
		O2_Bi1_Er1	121,03(25)
		O2_Bi1_O3	86,94(34)
		O2_Bi1_O3	68,24(31)
		O2_Bi1_Er1	134,7(9)
		O2_Bi1_Er1	43,92(22)
		O2_Bi1_Er1	121,03(25)
		O3_Bi1_O3	145,98(19)
		O3_Bi1_Er1	75,2(24)
		O3_Bi1_Er1	71,5(4)
		O3_Bi1_Er1	140,2(4)

		O3_Bi1_Er1	138,8(24)
		O3_Bi1_Er1	74,53(34)
		O3_Bi1_Er1	73,78(33)
		Er1_Bi1_Er1	146,6(22)
		Er1_Bi1_Er1	65,0(25)
		Er1_Bi1_Er1	148,32(33)
Mn1_Bi1	3,2729(20)	O2_Mn1_O2	178,1(5)
Mn1_Bi1	3,2729(20)	O2_Mn1_O3	92,6(4)
Mn1_Mn1	2,981(7)	O2_Mn1_O3	88,8(4)
Mn1_Mn1	2,777(7)	O2_Mn1_O4	87,2(4)
Mn1_O2	1,847(10)	O2_Mn1_O4	91,4(4)
Mn1_O2	1,847(10)	O2_Mn1_Er1	52,39(34)
Mn1_O3	1,915(8)	O2_Mn1_Er1	128,68(34)
Mn1_O3	1,915(8)	O2_Mn1_O3	88,8(4)
Mn1_O4	1,885(8)	O2_Mn1_O3	92,6(4)
Mn1_O4	1,885(8)	O2_Mn1_O4	91,4(4)
Mn1_Er1	3,293(12)	O2_Mn1_O4	87,2(4)
Mn1_Er1	3,556(9)	O2_Mn1_Er1	128,68(34)
Mn1_Er1	3,556(9)	O2_Mn1_Er1	52,39(34)
Mn1_Er1	3,293(12)	O3_Mn1_O3	77,7(6)
		O3_Mn1_O4	98,7(4)
		O3_Mn1_O4	174,6(4)
		O3_Mn1_Er1	42,69(35)
		O3_Mn1_Er1	91,73(32)
		O3_Mn1_O4	174,6(4)
		O3_Mn1_O4	98,7(4)
		O3_Mn1_Er1	91,73(32)
		O3_Mn1_Er1	42,69(35)
		O4_Mn1_O4	85,1(6)
		O4_Mn1_Er1	82,90(28)
		O4_Mn1_Er1	142,23(35)
		O4_Mn1_Er1	142,23(35)
		O4_Mn1_Er1	82,90(28)
		Er1_Mn1_Er1	126,17(24)
Mn2_Mn2	2,980(8)	O1_Mn2_O1	76,8(5)
Mn2_O1	1,901(7)	O1_Mn2_O2	162,4(4)
Mn2_O1	1,901(7)	O1_Mn2_O2	93,99(34)
Mn2_O2	1,910(8)	O1_Mn2_O4	98,28(27)
Mn2_O2	1,910(8)	O1_Mn2_Er1	113,06(33)

Mn2_O4	2,075(13)	O1_Mn2_Er1	46,34(30)
Mn2_Er1	3,305(5)	O1_Mn2_O2	93,99(34)
Mn2_Er1	3,305(5)	O1_Mn2_O2	162,4(4)
		O1_Mn2_O4	98,28(27)
		O1_Mn2_Er1	46,34(30)
		O1_Mn2_Er1	113,06(33)
		O2_Mn2_O2	90,7(5)
		O2_Mn2_O4	97,9(4)
		O2_Mn2_Er1	52,17(35)
		O2_Mn2_Er1	128,7(4)
		O2_Mn2_O4	97,9(4)
		O2_Mn2_Er1	128,7(4)
		O2_Mn2_Er1	52,17(35)
		O4_Mn2_Er1	118,70(17)
		O4_Mn2_Er1	118,70(17)
		Er1_Mn2_Er1	121,14(30)
O1_Bi1	2,522(7)	Bi1_O1_Bi1	95,3(4)
O1_Bi1	2,522(7)	Bi1_O1_Mn2	102,52(12)
O1_Mn2	1,901(7)	Bi1_O1_Mn2	128,29(10)
O1_Mn2	1,901(7)	Bi1_O1_Er1	7,26(24)
O1_Er1	2,421(11)	Bi1_O1_Er1	92,7(4)
O1_Er1	2,421(11)	Bi1_O1_Mn2	128,29(10)
		Bi1_O1_Mn2	102,52(12)
		Bi1_O1_Er1	92,7(4)
		Bi1_O1_Er1	7,26(24)
		Mn2_O1_Mn2	103,2(5)
		Mn2_O1_Er1	99,05(28)
		Mn2_O1_Er1	135,55(26)
		Mn2_O1_Er1	135,55(26)
		Mn2_O1_Er1	99,05(28)
		Er1_O1_Er1	90,9(6)
O2_Bi1	2,869(9)	Bi1_O2_Mn1	104,7(4)
O2_Bi1	2,274(9)	Bi1_O2_Mn2	127,2(5)
O2_Mn1	1,847(10)	Bi1_O2_Er1	98,94(28)
O2_Mn2	1,910(8)	Bi1_O2_Er1	5,32(18)
O2_Er1	2,613(13)	Mn1_O2_Mn2	125,9(5)
O2_Er1	2,516(12)	Mn1_O2_Er1	93,6(5)
		Mn1_O2_Er1	108,2(5)
		Mn2_O2_Er1	92,6(4)
		Mn2_O2_Er1	122,6(5)
		Er1_O2_Er1	102,46(28)

O3_Bi1	2,351(10)	Bi1_O3_Bi1	139,3(6)
O3_Bi1	2,415(11)	Bi1_O3_Mn1	107,5(4)
O3_Mn1	1,915(8)	Bi1_O3_Mn1	107,5(4)
O3_Mn1	1,915(8)	Bi1_O3_Er1	7,98(24)
O3_Er1	2,289(17)	Bi1_O3_Er1	134,7(6)
O3_Er1	2,671(16)	Bi1_O3_Mn1	97,6(4)
		Bi1_O3_Mn1	97,6(4)
		Bi1_O3_Er1	147,3(6)
		Bi1_O3_Er1	4,65(26)
		Mn1_O3_Mn1	102,3(6)
		Mn1_O3_Er1	102,8(4)
		Mn1_O3_Er1	100,4(4)
		Mn1_O3_Er1	102,8(4)
		Mn1_O3_Er1	100,4(4)
		Er1_O3_Er1	142,6(6)
O4_Mn1	1,885(8)	Mn1_O4_Mn1	94,9(6)
O4_Mn1	1,885(8)	Mn1_O4_Mn2	131,16(33)
O4_Mn2	2,075(13)	Mn1_O4_Mn2	131,16(33)
Er1_Bi1	0,329(10)	Bi1_Er1_Bi1	115,0(25)
Er1_Bi1	3,721(10)	Bi1_Er1_Mn1	115,9(22)
Er1_Bi1	3,578(12)	Bi1_Er1_Mn1	115,9(22)
Er1_Mn1	3,293(12)	Bi1_Er1_Mn2	118,0(5)
Er1_Mn1	3,556(9)	Bi1_Er1_Mn2	118,0(5)
Er1_Mn1	3,293(12)	Bi1_Er1_O1	104,1(18)
Er1_Mn1	3,556(9)	Bi1_Er1_O1	104,1(18)
Er1_Mn2	3,305(5)	Bi1_Er1_O2	139,0(12)
Er1_Mn2	3,305(5)	Bi1_Er1_O2	40,0(8)
Er1_O1	2,421(11)	Bi1_Er1_O2	40,0(8)
Er1_O1	2,421(11)	Bi1_Er1_O2	139,0(12)
Er1_O2	2,613(13)	Bi1_Er1_O3	96,8(25)
Er1_O2	2,516(12)	Bi1_Er1_O3	36,5(22)
Er1_O2	2,516(12)	Bi1_Er1_Er1	30,8(21)
Er1_O2	2,613(13)	Bi1_Er1_Er1	172,2(28)
Er1_O3	2,289(17)	Bi1_Er1_Er1	110,0(26)
Er1_O3	2,671(16)	Bi1_Er1_Bi1	75,46(19)
Er1_Er1	4,000(9)	Bi1_Er1_Mn1	55,22(17)
Er1_Er1	4,000(9)	Bi1_Er1_Mn1	55,22(17)
Er1_Er1	3,453(25)	Bi1_Er1_Mn2	64,22(16)
		Bi1_Er1_Mn2	64,22(16)
		Bi1_Er1_O1	83,18(24)

		Bi1_Er1_O1	83,18(24)
		Bi1_Er1_O2	37,14(22)
		Bi1_Er1_O2	135,6(4)
		Bi1_Er1_O2	135,6(4)
		Bi1_Er1_O2	37,14(22)
		Bi1_Er1_O3	72,8(4)
		Bi1_Er1_O3	153,9(5)
		Bi1_Er1_Er1	138,8(6)
		Bi1_Er1_Er1	2,59(19)
		Bi1_Er1_Er1	80,41(32)
		Bi1_Er1_Mn1	121,34(24)
		Bi1_Er1_Mn1	121,34(24)
		Bi1_Er1_Mn2	70,71(20)
		Bi1_Er1_Mn2	70,71(20)
		Bi1_Er1_O1	44,75(28)
		Bi1_Er1_O1	44,75(28)
		Bi1_Er1_O2	87,48(34)
		Bi1_Er1_O2	121,4(4)
		Bi1_Er1_O2	121,4(4)
		Bi1_Er1_O2	87,48(34)
		Bi1_Er1_O3	148,2(5)
		Bi1_Er1_O3	78,4(4)
		Bi1_Er1_Er1	145,7(5)
		Bi1_Er1_Er1	72,87(27)
		Bi1_Er1_Er1	4,95(18)
		Mn1_Er1_Mn1	53,83(24)
		Mn1_Er1_Mn2	107,62(32)
		Mn1_Er1_Mn2	60,93(16)
		Mn1_Er1_O1	137,0(4)
		Mn1_Er1_O1	95,54(23)
		Mn1_Er1_O2	34,04(26)
		Mn1_Er1_O2	83,80(34)
		Mn1_Er1_O2	116,0(5)
		Mn1_Er1_O2	72,43(35)
		Mn1_Er1_O3	34,55(24)
		Mn1_Er1_O3	144,47(29)
		Mn1_Er1_Er1	88,7(4)
		Mn1_Er1_Er1	57,39(31)
		Mn1_Er1_Er1	125,5(4)
		Mn1_Er1_Mn2	60,93(16)
		Mn1_Er1_Mn2	107,62(32)
		Mn1_Er1_O1	95,54(23)
		Mn1_Er1_O1	137,0(4)

	Mn1_Er1_O2	72,43(35)
	Mn1_Er1_O2	116,0(5)
	Mn1_Er1_O2	83,80(34)
	Mn1_Er1_O2	34,04(26)
	Mn1_Er1_O3	34,55(24)
	Mn1_Er1_O3	144,47(29)
	Mn1_Er1_Er1	88,7(4)
	Mn1_Er1_Er1	57,39(31)
	Mn1_Er1_Er1	125,5(4)
	Mn2_Er1_Mn2	121,14(30)
	Mn2_Er1_O1	34,61(15)
	Mn2_Er1_O1	113,5(4)
	Mn2_Er1_O2	101,35(34)
	Mn2_Er1_O2	156,58(34)
	Mn2_Er1_O2	82,25(19)
	Mn2_Er1_O2	35,25(19)
	Mn2_Er1_O3	95,12(32)
	Mn2_Er1_O3	106,86(30)
	Mn2_Er1_Er1	118,54(19)
	Mn2_Er1_Er1	63,59(14)
	Mn2_Er1_Er1	72,68(22)
	Mn2_Er1_O1	113,5(4)
	Mn2_Er1_O1	34,61(15)
	Mn2_Er1_O2	35,25(19)
	Mn2_Er1_O2	82,25(19)
	Mn2_Er1_O2	156,58(34)
	Mn2_Er1_O2	101,35(34)
	Mn2_Er1_O3	95,12(32)
	Mn2_Er1_O3	106,86(30)
	Mn2_Er1_Er1	118,54(19)
	Mn2_Er1_Er1	63,59(14)
	Mn2_Er1_Er1	72,68(22)
	O1_Er1_O1	89,1(6)
	O1_Er1_O2	115,3(4)
	O1_Er1_O2	139,2(6)
	O1_Er1_O2	84,80(29)
	O1_Er1_O2	67,09(26)
	O1_Er1_O3	129,5(4)
	O1_Er1_O3	78,3(4)
	O1_Er1_Er1	123,52(30)
	O1_Er1_Er1	81,35(24)
	O1_Er1_Er1	44,53(28)
	O1_Er1_O2	67,09(26)

		O1_Er1_O2	84,80(29)
		O1_Er1_O2	139,2(6)
		O1_Er1_O2	115,3(4)
		O1_Er1_O3	129,5(4)
		O1_Er1_O3	78,3(4)
		O1_Er1_Er1	123,52(30)
		O1_Er1_Er1	81,35(24)
		O1_Er1_Er1	44,53(28)
		O2_Er1_O2	99,27(28)
		O2_Er1_O2	149,8(6)
		O2_Er1_O2	71,2(4)
		O2_Er1_O3	67,0(5)
		O2_Er1_O3	141,89(32)
		O2_Er1_Er1	119,6(5)
		O2_Er1_Er1	37,90(25)
		O2_Er1_Er1	91,5(4)
		O2_Er1_O2	74,3(5)
		O2_Er1_O2	149,8(6)
		O2_Er1_O3	82,8(5)
		O2_Er1_O3	60,9(4)
		O2_Er1_Er1	39,64(22)
		O2_Er1_Er1	136,9(4)
		O2_Er1_Er1	117,8(5)
		O2_Er1_O2	99,27(28)
		O2_Er1_O3	82,8(5)
		O2_Er1_O3	60,9(4)
		O2_Er1_Er1	39,64(22)
		O2_Er1_Er1	136,9(4)
		O2_Er1_Er1	117,8(5)
		O2_Er1_O3	67,0(5)
		O2_Er1_O3	141,89(32)
		O2_Er1_Er1	119,6(5)
		O2_Er1_Er1	37,90(25)
		O2_Er1_Er1	91,5(4)
		O3_Er1_O3	133,4(5)
		O3_Er1_Er1	66,1(5)
		O3_Er1_Er1	75,3(6)
		O3_Er1_Er1	153,2(6)
		O3_Er1_Er1	67,30(33)
		O3_Er1_Er1	151,3(6)
		O3_Er1_Er1	73,5(5)
		Er1_Er1_Er1	141,4(7)
		Er1_Er1_Er1	140,8(7)

		Er1 Er1 Er1	77,82(30)
--	--	-------------	-----------

* Mn1 denota o cátion Mn^{+4} e Mn2 denota o cátion Mn^{+3} .

APÊNDICES

1. Difração de raios X

Quando elétrons com alta energia cinética são rapidamente desacelerados após atingirem um átomo alvo, um elétron da camada K do átomo alvo é liberado na forma de fotoelétron fazendo com que exista uma vacância nessa camada. Para ocupar essa vacância, outro elétron de uma camada mais externa passa a ocupar a camada K, liberando energia na forma de um fóton de raios X. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas (CULLITY e STOCK, 1978).

Quando os raios X provenientes do alvo são analisados, é possível observar que eles são uma combinação de diferentes comprimentos de onda, em que cada linha refere-se à transição entre os níveis de energia formando o espectro característico do metal alvo.

A radiação K_α corresponde a uma transição eletrônica da camada L para a camada K. Quando o elétron faz a transição da camada M para a camada K a radiação emitida é denominada K_β . Antes de ser utilizado para a análise de amostras, o conjunto de radiação é filtrado ou monocromado para que somente raios X com comprimento de onda específico incidam sobre a amostra. Para que

ocorra a difração dessa radiação por um material, ele deve ser cristalino, ou seja, o mesmo deve possuir planos atômicos paralelos entre si separados por uma distância chamada de distância interplanar d , que deve ser constante.

Então, para que se observe o processo de difração por uma material cristalino é necessário que os planos do cristal reflitam de forma especular, mesmo que parcialmente, à radiação incidente e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtiva e destrutivamente, sendo que a interferência construtiva possa ser detectada.

Observa-se na Figura (1a) que a diferença entre o caminho óptico de dois raios X que incidiram sobre planos sucessivos é de $2d\sin\theta$. Para que haja uma interferência construtiva, é necessário que esta diferença na trajetória seja igual a um múltiplo inteiro de comprimento de onda da radiação utilizada como mostrado na Equação (1a). Essa relação é conhecida como Lei de Bragg.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [1a]$$

Onde:

d = espaçamento entre os planos atômicos do cristal;

λ = comprimento de onda do raio X;

n = número inteiro;

θ = ângulo de difração.

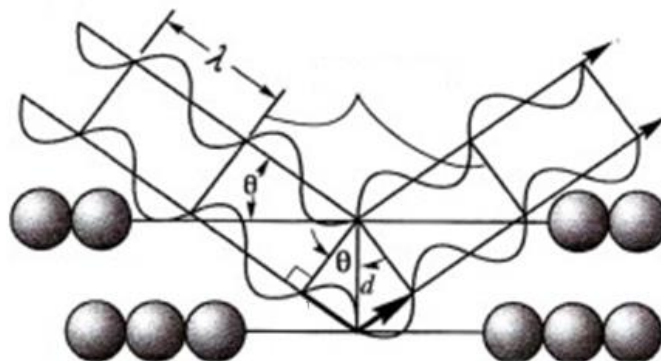


Figura 1a. Difração de raios X por um cristal.

Para um feixe monocromático, haverá apenas um número limitado de ângulos possíveis para os quais ocorrerá difração.

O método do pó, ou de Debye-Scherrer, é empregado quando a amostra é reduzida a um pó muito fino, mas de tal forma que os grãos ainda são grandes se comparados às dimensões atômicas ou de uma cela unitária.

Como cada partícula do pó é um pequeno cristal orientado aleatoriamente com relação à direção do feixe incidente, os eixos cristalinos dos grãos individuais são orientados ao acaso. Alguns cristais podem estar orientados de forma que seus planos (110) difratem o feixe incidente, já outros podem estar orientados de forma que planos (111) difratem, e assim por diante. Deste modo, todos os cristais possuem planos de rede capazes de difratar o feixe incidente.

O padrão de difração ou diagrama produzido pela análise de DRX do pó é aquele que se obteria combinando-se todas as difrações possíveis para todas as orientações possíveis de um monocristal.

Fazendo-se uma variação contínua do ângulo de incidência do feixe de raios X e do detector concomitantemente em que θ é o ângulo do feixe incidente ou detector em relação à superfície da amostra e pó, a Lei de Bragg é respeitada e obtém-se o padrão de difração que fornece informações sobre a estrutura cristalina da amostra.

A posição ou padrão dos picos de difração por um cristal depende apenas das dimensões e formas da unidade repetitiva deste e do comprimento de onda do feixe incidente de raios X. Por outro lado, a intensidade dos picos de difração depende do tipo de átomo presente no cristal e, portanto não há dois cristais que tenham exatamente o mesmo modelo ou padrão de difração.

Um exemplo desse padrão de difração está na Figura (1b), onde se observa os picos de difração do Silício (Si), um material com estrutura cúbica de face centrada (CFC), no qual é mostrado o seu conjunto característico de planos, ângulos e intensidades dos picos de difração.

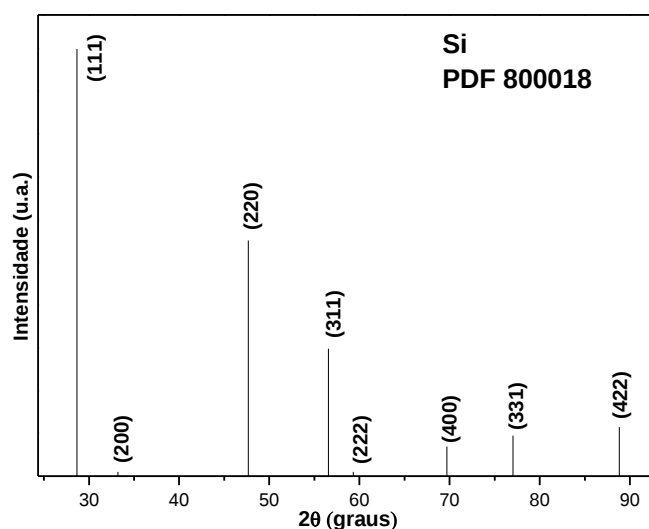


Figura 1b. Picos de difração do Si com estrutura CFC.

O procedimento de refinamento estrutural dos dados coletados da análise de DRX de um material é uma das etapas mais importantes na caracterização do mesmo. Este método permite obter informações sobre as posições dos átomos, dos comprimentos e dos ângulos das ligações, ou seja, elucidar muitas informações acerca da estrutura cristalina.

A manipulação dos dados experimentais que permitem o processamento e análise de estruturas cristalinas obtidas através do método do pó pode ser realizada utilizando o GSAS e ou o Fullprof, que são aplicativos que possuem um conjunto de programas com interface gráfica no Windows sejam estes dados oriundos da difração de raios X ou da difração de nêutrons.

Estes softwares requerem para a análise estrutural, um arquivo contendo os dados experimentais e mais outro tipo de arquivo chamado de arquivo CIF (*Crystallographic Information File*), que contém os dados cristalográficos da fase como, por exemplo, os parâmetros de cela unitária, grupo espacial, e as operações de simetria. Além dessas informações, é necessário agregar ao refinamento, parâmetros de alargamento instrumental, entre outros dados que são intrínsecos do difratômetro utilizado no experimento.

Uma vez fornecido para o programa o modelo estrutural, o arquivo experimental e as informações instrumentais, procede-se com o refinamento dos seguintes parâmetros:

- Instrumentais: Background, fator de escala, e deslocamento da amostra;

- Estruturais: Parâmetros de rede, assimetria, coordenadas atômicas, deslocamentos atômicos, fator de ocupação, rugosidade superficial e orientação preferencial;
- Mistos: Parâmetros da função de perfil.

A resolução instrumental de cada difratômetro (largura das reflexões V_S 2θ) pode ser obtida a partir do refinamento estrutural dos dados da medida de uma amostra padrão de Y_2O_3 tratada a $1200^\circ C$ por 72 horas em atmosfera de ar. Esse procedimento é necessário, uma vez que minimiza os efeitos dos alargamentos instrumentais (background, assimetria dos picos e deslocamento da amostra) que são característicos do equipamento de medida de DRX e também permitem uma maior eficácia para obter as microdeformações da rede e de tamanho de cristalito, quando se pretende analisar a estrutura da amostra (ARAUJO., *et al* 2007).

O perfil de difração das amostras pode ser modelado utilizando diversas funções, dentre elas, uma função *pseudo-Voigt* TCHZ que é uma convolução das funções de Gauss e de Lorentz.

2. Difração de raios X e o refinamento estrutural pelo método de Rietveld.

Uma poderosa ferramenta utilizada para realizar o refinamento estrutural de dados obtidos por DRX é o método de Rietveld (MR), que é um tratamento matemático que faz uso da cristalografia e que emprega métodos numéricos baseados no método dos mínimos quadrados.

Desta forma, são analisados os dados experimentais da forma como foram fornecidos pelo difratômetro em comparação esses dados são comparados com valores teóricos disponíveis em fichas cristalográficas encontradas em bases de dados.

Neste procedimento pode-se, por exemplo, realizar simultaneamente o refinamento de cela unitária e da estrutura cristalina, obter informações acerca

da análise da microestrutura e quantitativa de fases, e determinação de orientação preferencial e do fator de ocupação (PAIVA-SANTOS, 2004).

Para o refinamento estrutural, o difratograma deve ser coletado em um processo de varredura $\Delta 2\theta$ constante e os parâmetros a serem refinados se dividem basicamente em dois tipos, os estruturais e os instrumentais, tais como os parâmetros de rede, posições atômicas, fator de ocupação, deslocamentos atômicos, fator de polarização e divergência dos feixes de raios X.

O MR é aplicado então no refinamento dos parâmetros estruturais e instrumentais, através do uso da Equação (2a), onde se obtêm a minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e a intensidade observada.

$$R_y = \sum W_i (y_i - y_{ci})^2 \quad [2a]$$

Na equação 2a, W_i é um fator de peso para cada ponto medido, y_i é a intensidade observada em cada passo, y_{ci} é a intensidade calculada em cada passo.

A intensidade calculada y_{ci} para cada ponto é dada pela Equação 2b.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [2b]$$

Onde:

ϕ_{rsi} é a correção de rugosidade superficial;

S é o fator de escala;

J_h é a multiplicidade de reflexão;

$L p_h$ é o fator de Lorentz e de polarização;

F_h é o fator de estrutura;

G_{hi} e a_{hi} são a função de perfil e função de assimetria respectivamente;

P_h é o fator de correção para a orientação preferencial;

y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo;

A superposição de picos é muito comum e para considerar os pontos nessas regiões podemos calcular y_{ci} de uma maneira geral pela equação 2c.

$$y_{ci} = \phi_{rsi} S \Sigma_h J_h L p_h |F_h|^2 G_{hi} a_{hi} P_h + y_{bi} \quad [2c]$$

A somatória envolve a soma sobre todas as reflexões que contribuem para a intensidade do ponto. Porém, mais uma somatória deve ser incluída, com o intuito de levar em consideração a superposição devido à presença de mais de uma fase cristalina. A Equação (2d) é a atualmente usada no método de Rietveld (PAIVA-SANTOS, 2004).

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \Sigma_{\emptyset} S_{\emptyset} \Sigma_{h\emptyset} J_{h\emptyset} L p_{h\emptyset} |F_{h\emptyset}|^2 G_{h\emptyset i} a_{h\emptyset i} P_{h\emptyset} + y_{bi} \quad [2d]$$

Quando analisamos um difratograma de raios X, a posição ou padrão dos feixes difratados pelo material dependem das dimensões e das formas das unidades repetitivas (planos e ângulos) e do comprimento de onda do feixe incidente de raios X; e a intensidade dos feixes difratados depende do tipo de átomos presentes no cristal. Porém, como pode se observar na equação da intensidade utilizada pelo método de Rietveld, são vários os fatores que interferem nas intensidades dos picos de difração (BLEICHER e SASAKI, 2000).

Dentre os fatores que interferem nas intensidades dos picos de difração está o fator de estrutura que é a função de onda do raio X refletido pelo plano (hkl) de uma cela unitária do cristal. O seu módulo corresponde à razão da amplitude da radiação espalhada pelo plano (hkl) de uma cela unitária, pela radiação espalhada por um único elétron nas mesmas condições. É definido pela Equação 2e:

$$F_{(hkl)} = \sum_{j=1}^N n_j f_j \sum_r \exp[2\pi i(hx_{jr} + ky_{jr} + lz_{jr})] \quad [2e]$$

Onde:

$$f_j = f_{j0} \exp[-B_j(\sin \theta / \lambda)^2] \quad [2f]$$

O termo f_j , na equação 2f é o fator de espalhamento atômico. Esse fator indica o quanto um átomo pode espalhar a radiação incidente a um dado ângulo e certo comprimento de onda. Normalmente, seus valores são dados em termos de $\sin \theta / \lambda$. Este valor expressa o quociente entre a amplitude da onda espalhada por um átomo e a amplitude da onda espalhada por um elétron. O termo B_j corresponde ao deslocamento atômico e o termo f_{j0} corresponde ao fator de espalhamento para o átomo em repouso.

O fator de Lorentz e o fator de polarização são fatores geométricos que afetam a intensidade difratada. Ambos interferem na intensidade de um pico de difração, sendo expressos em conjunto de acordo com a equação 2g a seguir.

$$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \quad [2g]$$

Além dos dois fatores geométricos, sabe-se que, por exemplo, planos que têm a mesma distância interplanar difratam no mesmo pico de difração. Como, por exemplo, os planos (100), (010) e (001) em uma cela cúbica. Considerando os termos que possuam o valor -1 , temos um total de seis planos contribuindo para a mesma reflexão. Isso implica em um fator de multiplicidade igual a seis. Sendo assim, temos mais de um plano contribuindo para a mesma reflexão, o que interfere na intensidade dos picos.

Os picos de Bragg obtidos experimentalmente têm a forma que se aproxima de uma função Pseudo-Voigt. Entretanto, o perfil de um pico de difração não pode ser modelado por apenas uma função, uma vez que sua forma é definida por vários efeitos, cada um descrito por uma função distinta. Então, é comum que várias funções sejam utilizadas, uma função para a forma geral, outra para os parâmetros estruturais e outra para os parâmetros instrumentais e de perfil (PAIVA-SANTOS, 2004).

Na literatura são encontrados diversos trabalhos que utilizam a função chamada de Pseudo-Voigt (PV) de Thompson-Cox-Hasting (TCHZ) modificada por Young (YOUNG e SAKTHIVEL, 1988), que permite a determinação da microestrutura isotrópica, representada pela equação 2h.

$$PV-TCHZ = \eta L(X) + (1 - \eta)G(X) \quad [2h]$$

Nesta equação, $L(X)$ e $G(X)$ são respectivamente as funções Lorentziana e Gaussiana e η corresponde ao parâmetro de forma de perfil.

A largura a meia altura dos picos de difração podem ser decompostos nas contribuições de Gauss (H_G) e de Lorentz (H_L), sendo estas descritas como:

$$H_G = (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + Z/\cos^2 \theta)^{1/2} \quad [2i]$$

e

$$H_L = X \tan \theta + Y/\cos \theta \quad [2j]$$

Nas quais os parâmetros V e W estão relacionados ao alargamento instrumental, os parâmetros U e X ao alargamento devido aos efeitos das microdeformações, e os parâmetros Z e Y ao alargamento devido ao tamanho de cristalitos (PAIVA-SANTOS, 2004).

Uma vez que o refinamento realizado convirja para um mínimo da função de minimização, os valores dos parâmetros refinados poderão fornecer, por exemplo, os índices de Miller das reflexões, os parâmetros de rede da cela unitária, as posições atômicas, as distâncias e ângulos entre os átomos, os fatores de ocupação e a largura a meia altura dos picos (FWHM).

A convergência do método deve ser acompanhada através de alguns índices calculados ao final de cada ciclo de refinamento. Esses índices são o R ponderado (R_{wp}), linearidade (χ^2) e R_{BRAGG} . Os cálculos realizados pelos programas do método de Rietveld comparam o desvio padrão de cada parâmetro (σp_j) com a variação desses parâmetros (Δp_j) após cada ciclo de

refinamento. O usuário define um valor ε , e se a razão $\Delta p_j / \sigma p_j$ para todos os parâmetros for menor que o ε definido, então o refinamento é interrompido e uma mensagem com o aviso é enviado ao usuário (PAIVA-SANTOS, 2004).

O R_{wp} é definido como:

$$R_{wp} = 100 \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oj} - y_j)^2}{\sum_j w_j y_{oj}^2} \right)^{1/2} \quad [2k]$$

O denominador da equação 2k é exatamente a função minimização. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido e ao final do refinamento ele não deve mais estar variando, indicando que o mínimo já foi atingido.

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad [2l]$$

onde R_{exp} é o valor esperado estatisticamente para o R_{wp} , e χ^2 deve estar próximo de 1 ao final do refinamento. R_{exp} é dado por:

$$R_{exp} = 100 \left[\frac{(N - P)}{\sum w_j (y_{oj})^2} \right]^{1/2} \quad [2m]$$

N é o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento e P é o número de parâmetros refinados.

Para avaliar a qualidade do modelo estrutural refinado, deve-se calcular R_{BRAGG} , dado pela equação 2n.

$$R_{BRAGG} = 100 \left[\frac{(\sum |I_0 - I_c|)}{(\sum I_0)} \right] \quad [2n]$$

Como a intensidade integrada está relacionada com os parâmetros estruturais, esse é o índice a ser considerado ao avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

3. Propriedades Magnéticas

O estudo dos diferentes arranjos magnéticos presentes nos materiais é dependente de duas variáveis, que são: o alinhamento dos momentos magnéticos e a temperatura do sistema. As diferentes interações responsáveis pelo comportamento magnético microscópico da matéria não dependem somente da disposição espacial dos arranjos magnéticos. Essas propriedades também dependem da agitação térmica dos mesmos (KITTEL, 2006).

As propriedades magnéticas de um material são caracterizadas em termos da magnetização ($\vec{M}$), que é a resposta à aplicação de um campo magnético externo ($\vec{H}$) e também do tensor susceptibilidade ($\vec{\chi}$). A susceptibilidade então é definida como uma grandeza do quão magnetizável é o material ao ser aplicado um campo magnético externo.

Considerando um sistema magnético isotrópico, a susceptibilidade magnética é dada como uma grandeza escalar, o que permite, então, estabelecer a seguinte relação:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad [3a]$$

No sistema internacional de unidades (SI) é conveniente reescrever a equação 3a da seguinte maneira:

$$\mu_0 \vec{M} = \chi \cdot \vec{B} \quad [3b]$$

Na equação 3b, $\vec{B}$ é a indução magnética aplicada externamente ao sistema e $\mu_0 = 4\pi 10^{-7} (T.m/A)$ é a permeabilidade magnética do vácuo.

Comumente, o estudo do magnetismo nos materiais é feito em função das suas duas formas: fraca e forte. Um sistema magnético dito fraco ou não-interagente é aquele no qual os momentos magnéticos dos átomos com elétrons desemparelhados, sob a ação de um campo magnético aplicado, se comportam independentemente uns dos outros.

Sendo assim, o paramagnetismo e o diamagnetismo são os comportamentos típicos dos sistemas fracos ou não-interagentes (PUREUR, 2001).

O comportamento diamagnético é observado em materiais que possuem a capacidade de não sofrer indução, mesmo com campo aplicado. Esses materiais possuem susceptibilidade magnética negativa, pois os mesmos não possuem os cátions de metais de transição d ou f, cátions esses de momento magnético permanente (PUREUR, 2001).

O comportamento paramagnético é observado quando os momentos magnéticos dos átomos são fracamente induzidos por um campo magnético aplicado, o que gera uma indução magnética, em relação ao vácuo, levemente aumentada.

Exemplos clássicos de materiais que possuem comportamento puramente paramagnético são os sais isolantes que possuem em sua composição íons de alguns dos metais de transição (Fe, Ni, Mn, Co, Cr) e algumas terras-raras (TR).

No paramagnetismo, os arranjos magnéticos espaciais se dão de forma aleatória, mesmo existindo um estado de menor energia onde os momentos se alinham paralelamente ao campo aplicado, já que o arranjo ordenado é facilmente contrabalanceado pela agitação térmica.

Nos sistemas paramagnéticos, a susceptibilidade e a temperatura do sistema podem ser relacionadas através da Lei de Curie, equação 3c.

$$\chi = \frac{\mu_0 M}{B} = \frac{n\mu_0\mu^2}{3k_B} \frac{1}{T} = \frac{C}{T} \quad [3c]$$

Na qual:

n = é o número de spins por unidade de volume medida do material;

μ = é o momento magnético atômico;

k_B = é a constante de Boltzmann;

T = é a temperatura absoluta medida em Kelvin;

C = é uma constante, chamada constante de Curie, que é intrínseca de cada material.

Uma curva de susceptibilidade característica de um material paramagnético pode ser observada na Figura 3a, abaixo.

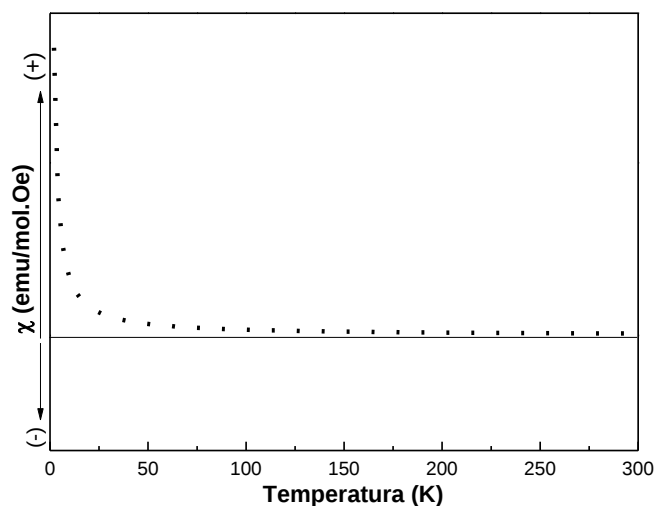


Figura 3a - Curva de susceptibilidade magnética típica de um material paramagnético.

Já os sistemas magnéticos, em que os momentos magnéticos microscópicos (induzidos ou permanentes) se alinham sob a aplicação de um campo magnético, são chamados de fortes ou interagentes. O ferromagnetismo, antiferromagnetismo e ferrimagnetismo são propriedades dos sistemas magnéticos fortes ou interagentes.

Nesses sistemas, os momentos magnéticos microscópicos interagem entre si sem a aplicação de um campo magnético externo, levando a um ordenamento magnético e, conseqüentemente, a uma magnetização não nula.

A descrição dessa interação é feita através da noção de campo de Weiss ($\vec{H}_w$), também chamado de campo médio ou campo molecular. Esse campo magnético interno é criado por todos os átomos magnéticos do sistema, ao qual cada átomo magnético está sujeito, sem a necessidade da presença de um campo magnético externo aplicado.

Quando um campo magnético externo ($\vec{H}$) é aplicado nesses materiais, observa-se então que o campo efetivo ($\vec{H}_{\text{eff}}$) que atua sobre o sistema é a contribuição da magnetização do campo magnético externo aplicado e do campo

de Weiss. Para um dado momento magnético, o campo efetivo que atua sobre o mesmo ($\vec{H}_{eff}$) pode ser descrito conforme a equação 3d.

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_w + \vec{H} \quad [3d]$$

De modo análogo ao adotado na equação 3b, a equação 3d pode ser reescrita da seguinte em termos da indução efetiva $\vec{B}_{eff}$, como mostra a equação 3e:

$$\vec{B}_{eff} = \mu_0 \varepsilon_w \vec{M} + \mu_0 \vec{H} \quad [3e]$$

Na equação 3e, ε_w é um parâmetro independente da temperatura que mede a intensidade do campo de Weiss.

Em altas temperaturas, os sistemas ferromagnéticos têm sua ordem magnética de longo alcance impedida de ser estabelecida devido aos efeitos da agitação térmica. A temperatura, a partir da qual o sistema tem a ordem cooperativa de longo alcance quebrada, é chamada de Temperatura de Curie (T_c).

Em temperaturas acima da T_c , a magnetização é devida ao campo de Weiss gerado internamente, onde é possível observar um comportamento paramagnético desses materiais. Portanto, para faixas de temperaturas onde $T > T_c$, a susceptibilidade magnética obedece a lei de Curie, logo uma nova susceptibilidade, a susceptibilidade de Curie-Weiss (χ_w), pode ser obtida.

$$\chi_w = \frac{C}{T - T_c} \quad [3f]$$

A equação 3f é chamada de Lei de Curie-Weiss e $T_c = \varepsilon_w \cdot C$. Nessa temperatura, ocorre a transição magnética ferro-paramagnética. A Figura 3b mostra uma curva hipotética de susceptibilidade magnética pela temperatura, para um material com $T_c = 100$ K.

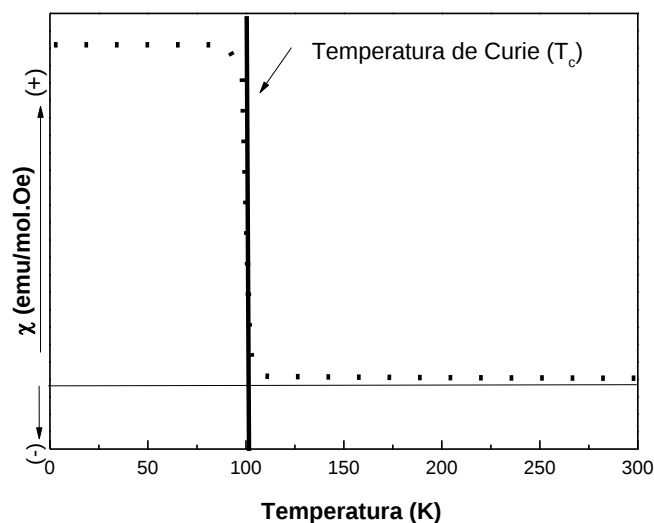


Figura 3b - Curva de susceptibilidade magnética típica de um material ferromagnético.

Para temperaturas abaixo de T_c , $T < T_c$, observamos uma forte magnetização e esse valor atinge um valor máximo (saturação) para temperaturas próximas do zero absoluto. Os materiais que possuem o comportamento descrito na Figura 3b são chamados de ferromagnetos e a fase interagente observada abaixo de T_c é a ferromagnética. A fase ferromagnética é observada quando os momentos magnéticos vizinhos formam uma rede em que os momentos estão alinhados paralelamente ao campo aplicado.

Na Figura 3c, observa-se um sistema interagente em que a magnetização é muito baixa em temperaturas quase nulas e aumenta até um valor máximo a uma dada temperatura limite. Essa temperatura limite é chamada de Temperatura de Néel (T_N).

Para temperaturas acima da temperatura de Néel, um estado paramagnético é observado.

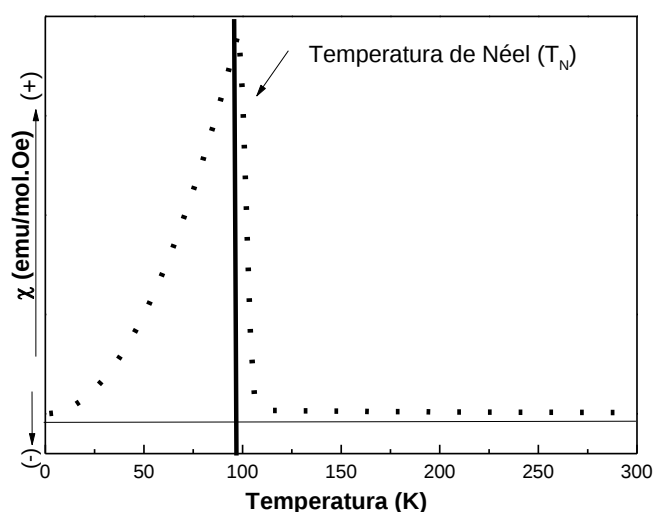


Figura 3c - Curva de susceptibilidade magnética típica de um material antiferromagnético.

O comportamento antiferromagnético teve a sua existência comprovada com experimentos realizados com difração de nêutrons. A periodicidade da rede cristalina nessas estruturas não coincide com os da rede magnética, pois a difração de nêutrons é sensível tanto às partes nucleares como magnéticas.

Os picos de Braag adicionais que surgem no difratograma de nêutrons, se comparado aos de difração de raios X, evidenciam que, nesses materiais, existem duas subredes ferromagnéticas diferentes que compensam. Dentre essas duas subredes, em uma delas os momentos se alinham de forma paralela e, na outra de forma antiparalela ao campo magnético aplicado (KITTEL, 2006) (PUREUR, 2001).

Considerando um material com duas subredes magnéticas na estrutura, em que cada uma delas situa-se em um sítio cristalográfico diferente, e as denotando como A e B respectivamente, o campo de Weiss em cada um deles pode ser representado por cada uma das seguintes equações:

$$\vec{H}_A = \varepsilon_W \vec{M}_B \quad [3g]$$

$$\vec{H}_B = \varepsilon_W \vec{M}_A \quad [3h]$$

Na fase paramagnética, as magnetizações das subredes A e B podem ser expressas da seguinte maneira:

$$M_A = \frac{C/2}{T} (H - \varepsilon_W M_B) \quad [3i]$$

$$M_B = \frac{C/2}{T} (H - \varepsilon_W M_A) \quad [3j]$$

Onde $C/2$ é a constante de Curie apropriada para metade dos íons magnéticos presente em cada sítio.

Combinando as equações 3i e 3j e, assumindo a magnetização total do sistema como a contribuição das magnetizações das diferentes subredes e denotando a Temperatura de Néel do sistema como $T_N = \varepsilon_W C/2$, a susceptibilidade na fase paramagnética será dada por:

$$\chi_w = \frac{C}{T + T_N} \quad [3k]$$

Uma avaliação do comportamento magnético dos sistemas pode ser feita a partir da extrapolação da curva do inverso da susceptibilidade no estado paramagnético. A Figura 3d mostra a extrapolação linear dessa curva que indica o valor da temperatura de Curie-Weiss (Θ), e evidencia a presença de certas interações magnéticas existentes, onde se observam os três comportamentos possíveis para o gráfico da linearização do inverso da susceptibilidade pela temperatura.

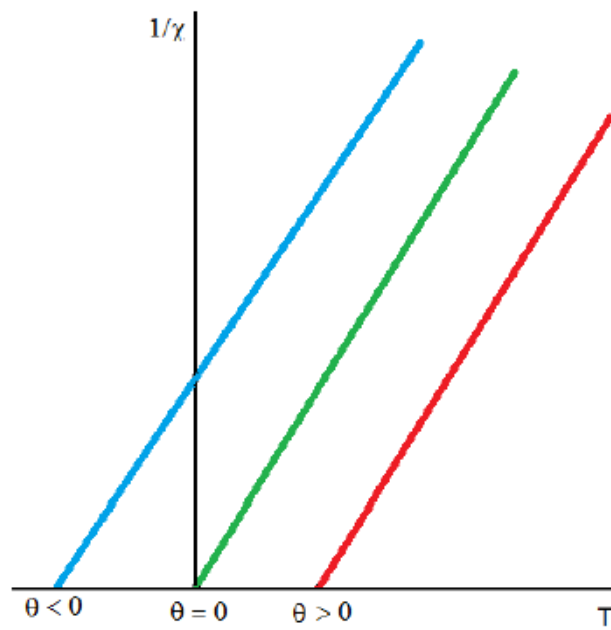


Figura 3d - Valores de Θ relacionados ao comportamento magnético dos materiais.

Para $\Theta < 0$ temos a existência de uma interação antiferromagnética.

Para $\Theta = 0$ temos a existência de uma interação paramagnética.

Para $\Theta > 0$ temos a existência de uma interação ferromagnética.