



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Francisco Ivashita

***CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL
E DAS PROPRIEDADES HIPERFINAS
DE COMPOSTOS $UO_2-Eu_2O_3$
SINTERIZADOS***

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Júnior

Maringá - PR
2006

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



UNIVERSIDADE
ESTADUAL DE MARINGÁ
PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Flávio Francisco Ivashita

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

Orientador: Prof. Dr. Andrea Paesano Jr.

Maringá - PR
2006

“Não compete a uma ciência pura o movimento de um objeto no espaço, mas apenas pela experiência, se pode conhecer que algo seja móvel”.

Immanuel Kant.

RESUMO

Neste trabalho, foram estruturalmente caracterizadas cerâmicas sinterizadas a partir do sistema $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$, com o objetivo de verificar a formação e a homogeneidade da solução sólida $(\text{U,Eu})\text{O}_2$, formada por reação de estado sólido. As amostras foram preparadas misturando-se os precursores UO_2 e Eu_2O_3 nas composições $x = 4, 7$ e 10% em peso de európio. Desta mistura, foram feitas pastilhas em forma cilíndrica, submetidas posteriormente, parcial ou completamente, a um ciclo térmico conduzido até 1750°C , em atmosfera redutora. Os materiais produzidos foram caracterizados, principalmente, por difratometria de raios-X e espectroscopia Mössbauer no ^{151}Eu . As fases foram identificadas a partir dos difratogramas de raios-X e analisados pelo método de Rietveld. Os resultados mostram que para as amostras tratadas até 900°C , a európio permanece não-reagida, como adicionalmente revelado pelos espectros Mössbauer destas amostras. Entretanto, aumentando a temperatura até 1300°C , e nela mantendo-se por 1h, verifica-se a formação de uma fase óxida mista, com a estrutura da urânia, e uma fração remanente de urânia precursora. Para a condição mais severa de tratamento térmico, isto é, após 1h a 1750°C , verifica-se a completa dissolução da európio na urânia. Neste estágio, o európio passa a ocupar substitucionalmente um sítio de simetria cúbica, normalmente ocupado pelo urânio na rede da urânia. Verificou-se, também, que o parâmetro de rede desta solução sólida $(\text{U,Eu})\text{O}_2$ decresce com a concentração inicial de európio. Medidas preliminares da difusividade térmica nas pastilhas sinterizadas mostram que esta diminui com a temperatura e com a concentração inicial de európio.

ABSTRACT

In this investigation, $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ sintered ceramics were structurally characterized to verify the homogeneity of the $(\text{U,Eu})\text{O}_2$ solid solution reacted in the solid state. The samples were prepared by mixing the UO_2 and Eu_2O_3 precursors, in the compositions $x = 4, 7$ and 10% wt. europia. From this powder mixture, cylindrical shaped pellets were further annealed, during a thermal cycle, with and without interruption, conducted up to 1750°C , in reducing atmosphere. The prepared materials were characterized, mainly, by X-ray diffractometry and ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy. The resulting phases were identified from the X-ray diffractograms, which were analyzed by the Rietveld method. The results showed that, for samples treated up to 900°C , europia remains un-reacted, as accordingly revealed by the respective Mössbauer spectra. However, increasing the temperature up to 1300°C revealed, after 1h of annealing, the formation of a mixed oxide phase, with the urania structure, and the remanence of a fraction of precursor urania. For the most severe heat treatment condition, i.e., after 1h at 1750°C , the europia dissolved completely in urania. At this point, europium occupies the cubic site of uranium in the urania lattice. It was also verified that the lattice parameter of the $(\text{U,Eu})\text{O}_2$ solid solution decrease with the initial europia content. Preliminary measurements showed that the thermal diffusivity in the sintered pellets decreased with temperature and the initial europia content.

AGRADECIMENTOS

A Simone, por fazer parte da minha vida, sua companhia, carinho e amizade foram essenciais, te amo muito.

Aos meus pais, aos quais sou eternamente grato pela base educacional que recebi, e meus irmãos que mesmo estando longe torcem por mim.

Ao Professor Andrea, pela sua orientação, amizade e principalmente pela confiança depositado em mim mesmo antes de nos conhecermos.

A todos os professores e colegas de trabalho do Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, em especial ao Valdecir, Shalimar, Célia, Paulo, Helder, Reginaldo, Suzana, Ailton e Klebson, pela ajuda e amizade.

Ao Professor João Batista, pela amizade e auxílio obtido em Porto Alegre-RS.

Ao Laboratório de Materiais Nucleares CTM-ARAMAR-SP, especialmente ao Luciano, Selma, Gomide e Ana Elis, pelas amostras utilizada neste trabalho.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Física e da Pós-graduação, pela ajuda quando solicitada.

Enfim, meus agradecimentos a todos que colaboraram de alguma maneira para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA -----	09
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 – Sistema U-Eu-O -----	13
2.2 – Estrutura Cristalina da Európio -----	17
2.3 – Estrutura Cristalina da Urânia -----	19
3 – EFEITO MÖSSBAUER	
3.1 – Introdução -----	20
3.2 – Conceitos Preliminares	
3.2.1 – Largura de Linha -----	22
3.2.2 – Energia de Recuo -----	24
3.2.3 – Fator f -----	27
3.2.4 – Efeito Doppler -----	29
3.3 – Técnica Experimental -----	31
3.4 – O Isótopo ^{57}Fe -----	33
3.5 – Interações Hiperfinas -----	34
3.5.1 – Deslocamento Isomérico -----	35
3.5.2 – Interação Quadrupolar -----	39
3.5.3 – Interação Magnética -----	47
3.5.4 – Interações Hiperfinas Combinadas -----	51
3.6 – Efeito Mössbauer no Európio	
3.6.1 – O Isótopo ^{151}Eu -----	54

3.6.2 – Deslocamento Isomérico -----	55
3.6.3 – Interação Quadrupolar -----	56
3.6.4 – Interação Magnética -----	59
3.6.5 – Casos Reais -----	60
4 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL	
4.1 – Preparação das Amostras -----	73
4.2 – Técnicas de Análise	
4.2.1 – Difractometria de Raios-X -----	75
4.2.2 – Espectroscopia Mössbauer -----	76
4.2.3 – Difusividade Térmica -----	77
5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES	
5.1 – Difractometria de Raios-X	
5.1.1 – Identificação das Fases -----	78
5.1.2 – Análise Deconvolutiva dos Picos de Reflexão -----	87
5.1.3 – Refinamento -----	92
5.2 – Espectroscopia Mössbauer -----	98
6 – CONCLUSÕES -----	111
7 – APÊNDICES	
A – Densidades das Amostras -----	112
B – Difusividade Térmica -----	114
8 – REFERÊNCIAS -----	116

1 – INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A energia nuclear é hoje uma das fontes mais utilizadas no mundo para a produção de energia elétrica, juntamente com a energia hidroelétrica e termoelétrica. Com as freqüentes mudanças climáticas causadas pelo aquecimento global devido à poluição, muitos países definiram metas para a redução de gás carbônico na atmosfera. Na contramão desta política, a produção de energia termoelétrica, além de emitir vários gases causadores do efeito estufa, é responsável também pela destruição da camada de ozônio, chuvas ácidas e poluição atmosférica. Por outro lado, construir uma usina de energia hidroelétrica produz um grande impacto ambiental, devido à construção de barreiras, alagando e devastando grandes áreas naturais ou habitadas. Além disso, as fontes de energia hidrelétrica são geralmente distantes dos centros consumidores, ocasionando em custo mais elevado para levá-la até o consumidor. Deste modo, as crescentes dificuldades ambientais para a liberação de termoelétricas e hidroelétricas e o aumento do custo dessas usinas servem como argumentos para os defensores da energia nuclear.

Atualmente, há em torno de 440 usinas nucleares em operação e 33 usinas nucleares em construção no mundo, segundo fonte da Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA). Com apenas duas entre estas, o Brasil é um dos poucos países do mundo a dominar todo o processo de fabricação do combustível para usinas nucleares.

O Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTM – ARAMAR), vem desenvolvendo e fabricando combustível nuclear para reatores de potência do tipo PWR (termo em inglês, para reator a água pressurizada). Esse tipo de reator, que tem sido utilizado no Brasil, usa como combustível o urânio (do qual o Brasil tem a sexta maior reserva mundial).

Muitas pesquisas nesta área têm permitido modernizar as usinas e o combustível nuclear de modo a melhorar o aproveitamento da energia liberada pela fissão. Uma das possibilidades para o aumento do desempenho do combustível nuclear (UO_2) é o aumento da taxa de irradiação do mesmo gerando uma produção maior de energia com a mesma quantidade de combustível. Pode-se aumentar esta taxa de irradiação adicionando ao combustível certos materiais absorvedores de nêutrons, de modo a controlar o excesso de reatividade no reator. Estes materiais são chamados “venenos queimáveis”.

O “veneno queimável” adicionado à urânio tem o propósito de diminuir e limitar a reatividade do combustível no início do processo de reação para, em seguida, manter constante a reatividade no centro do reator, simplificando o seu controle e permitindo uma maior duração no ciclo do combustível. O elemento mais comum, utilizado para reatores PWR é o gadolínio, incorporado à urânio na forma do óxido Gd_2O_3 (gadolínia).

Apesar da alta temperatura de sinterização ($\sim 1700^\circ\text{C}$) das pastilhas do combustível nuclear $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$, a distribuição não homogênea do gadolínio, na forma de precipitados indesejáveis de Gd_2O_3 , podem provocar fraturas internas devido à porosidade nas pastilhas, comprometendo o desempenho do elemento combustível (varetas) e, eventualmente, resultando em vazamento de material radioativo. Além disso, o efeito auto-blindante dos átomos de gadolínio em um precipitado de gadolínia impedirá a participação de todos na reação nuclear projetada. Por isto, a interdifusão da gadolínia na matriz da urânio deve ser completa no fim do processo de síntese das pastilhas cerâmicas.

O Grupo de Materiais do DFI / UEM já investiga a interdifusão da gadolínia na urânio, promovida por ciclos térmicos convencionais nos processos de preparação de pastilhas de $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$. Para tal, tem utilizado a difratometria de raios-X, a espectroscopia Mössbauer no ^{155}Gd e técnicas de medidas de transporte térmico [01]. Os excelentes resultados obtidos, em

particular os de espectroscopia Mössbauer, estimularam estender o estudo a outros sistemas do tipo $\text{UO}_2\text{-TR}_2\text{O}_3$.

Entre os Terras-Raras eficientes como absorvedores de nêutrons, escolheu-se o európio, que apresenta semelhança química e difusiva ao gadolínio (exceto pela ocorrência de cátions divalentes), de modo que muitas informações referentes ao európio, podem ser inferidos também para o gadolínio. Além disso, e muito importante, é possível sondar por espectroscopia Mössbauer, o európio em temperatura ambiente. Trata-se de uma grande vantagem prática, visto que para o gadolínio requer medidas em temperatura de hélio líquido.

Assim, neste trabalho, objetivou-se examinar a cinética da interdifusão da európia na matriz de urânia, escolhendo para amostras momentos diferentes de um ciclo térmico convencional na preparação do combustível real. Para tal, a espectroscopia Mössbauer mostrou-se uma técnica eficiente, permitindo, junto com os resultados de difração de raios-X, analisadas pelo método Rietveld, a obtenção de resultados originais.

É certo que a produção e o desenvolvimento de todo o processo que envolve a fabricação de combustíveis nucleares é assunto de interesse estratégico para aqueles que dominam a geração termonuclear de energia. Por isso, grande parte das pesquisas desenvolvidas nesta área, é realizada de modo que muitos resultados não são publicados.

Conseqüentemente, são poucos os trabalhos reportados na literatura, em particular na Internet, sobre o sistema U-Eu-O. Alguns destes, serão brevemente comentados no capítulo 2.

Os princípios do efeito Mössbauer, seus conceitos básicos, técnica experimentais e aplicações, assim como, especificamente a espectroscopia Mössbauer no európio, serão brevemente apresentados no capítulo 3. Inclui-se, também no capítulo, o resumo de alguns trabalhos reportados na literatura e considerados importantes para o presente trabalho.

No capítulo 4 descreveremos os procedimentos de preparação das pastilhas cerâmicas, sendo especificadas as concentrações das amostras preparadas, condições de tratamento térmico, etc. Serão abordadas, também, as principais técnicas de análises empregadas nas caracterizações que foram a difratometria de raios-X e a espectroscopia Mössbauer.

Os resultados experimentais obtidos e suas análises serão apresentados no capítulo 5.

Por fim, as conclusões obtidas neste trabalho estarão apontadas no capítulo 6.

Nos apêndices, A e B, são apresentados resultados das medidas de densidade e de difusividade térmica nas pastilhas preparadas. Embora estes resultados não façam parte do corpo central deste trabalho, foram anexados como registro de caracterizações adicionais conduzidas ao longo desta dissertação.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 – Sistema U-Eu-O

Um dos poucos trabalhos referentes ao sistema U-Eu-O encontrado na literatura, é o de **Toshibide Tsuji *et al.*** [02], que estudou a fase fluorita $U_{0,7}Eu_{0,3}O_{2\pm x}$ e a romboedral $Eu_6UO_{12\pm x}$. Para tal, pós de UO_2 , U_3O_8 e Eu_2O_3 , foram misturados nas devidas proporções e prensados. As pastilhas foram sinterizadas em atmosfera de hélio, a 1473 K por 30 horas. Após o esfriamento, as pastilhas foram moídas e, em seguida, tratadas a 1673 K num vácuo de 4.10^{-1} Pa, por mais 30 horas. As soluções sólidas $U_{0,7}Eu_{0,3}O_{2\pm x}$ e $Eu_6UO_{12\pm x}$ foram confirmadas como fase única por difratometria de raios-X.

Então foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer no európio para as duas fases. O espectro Mössbauer para a amostra $U_{0,7}Eu_{0,3}O_{2\pm x}$ mostrado na figura 2.1, apresentou um deslocamento isomérico de 0,50 mm/s e a largura de linha obtida no ajuste, para QS assumido como nulo, foi de 2,05 mm/s. O valor de δ indica que o európio possui valência +3, e a largura de linha pequena (entre 2,05 ~ 2,30 mm/s) indica que o európio está em um sítio cúbico, de uma estrutura bem cristalizada.

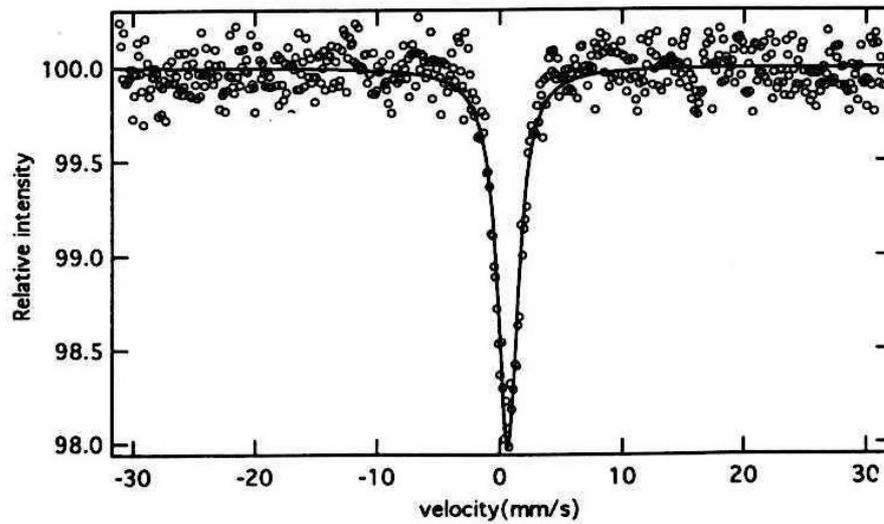


Figura 2.1 – Espectro Mössbauer da amostra $U_{0.7}Eu_{0.3}O_{2+x}$ medido a 300 K [02].

No espectro Mössbauer obtido para a amostra Eu_6UO_{12+x} , mostrado na figura 2.2, os valores de δ e Γ são 0,88 mm/s e 2,49 mm/s respectivamente. O deslocamento isomérico novamente indica que o európio apresenta valência +3, mas a largura de linha é levemente maior do que a da fase fluorita, o que, segundo o autor, indica que há uma interação quadrupolar não resolvida.

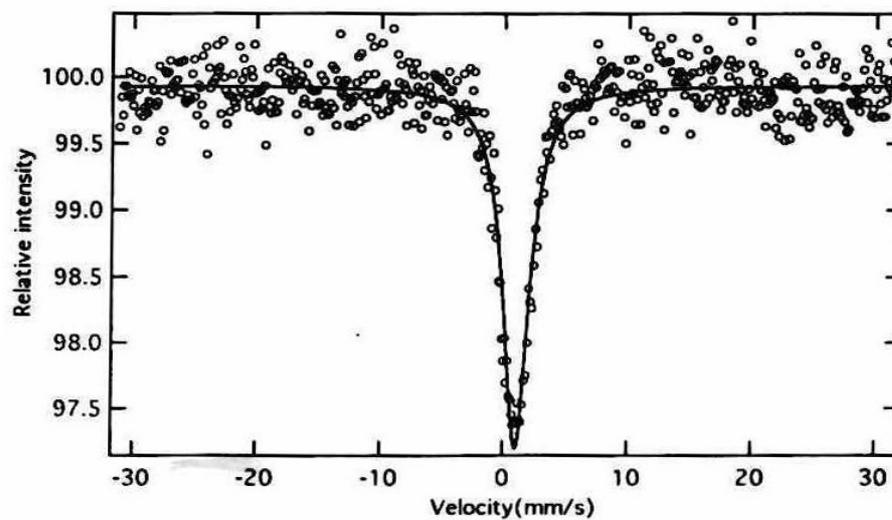


Figura 2.2 – Espectro Mössbauer da amostra Eu_6UO_{12+x} medido a 300 K [02].

L. N. Grossman *et al.* [03] combinou UO_2 e Eu_2O_3 por dois métodos de preparação. Amostras contendo menos que 20% molar de $\text{EuO}_{1.5}$ foram sinterizadas em atmosfera de hidrogênio, e outras, acima deste percentual, foram prensadas a quente em vácuo.

Em todas as amostras foram feitas medidas de análise térmica e difratometria de raios-X conforme apresentado na tabela 2.1.

Tabela 2.1 – Resumo dos dados experimental [03].

Specimen	wt% Eu_2O_3	mole % $\text{EuO}_{1.5}$	Thermal analysis†	X-ray; Phases present* (Å)
1	0	0	Not analyzed	Fluorite, $a_0=5.4707 \pm 0.0002$
2	0	0	S, 2755–2787° C	Fluorite, $a_0=5.4708 \pm 0.0002$
3	5	7.4	S, about 2800° C	Not analyzed
4	5	7.4	S, 2760–2850° C	Not analyzed
5	15	21.2	S, 2720–2760° C S, 2770–2795° C	Not analyzed
9	20	27.8	Not analyzed; equilibrated at 1600° C	Fluorite, $a_0=5.4363 \pm 0.0009$
10	20	27.8	S, 2650–2695° C S, 2730–2780° C	Not analyzed
11	35.8	46.2	Not analyzed; equilibrated at 1600° C	Fluorite, $a_0=5.4100 \pm 0.0009$
12	46.5	57.2	S, 2460–2515° C S, 2400–2430° C	Fluorite, $a_0=5.403 \pm 0.001$ Weak trace monoclinic Eu_2O_3
13	56.6	66.7	S, 2230–2270° C S, 2350–2390° C	Fluorite, $a_0=5.400 \pm 0.001$ Weak trace monoclinic Eu_2O_3
15	70	78.2	S, 2150–2200° C A, 2120–2135° C A, 1870–1895° C	Major monoclinic Eu_2O_3 Strong minor bcc, $a_0=10.907 \pm 0.005$
17	80	86.0	S, 2176–2225° C A, 2104–2135° C	Major monoclinic Eu_2O_3 Strong minor bcc, $a_0=10.900 \pm 0.005$
18	100	100	A, 2060–2092° C	Monoclinic Eu_2O_3 New fcc phase $a_0=5.395 \pm 0.005$ Trace unidentified phase. See text.
19	2	3.0	S, 2812–2884° C	Fluorite, $a_0=5.4660 \pm 0.0003$
22	4	6.0	S, 2760–2810° C	Not analyzed
24	6	8.8	S, 2741–2818° C	Fluorite, $a_0=5.4599 \pm 0.0003$

† S=change in slope; A=thermal arrest. * A trace of W was found in every specimen examined.

Segundo o autor, a estrutura de fluorita do UO_2 suporta um grande desvio da composição estequiométrica, tanto em deficiência de anions quanto na de cátions. A hiper-estequiometria (UO_{2+x}) é produzida em temperaturas acima de 300 °C, em ambiente oxidante. A hipo-estequiometria (UO_{2-x}) é mais difícil de produzir e requer temperaturas acima de 1600 °C, em atmosfera com baixa pressão de oxigênio.

O sesquióxido Eu_2O_3 cristaliza em estrutura do tipo C (cúbica) abaixo de $1100\text{ }^\circ\text{C}$, e acima desta temperatura cristaliza em estrutura do tipo B (monoclínica).

A partir dos dados obtidos na tabela 2.1, foi feito um gráfico do parâmetro de rede *versus* composição (figura 2.3). O comportamento linear obtido tem sido observado em outros sistemas onde o cátion tem apenas um estado de valência (Eu^{+3}). A diminuição do parâmetro de rede se deve ao fato de que a sua substituição pelo U^{+4} gera vacâncias de ânions como forma de neutralizar as cargas, e também está de acordo com a lei de Vegard, como esperado, no caso de haver substituição aleatória de Urânio por Európio.

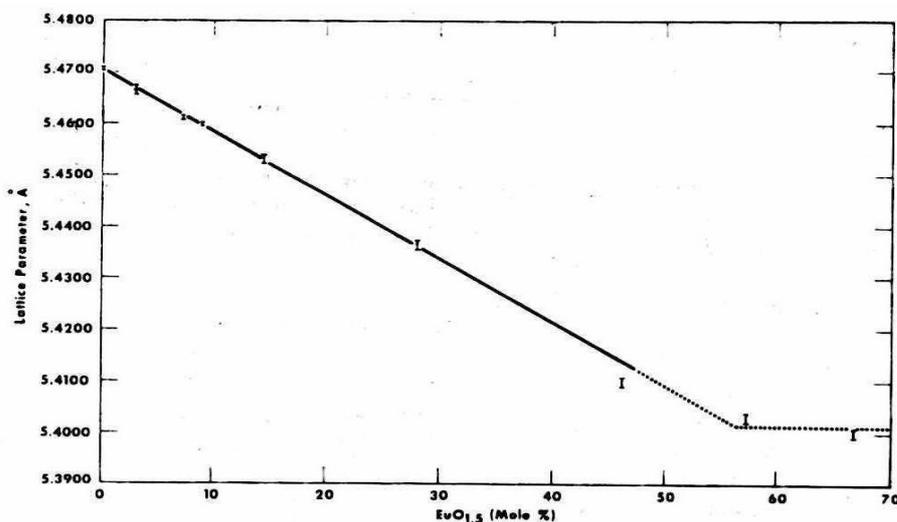


Figura 2.3 – Parâmetro de rede da solução sólida ($\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$) em função da concentração molar inicial de $\text{EuO}_{1,5}$ [03].

Neste trabalho, Grossman também propõe um diagrama de fase de equilíbrio para o sistema $\text{UO}_2\text{-EuO}_{1,5}$, como mostrado na figura 2.4.

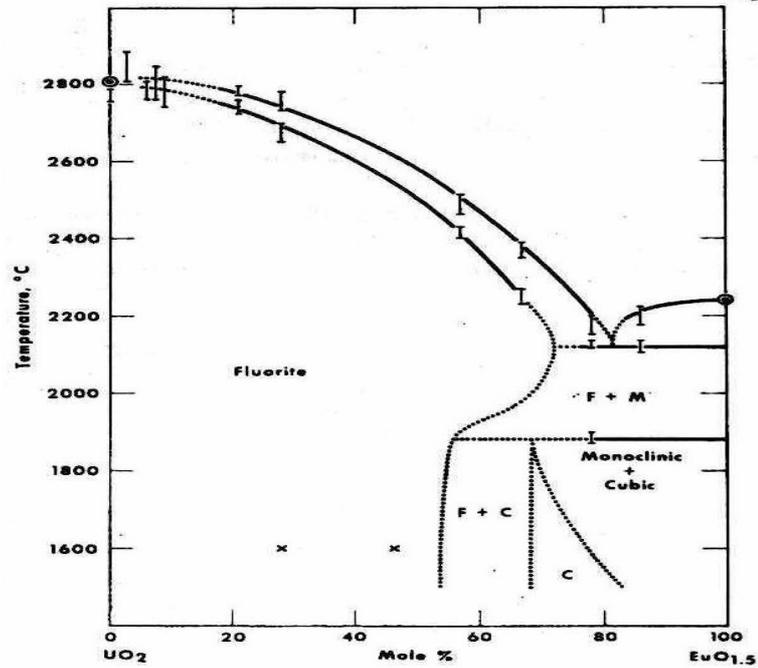


Figura 2.4 – Diagrama de fases de equilíbrio para o sistema UO₂-EuO_{1.5} [03].

A concentração do ponto eutético não é determinada com precisão, mas aponta estar entre 81,0 % mol de EuO_{1.5}.

2.2 – Estrutura Cristalina da Euróbia

Os sesquióxidos de Terras-Raras podem ser encontrados na forma cristalina cúbica, monoclinica e hexagonal.

Na estrutura cristalina cúbica, os cátions ocupam dois sítios diferentes, com grupo pontual de simetria C₂ e S₆ ou C_{3i}. Para o sítio S₆, as seis distâncias Eu-O são iguais. Diferentemente, para o sítio C₂, podem-se subdividir as seis distâncias em três grupos (2+2+2), onde cada grupo possui duas distâncias iguais.

A razão entre os sítios é de 1:3 para o sítio S_6 com relação ao sítio C_2 . Ou seja, existem 8 átomos de európio no sítio S_6 e 24 átomos no sítio C_2 . A distância média Eu-O é, aproximadamente, a mesma para os sítios S_6 e C_2 .

Na estrutura cristalina monoclinica, os cátions ocupam três sítios diferentes. Todos possuem grupo de simetria do tipo C_s , com sete distâncias Eu-O, onde seis destas são iguais. O que diferencia os três sítios são as distâncias Eu-O, para cada sítio.

Para a estrutura cristalina hexagonal os cátions ocupam apenas um sítio com grupo de simetria do tipo C_{3v} , com sete distâncias Eu-O, agrupadas por 3+1+3 [04].

A estrutura da célula unitária da euróbia cúbica de grupo espacial $Ia3$ (utilizada em nossas amostras), e parâmetro de rede de $10,8683\text{\AA}$ [05] está representada na figura 2.4, com os dois sítios catiônicos presentes nesta estrutura desenhados a direita.

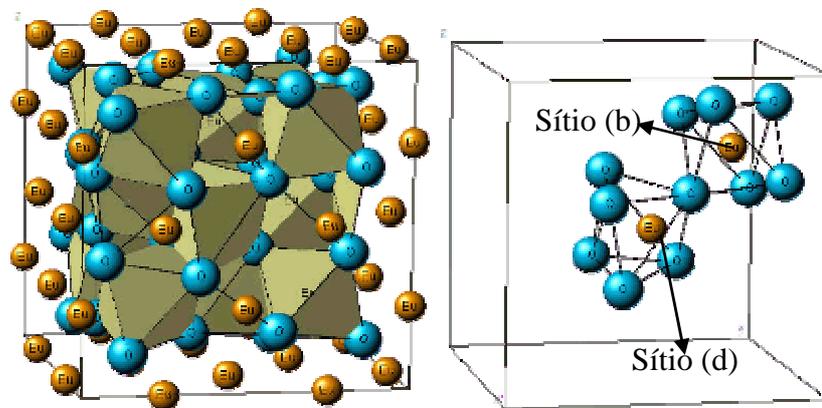


Figura 2.4 – Representação estrutural da célula unitária da euróbia.

2.3 – Estrutura Cristalina da Urânia

A estrutura cristalina da urânia (UO_2), também conhecido como estrutura da fluorita (grupo espacial $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), e parâmetro de rede de $5,4682\text{\AA}$ é cúbica de face centrada [05]. Todos os cátions ocupam sítios cúbicos, deste modo, cada urânio é rodeado por 8 átomos de oxigênios conforme mostra a figura 2.5.

Esta estrutura confere a urânia as seguintes propriedades [06]:

- Ponto de fusão $\rightarrow 2870^\circ\text{C}$
- Resistividade elétrica $\rightarrow 10^{-4} \Omega/\text{cm}$
- Micro-dureza $\rightarrow 600 \text{ kg/mm}^2$
- Condutividade Térmica $\rightarrow 0,018 \text{ cal/cm}$
- Coeficiente de expansão térmica $\rightarrow 11,2 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C}$

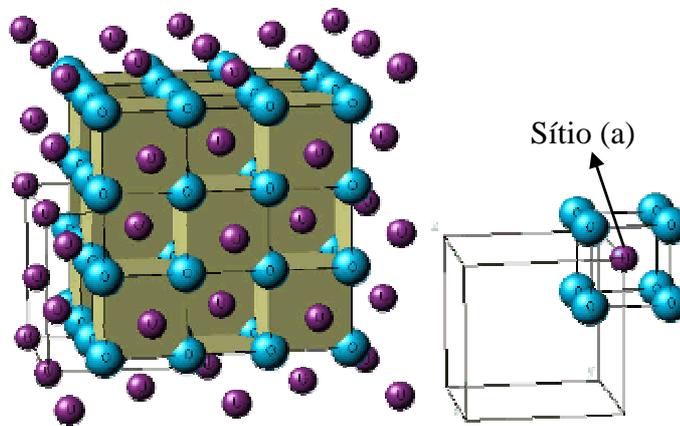


Figura 2.5 – Representação estrutural da célula unitária da urânia.

3 – EFEITO MÖSSBAUER

3.1 – Introdução

A espectroscopia Mössbauer é uma poderosa ferramenta para o estudo estrutural, químico e magnético da matéria condensada. Esta técnica é utilizada em muitas áreas da ciência, tais como a física, a química, a biologia, a geologia, metalurgia, etc.

Em um decaimento radioativo após a emissão de partículas α ou β , o núcleo transmuta para um outro elemento ou isótopo. Este núcleo inicialmente fica em um estado de maior energia instável, e ao decair para um estado de menor energia estável, emite uma radiação- γ , cuja energia corresponde à diferença entre os níveis de energia do estado excitado e do estado fundamental.

Se este raio- γ atingir outro núcleo idêntico ao emissor, no estado fundamental, ele poderá ser absorvido. A absorção ocorrerá somente se a energia necessária para excitar o núcleo, corresponder exatamente a mesma do raio- γ , temos então, uma absorção nuclear ressonante.

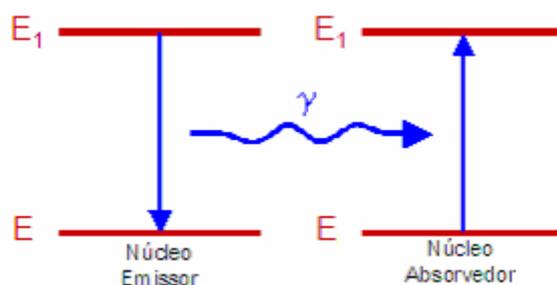


Figura 3.1 – Representação dos níveis de energia e do efeito de absorção nuclear ressonante.

Experimentalmente, esta absorção se dará em condições muito particulares. É necessário levar em conta o Princípio da Incerteza de Heisenberg e principalmente a dependência do átomo emissor e do átomo absorvedor, em relação ao estado de ligação com os átomos vizinhos, sendo estes responsáveis por produzirem variações nos níveis de energia do núcleo estudado. Além disso, os átomos emissores e absorvedores sob certas condições químicas e físicas, após a emissão do raio- γ , recua devido à conservação do momento, isto ocasiona uma diminuição na energia do fóton- γ e conseqüentemente não ocorrerá absorção [07-11].

Por volta de 1957, o físico alemão Rudolf Ludwig Mössbauer obteve os primeiros resultados experimentais satisfatórios. Ele apresentou um modelo teórico adequado, no qual explicava a necessidade de realizar experiências em átomos emissores e átomos absorvedores incorporados em um sólido, e/ou a baixas temperaturas, para diminuir o recuo e aumentar a absorção ressonante. Por este trabalho recebeu o Prêmio Nobel de Física em 1961, e este efeito, assim como sua técnica, ficou conhecida como Efeito Mössbauer [12].

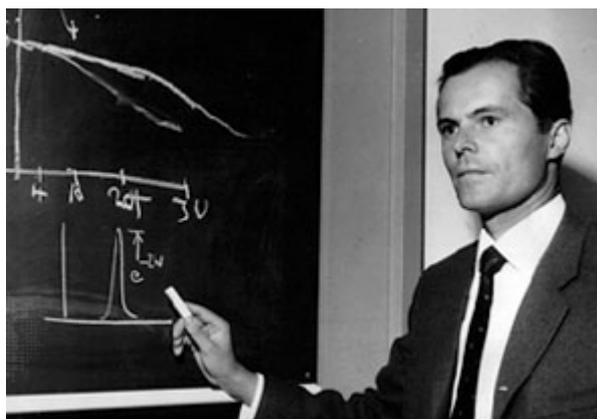


Figura 3.2 - Rudolf Ludwig Mössbauer [12].

3.2 – Conceitos Preliminares

3.2.1 – Largura de Linha

Em um decaimento radioativo, de acordo com o Princípio da Incerteza de Heisenberg, tem-se uma imprecisão quanto à energia do estado excitado, e também em relação ao tempo de decaimento da energia do estado excitado nuclear, obedecendo:

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar$$

onde: $\hbar = \frac{h}{2\pi}$.

Desta forma, numa transição nuclear de um estado excitado, para o estado fundamental, ou vice-versa, a energia desta transição pode assumir qualquer valor dentro do intervalo ΔE . Assim, obtém-se uma linha espectral de probabilidade relativa (I) para a emissão e para absorção do fóton- γ , que é descrita pela lei de Breit-Wigner:

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

onde Γ é a largura natural da linha (largura a meia altura da linha espectral de probabilidade) e E_0 é a energia de transição do estado excitado para o estado fundamental.

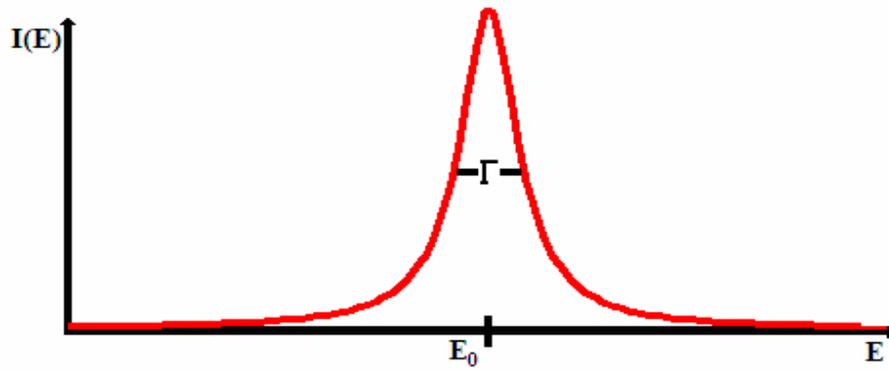


Figura 3.3 – Representação gráfica da linha espectral de probabilidade da energia do fóton- γ .

Devido ao tempo de decaimento relacionado com a vida média (τ), e a incerteza quanto a energia, representado graficamente como uma largura de linha a meia altura “ Γ ”, pode-se escrever o Princípio de Incerteza:

$$\Gamma \tau = \hbar$$

Além da largura natural da linha, há também a largura de Doppler. Esta é causada pela vibração térmica dos núcleos emissores e/ou absorvedores, que em qualquer temperatura, oscilam em relação a uma posição de equilíbrio, provocando uma pequena alteração na energia, dada por:

$$E = E_0 + E_d$$

onde: $E_d = \frac{1}{2} Mv^2$

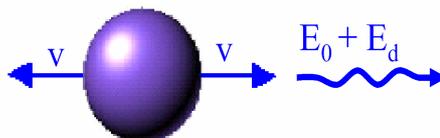


Figura 3.4 – Núcleo oscilando devido à energia térmica.

Esta alteração na energia, resulta em uma linha espectral de probabilidade relativa (I) com uma largura de linha total (Γ_{tot}), que é a largura natural de linha juntamente com a largura de Doppler.

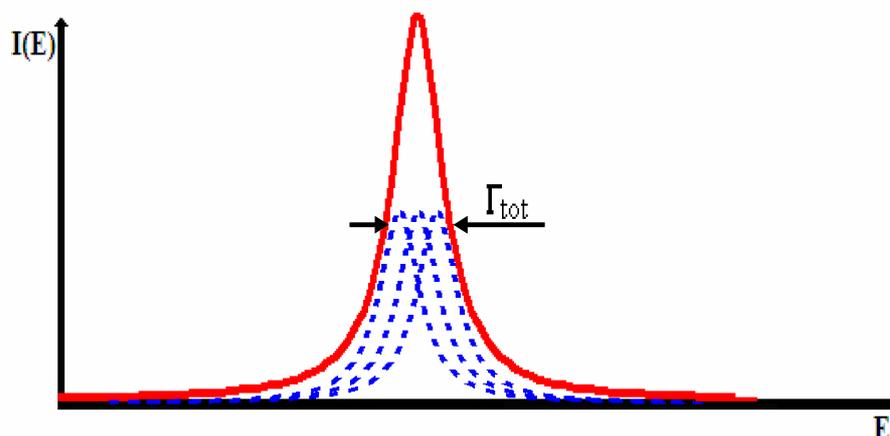


Figura 3.5 – Representação gráfica da linha espectral de probabilidade da energia do fóton- γ , com largura de linha total.

3.2.2 – Energia de Recuo

Quando um núcleo livre e em repouso emite um fóton de energia, sofre um recuo devido à conservação do momento linear.

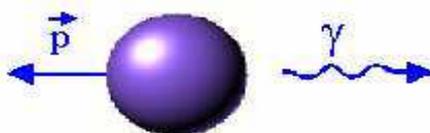


Figura 3.6 – Núcleo livre após emitir um fóton γ .

Conseqüentemente, ocorre um decréscimo na energia do fóton- γ emitido, observa-se então:

$$E_g = E_0 - E_{rec}$$

onde E_g é a energia do fóton- γ emitido, E_0 é a variação de energia do estado excitado para o estado fundamental e E_{rec} é a energia de recuo.

Deste modo não ocorre absorção, uma vez que a energia do fóton- γ emitido é menor do que a energia necessária E_0 .

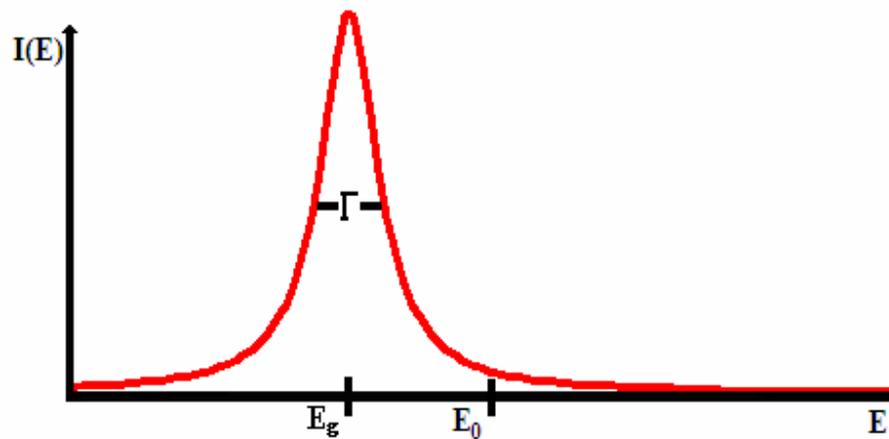


Figura 3.7 – Representação gráfica da linha espectral de probabilidade da energia do fóton- γ com recuo.

A energia de recuo pode ser escrita da seguinte maneira:

$$E_{rec} = \frac{p^2}{2M}$$

onde M é a massa e p é o momento linear do átomo.

Ao emitir o fóton- γ , a conservação do momento deve ser obedecida, então:

$$p = -p_g = -\frac{E_g}{c}$$

onde p_g é o momento linear do fóton- γ , e c é a velocidade da luz.

Pode-se deste modo, expressar a energia de recuo em função da energia do fóton:

$$E_{rec} = \frac{E_g^2}{2Mc^2}$$

A energia “ E_{rec} ” ocorre na emissão e também durante a absorção, tornando mais difícil o processo de absorção ressonante. No entanto, dependendo da largura natural da linha, a absorção de raios- γ pode ocorrer para a energia de transição (E_0) e valores que diferem ligeiramente desta energia.

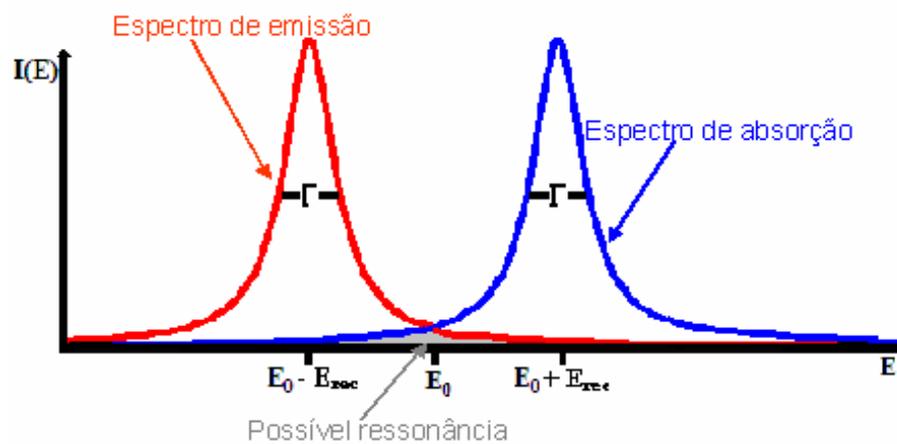


Figura 3.8 - Representação gráfica da linha espectral de emissão e de absorção da energia do fóton- γ .

3.2.3 – Fator- f

Para diminuir o recuo, os núcleos emissores e/ou absorvedores devem estar ligados em uma rede cristalina. Se a energia de recuo (E_{rec}) for menor do que a energia de fônon (energia necessária para a vibração no sólido), assim, este núcleo comporta-se como estando rigidamente ligado a rede, deste modo, a energia de recuo é praticamente nula, uma vez que a massa “ M ” passa a ser a massa de todo o sólido.

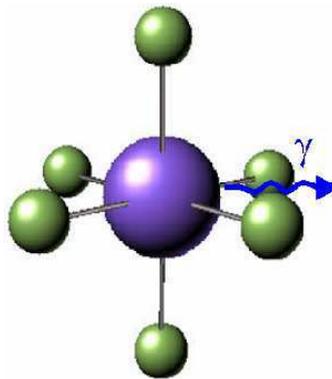


Figura 3.9 – Núcleo ligado em uma rede cristalina após emitir um fóton γ .

A energia de vibração (E_{vib}), para os átomos nos sólidos, se dá por múltiplos inteiros da energia do fônon:

$$E_{vib} = n\hbar\omega_E$$

onde $n = 0, 1, 2, 3, \dots$, e ω_E é a frequência de Einstein.

Portanto, há uma certa probabilidade de não ocorrer vibração na rede (zero fônon), durante o processo de emissão e/ou absorção dos raios- γ .

Esta probabilidade de transições nucleares que ocorrem sem recuo, chama-se “Fator- f ”.

Utilizando o modelo de Einstein, que assume o sólido como sendo um grande conjunto de osciladores harmônicos, onde cada oscilador vibra com uma frequência fixa ω_E , obtém-se:

$$f = \exp\left(-\frac{E_{rec}}{k_B \theta_E}\right)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, e θ_E (Temperatura de Einstein) é a temperatura característica da rede, dada por:

$$\theta_E = \frac{\hbar \omega_E}{k_B}$$

Entretanto, no modelo de Debye, cada oscilador pode ter uma vibração, que varia de zero até um valor máximo ω_D . A temperatura característica da rede é chamada de Temperatura de Debye (θ_D), e é definida como:

$$\theta_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B}$$

Neste caso, o Fator- f é dado por:

$$f = \exp\left\{-\frac{6E_{rec}}{k_B \theta_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^2 \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x}{e^x - 1} dx \right]\right\}$$

onde T é a temperatura, e x é a variável de integração.

Para baixas temperaturas temos $T \ll \theta_D$, então:

$$f = \exp\left[-\frac{E_{rec}}{k_B\theta_D}\left(\frac{3}{2} + \frac{\pi^2}{\theta_D^2}T^2\right)\right]$$

Desta expressão pode-se concluir que o Fator- f aumenta com:

- O decréscimo da energia de recuo (E_{rec});
- O decréscimo da temperatura (T);
- O aumento da Temperatura de Debye (θ_D).

O Fator- f é também chamado de “Fator de Debye-Waller” ou “Fator de Lamb-Mössbauer”.

Quanto maior for o Fator- f , maior será a probabilidade de ocorrer emissão e/ou absorção sem recuo, e conseqüentemente maior probabilidade de absorção ressonante.

3.2.4 – Efeito Doppler

Quando o núcleo emissor e absorvedor estão ligados em redes cristalinas diferentes, estas interagem em cada núcleo, alterando diferentemente os níveis de energia nucleares, e conseqüentemente os centróides das linhas de emissão. Assim, mesmo na ausência de recuo e com um Fator- f elevado, pode não ocorrer o efeito Mössbauer.

Para compensar esta diferença na energia do fóton- γ , o emissor (fonte) é colocado em movimento oscilatório longitudinal relativo ao absorvedor. Devido ao efeito Doppler, a energia da radiação- γ é modulada de acordo com a velocidade da fonte.

A variação de energia causada pelo efeito Doppler é dada por:

$$E(V) = E_g \left(\frac{V}{c} \right)$$

onde V é a velocidade instantânea da fonte e c é a velocidade da luz.

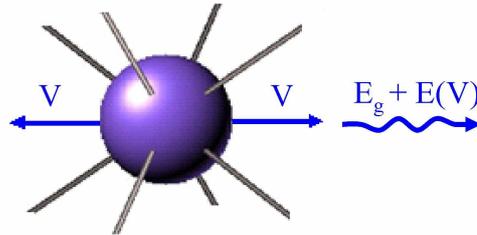


Figura 3.10 – Núcleo emissor na rede cristalina em movimento oscilatório.

Substituindo na equação que descreve a linha espectral de probabilidade relativa (I) para a emissão, tem-se:

$$I(E, V) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Gamma}{\left[E - E_g \left(1 + \frac{V}{c} \right) \right]^2 + \left(\frac{\Gamma}{2} \right)^2}$$

A linha espectral de probabilidade relativa para a emissão, passa a ser função da velocidade da fonte. Portanto, existe uma velocidade para a fonte, que compensará a diferença de energia. Na figura abaixo, isso se dá, quando a linha espectral de probabilidade para a emissão coincide com a linha espectral de probabilidade da absorção.

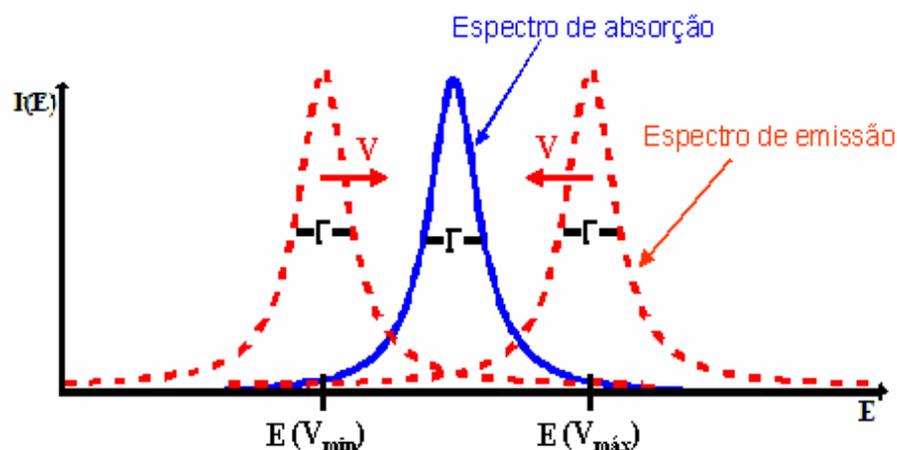


Figura 3.11 - Representação gráfica da linha espectral de emissão modulada pelo efeito Doppler.

3.3 – Técnica Experimental

O equipamento experimental inclui principalmente uma fonte (emissor) e um absorvedor (amostra). A fonte radioativa é montada em um transdutor que é responsável pelo movimento repetitivo de “vai e vem”, variando a velocidade de zero a um valor máximo na direção do absorvedor. Por meio da velocidade da fonte, controlada por um dispositivo eletrônico, torna-se conhecido o acréscimo na energia da radiação- γ , e conseqüentemente a energia do fóton- γ que foi necessário para a ressonância.

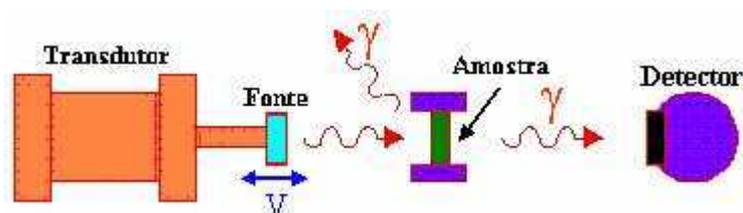


Figura 3.12 – Disposição do equipamento experimental.

A amostra é colocada entre a fonte e um detector, assim, quando o fóton não é absorvido, ele atravessa a amostra e atinge o detector. Porém, quando o fóton é absorvido ressonantemente, é re-emitido em qualquer direção, sendo assim, a taxa de contagem dos fótons- γ detectados, é menor do que quando a amostra não absorve a radiação.

A disposição linear: fonte – amostra – detector, é conhecida como “Geometria de Transmissão”, sendo a mais utilizada na obtenção dos espectros Mössbauer.

O espectro de Mössbauer é uma curva da contagem transmitida versus à velocidade, que está relacionada com a variação na energia do raio- γ . Este espectro é também conhecido como Espectro de Transmissão, e caracterizado por vales de ressonância.

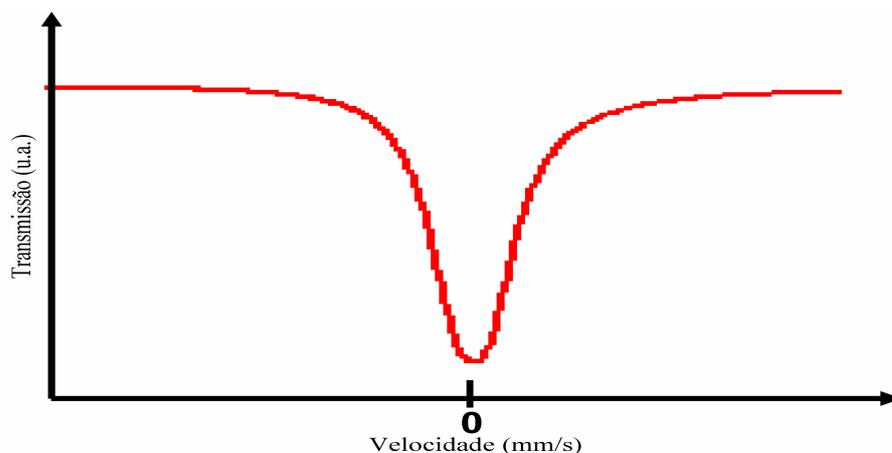


Figura 3.13 – Espectro Mössbauer.

O efeito Mössbauer tem sido detectado em um total de 108 transições de raios- γ , em 88 isótopos de 46 elementos diferentes, embora na teoria, o efeito possa ocorrer em todos os elementos, cujo núcleo, inicialmente em um estado excitado, emite radiação- γ ao transitar para um estado de menor energia. [13]

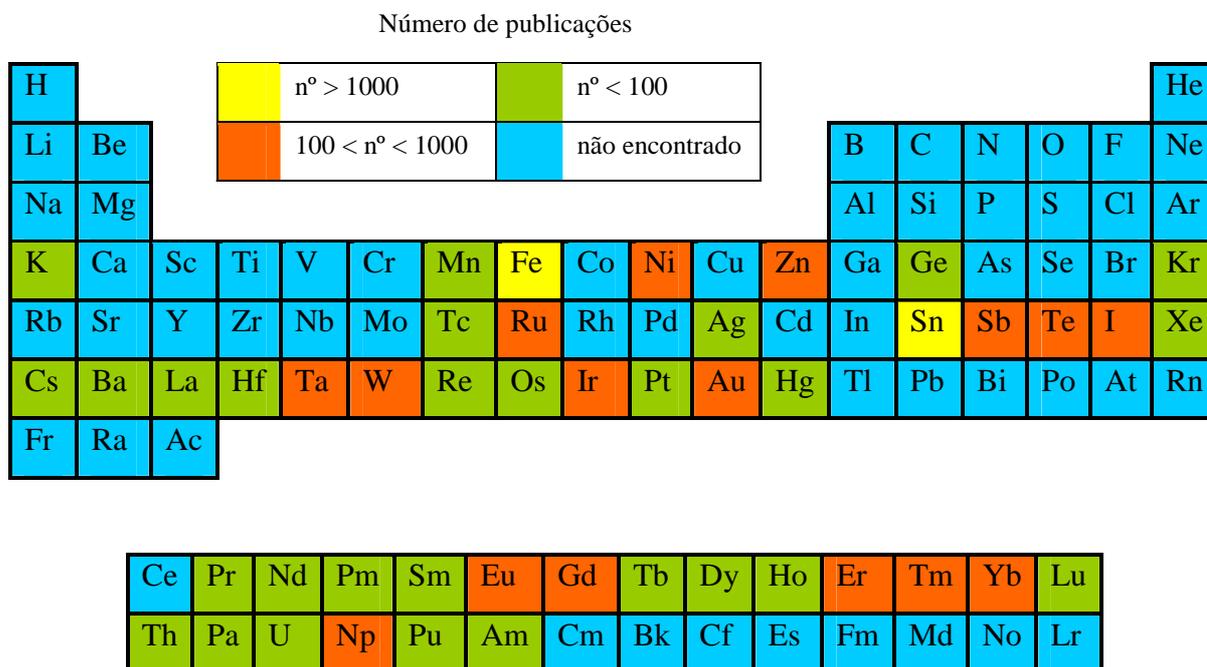


Figura 3.14 – Tabela periódica dos elementos [13].

3.4 – O Isótopo ^{57}Fe

O isótopo com a absorção ressonante a zero fônon mais fácil é o ^{57}Fe , também por isso, a maioria dos trabalhos de espectroscopia Mössbauer, relatados na literatura, é para o Ferro. Por esta razão, usaremos este isótopo como base para uma melhor compreensão sobre o efeito Mössbauer.

O “Pai Radioativo” ^{57}Co (tempo de meia vida de 270 dias) transmuta para o ^{57}Fe em um estado excitado de $I = 5/2$, em seguida, o decaimento ocorre de duas maneiras: cerca de 10% decai para o estado fundamental, e 90% decai para um estado excitado com energia de 14,4 keV com $I = 3/2$. Este por sua vez decai para o estado fundamental emitindo a radiação- γ , usado na espectroscopia Mössbauer de sistemas com Ferro.

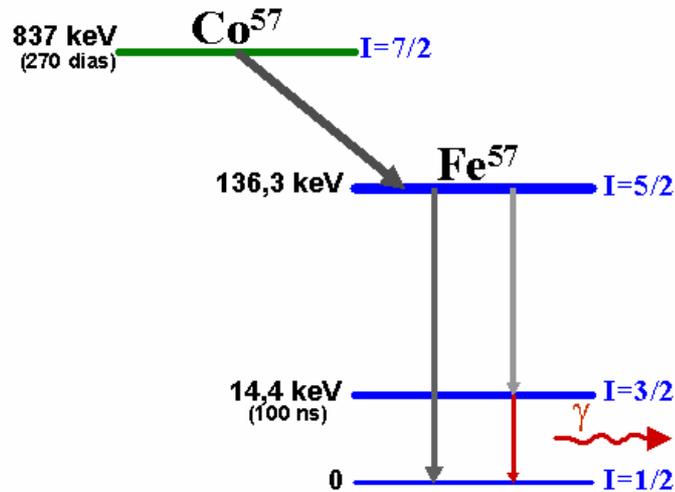


Figura 3.15 – Representação dos níveis de energia nuclear e seus possíveis decaimento.

Valores característicos para o ^{57}Fe [11]:

$E_0 \sim 14,4 \text{ keV}$;

$E_{rec} \sim 1,96 \text{ meV}$;

Fator f (para 300 K) $\sim 0,71$;

$\Gamma \sim 0,194 \text{ mm/s}$.

3.5 – Interações Hiperfinas

As transições de energia do estado excitado para o estado fundamental são de caráter nuclear. Sendo o núcleo carregado positivamente, e possuindo momento magnético de spin, então, as interações com o núcleo podem ocorrer devido a:

- Cargas elétricas das camadas eletrônicas e/ou dos íons vizinho na rede;
- Momentos magnéticos de spin das camadas eletrônicas e/ou dos íons vizinhos na rede;
- Presença de um campo magnético e/ou elétrico externo.

Estas interações que envolvem multipolos elétricos e/ou magnéticos, alterando os níveis de energia são denominadas de Interações Hiperfinas [14, 15].

As principais Interações Hiperfinas são:

- Deslocamento Isomérico;
- Interação Quadrupolar;
- Interação Magnética.

3.5.1 – Deslocamento Isomérico

A interação Coulombiana que ocorre entre o núcleo e a densidade de carga dos elétrons, próximos da região nuclear, altera de maneira diferente os níveis de energia nuclear do estado excitado e do estado fundamental.

Núcleos emissores e absorvedores, localizados em sistemas distintos, apresentam uma pequena diferença (δ) na alteração da separação dos níveis de energia do emissor e do absorvedor, ou seja:

$$\delta = \Delta\epsilon_{abs} - \Delta\epsilon_{emiss}$$

Esta equação é mais bem interpretada com a figura 3.16.

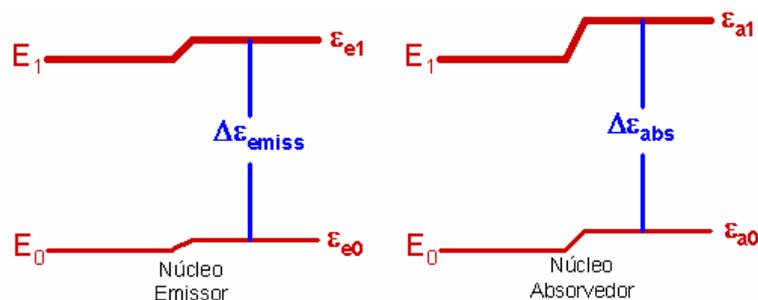


Figura 3.16 – Representação dos níveis de energia nuclear e suas alterações.

A variação nos níveis de energia alterada (em situação não relativística), é dada por:

$$\varepsilon = \frac{2}{3} \pi Z e^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle$$

onde: Z é o nº atômico; e é a carga eletrônica; $|\psi(0)|^2$ é a densidade de carga eletrônica no núcleo e r a variável que “localiza” a carga.

Esta equação foi obtida por meio da expansão em série de Taylor, do potencial elétrico, dado por:

$$V(r) = V_0 + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 x_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 x_i x_j + \dots$$

Como a energia é dada por: $E = \int \rho(r) V(r) dv$, tem-se:

$$E = V_0 \int \rho(r) dv + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x_i} \right)_0 \int \rho(r) x_i dv + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(r) x_i x_j dv + \dots$$

O primeiro termo da equação é idêntico tanto para o emissor, quanto para o absorvedor ($V_0 \int \rho(r) dv = V_0 Ze$, onde Ze é a carga do núcleo), conseqüentemente, pode-se desconsiderar este termo, já que não vai ocasionar diferença na variação de energia.

O núcleo não apresenta momento de dipolo ($p = \int \rho(r) x_i dv = 0$), portanto:

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j} \right)_0 \int \rho(r) x_i x_j dv + ..$$

Note que, $\frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$ é o elemento de um tensor, que em um sistema de coordenada

adequado, pode ser especificado apenas em três componentes (V_{xx} , V_{yy} e V_{zz}), ou seja:

$$\hat{V} = \begin{bmatrix} V_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & V_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & V_{zz} \end{bmatrix}$$

Deste modo, tem-se:

$$\sum_{i=1}^3 V_{ii} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 V}{\partial x_3^2} \right) = 4\pi\rho(0) = 4\pi e |\psi(0)|^2$$

Utilizando-se das seguintes identidades:

$$x_i^2 = x_i^2 + \frac{r^2}{3} - \frac{r^2}{3}, \text{ onde: } r^2 = x_i^2 + x_j^2 + x_k^2$$

e

$$\int \rho(r) r^2 dv = \langle r^2 \rangle Ze$$

Obtém-se:

$$E = \frac{2}{3} \pi Ze^2 |\psi(0)|^2 \langle r^2 \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^3 V_{ii} \int \rho(r) \left(x_i^2 - \frac{r^2}{3} \right) dv + \dots$$

Finalmente, o primeiro termo desta equação, refere-se à equação da variação no nível de energia dado anteriormente, Os termos seguintes da equação são as variações nos níveis de energia causados pela interação quadrupolar e multipolares.

Por conseguinte, a ressonância só ocorrerá com uma pequena variação na energia do fóton- γ , que se dá variando a velocidade da fonte.

Graficamente, isto representa um deslocamento da linha do espectro de transmissão observado, na direção do eixo de velocidade. Este deslocamento é denominado deslocamento isomérico (δ).

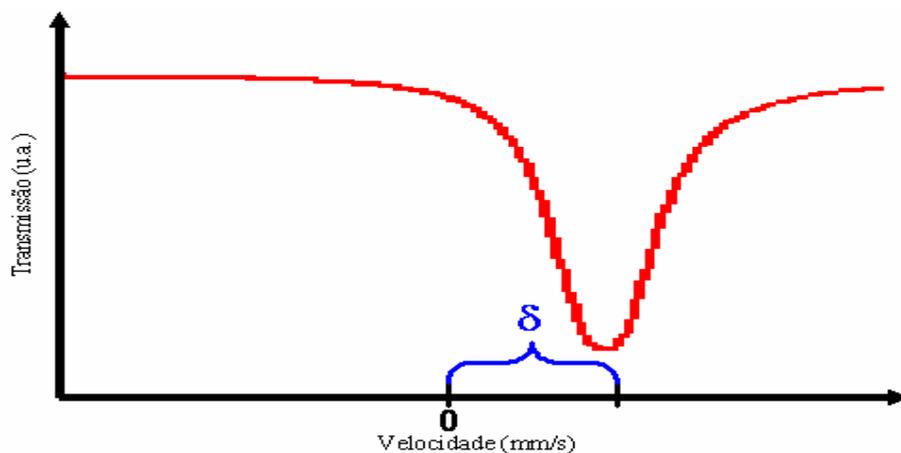


Figura 3.17 – Espectro Mössbauer com Deslocamento Isomérico.

Supondo um núcleo esfericamente simétrico e com distribuição de carga homogênea, pode-se deduzir que:

$$\delta = \frac{4}{5} \pi Z e^2 R^2 \left(\frac{\Delta R}{R} \right) \left(|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_e^2 \right)$$

onde, R é o raio do núcleo e $\Delta R = R_1 - R_0$, sendo que o índice 1 e 0 referem-se ao nível de energia do núcleo.

O deslocamento isomérico está diretamente relacionado com os elétrons na região nuclear, em especial com os elétrons da camada “s” que apresenta maior densidade eletrônica próxima ao núcleo. Esta densidade eletrônica está interligada com o estado de valência e com as ligações químicas, portanto, por meio do deslocamento isomérico, pode-se aferir os estados de valência dos íons estudados, assim como o seu estado de ligação.

Por exemplo: para o Ferro, temos principalmente dois estados de valência (+2 e +3), cujas configurações eletrônicas são $3d^6$ e $3d^5$. Os elétrons da camada 3d produzem um efeito de blindagem nos elétrons da camada 3s, deste modo, para o Ferro com valência +2 o efeito de blindagem é maior. Como menos elétrons da camada 3s interferem no núcleo, a diferença de energia entre o emissor e o absorvedor aumenta e, conseqüentemente o deslocamento isomérico é maior.

3.5.2 – Interação Quadropolar

Outra característica importante da espectroscopia Mössbauer é a interação elétrica quadropolar. A existência de núcleos com um número quântico de spin (I) maior do que $\frac{1}{2}$ produz uma distribuição de carga não esférica, desta forma, o núcleo apresenta um momento de quadropolo elétrico (Q), dado por:

$$Q = \frac{1}{e} \int \rho(r) r^2 (3 \cos^2 \theta - 1) dv$$

onde: ρ é a densidade de carga em um elemento de volume (dv) com distância r do núcleo e ângulo θ em relação a um eixo preferencial.

O sinal de “ Q ” depende do grau de deformação, um momento de quadrupolo negativo indica que o núcleo Mössbauer (núcleo emissor e/ou absorvedor do fóton- γ) é achatado nos pólos (achatado ao longo do eixo de spin), por outro lado, um momento de quadrupolo com valor positivo, indica que o núcleo é alongado nos pólos.

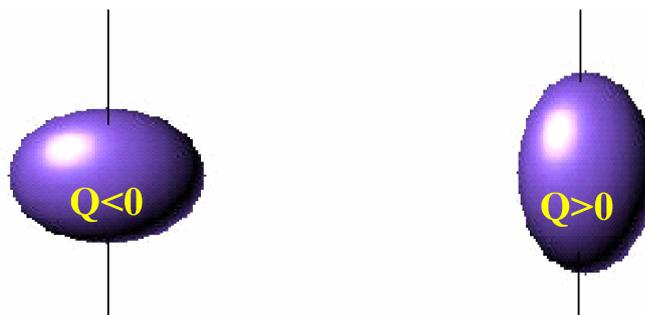


Figura 3.18 – Núcleo Mössbauer, achatado e alongado nos pólos.

Quando a distribuição eletrônica dos primeiros vizinhos do núcleo Mössbauer, não oferecer simetria menor do que a cúbica, ou ainda, se as camadas eletrônicas do átomo Mössbauer (átomo cujo núcleo realiza efeito Mössbauer), apresentar momento angular diferente de zero, então, há uma deformação espacial das cargas elétricas.

A presença de uma distribuição de cargas ou arranjo eletrônico assimétrico, produz um campo elétrico também assimétrico, gerando na região nuclear um Gradiente de Campo Elétrico (GCE).

O gradiente de campo elétrico nuclear é definido como um tensor cujos elementos são:

$$V_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial x_i \partial x_j}$$

onde, V é o potencial eletrostático, e $x_i, x_j = x, y$ e z (o eixo z é considerado o eixo principal de simetria do GCE).

De modo que, a equação de Laplace ($\nabla^2 V = 0$) seja satisfeita, tem-se:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$$

Logo, apenas dois parâmetros independentes são necessários para especificar o GCE completamente, são eles: V_{zz} e η , onde η é um parâmetro de assimetria em torno do eixo z, e é dado por:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

Convencionou-se que: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$, portanto, $0 \leq \eta \leq 1$.

O GCE é gerado basicamente por:

- a) Contribuições da rede causada pelos íons vizinhos, cuja simetria deve ser inferior a cúbica;
- b) Contribuições da camada de valência do átomo Mössbauer, devido a sua distribuição anisotrópica;
- c) Contribuições das camadas eletrônicas internas, que são polarizadas pelos íons vizinhos e/ou elétrons da camada de valência do próprio átomo.

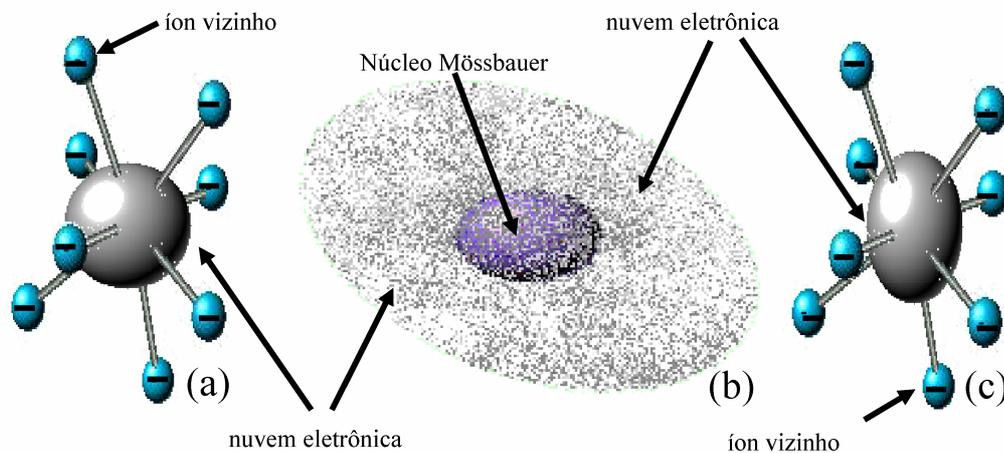


Figura 3.19 – Representação das principais causas de formação do GCE.

O cálculo dessas contribuições em um cristal real é muito complexo, do ponto de vista prático. Resolve-se este problema inserindo dois parâmetros: γ_∞ (Fator Antiblindante de Sternheimer) e σ (Fator Blindante). Em função destes parâmetros, a contribuição para o GCE é dada por:

$$V_{zz} = (1 - \gamma_\infty)V_{zz}^{ions} + (1 - \sigma)V_{zz}^{electr}$$

onde, V_{zz}^{ions} é o gradiente de campo elétrico nuclear gerado pelos íons vizinhos, e V_{zz}^{electr} é o GCE gerado pelos elétrons de valência.

Considerando o parâmetro de assimetria, tem-se:

$$(V_{xx} - V_{yy}) = (1 - \gamma_\infty)\eta^{ions}V_{zz}^{ions} + (1 - \sigma)\eta^{electr}V_{zz}^{electr}$$

A variação de energia causada pela interação quadrupolar é dada por:

$$E = \frac{1}{6} \sum_{i,j} Q_{ij} V_{ij}$$

Observa-se que, para existir uma variação na energia, é necessário um momento de quadrupolo nuclear, juntamente com um gradiente de campo elétrico.

Este gradiente de campo elétrico interage com o momento de quadrupolo elétrico nuclear, e esta interação faz com que os níveis de energia nuclear com $I > 1/2$, sejam “desdobrados” (degenerados) em outros subníveis de energia.

Pode-se escrever a equação acima, da seguinte maneira:

$$E = \frac{1}{6} \sum_{i,j} V_{ij} \int \rho(r) (3x_i x_j - r^2 \delta_{ij}) dv$$

Note que esta equação é idêntica ao segundo termo da equação, calculada pela expansão em série de Taylor, para a variação nos níveis de energia, visto anteriormente.

Para obter uma representação da equação do Hamiltoniano, em termos dos operadores de spin, faz-se uso de um teorema da mecânica quântica, conhecido como “Teorema de Wigner-Eckart”, deste modo equacionamos:

$$\hat{H} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zz} \hat{I}_z^2 + V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2)$$

onde, I é o spin nuclear.

Utilizando-se dos recursos dos operadores I_+ , I_- e do parâmetro η , tem-se:

$$\hat{H} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

Os autovalores são dados por:

$$E = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3I_z^2 - I(I+1) \right] \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

onde, $I_z = -I, -I+1, \dots, I-1, I$.

Se o GCE apresentar simetria axial (em relação ao eixo z), tem-se: $V_{xx} = V_{yy}$, portanto $\eta = 0$, e a variação nos níveis de energia é dada por:

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

Como η não pode ser maior do que a unidade, a diferença entre a equação com e sem η é de aproximadamente 16%.

A diferença de energia entre os níveis desdobrados é denominada por Desdobramento Quadrupolar (DQ).

O momento de quadrupolo elétrico nuclear é fixo para cada isótopo, assim, pode-se usar o valor do desdobramento quadrupolar, para sondar a configuração eletrônica e os íons vizinhos do átomo estudado. O valor do “DQ” é tanto maior, quanto maior for o grau de assimetria característico de cada composto.

Se o sinal do momento de quadrupolo for conhecido, a observação do sinal do desdobramento quadrupolar pode ser um importante fator na dedução da origem do GCE. Estas informações podem definir a estrutura química, por se tratar de uma técnica sensível em relação à simetria da rede.

A ausência de interação quadrupolar é um indicativo de que o sítio do átomo estudado possui simetria cúbica. Núcleos onde o spin é 0 ou $1/2$, são simetricamente esféricos, portanto o momento de quadrupolo é zero.

O desdobramento quadrupolar e o parâmetro de assimetria “ η ” podem ser estimados por meio do espectro Mössbauer.

Para o ^{57}Fe , o nível fundamental (spin $I=1/2$) não é afetado, ao passo que, o primeiro nível excitado ($I=3/2$) desdobra-se em dois subníveis: $I_z = \pm 3/2 \rightarrow E = eQV_{zz}/4$, e $I_z = \pm 1/2 \rightarrow E = -eQV_{zz}/4$.

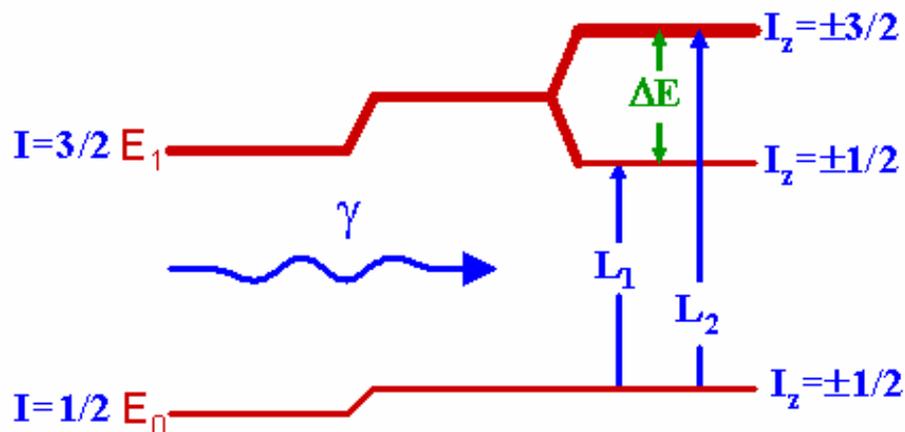


Figura 3.20 – Representação dos níveis de energia nuclear desdobrados devido a Interação Quadrupolar.

A absorção dos raios- γ , cuja energia é modulada pelo transdutor, ocorrerá para dois valores possíveis de transições de energia, L_1 e L_2 . Isto resulta em um espectro de transmissão, observado com duas linhas (dubleto) separadas por uma energia $\Delta E = (eQV_{zz}/2)$.

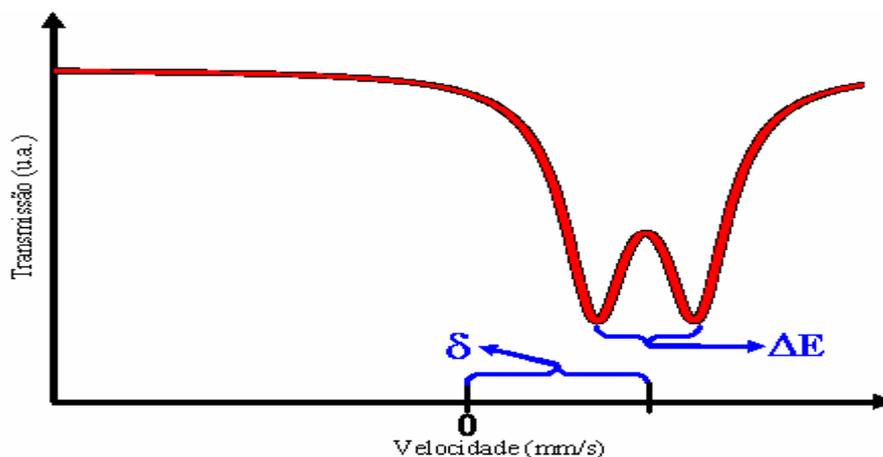


Figura 3.21 – Espectro Mössbauer com Desdobramento Quadrupolar.

O deslocamento isomérico pode ser determinado pelo centróide do dublete, que corresponde à energia do fóton γ transmitido, sem considerar a interação quadrupolar.

As posições das linhas estão relacionadas com o desdobramento nos níveis de energia, mas as intensidades das linhas estão associadas com a probabilidade de transição entre o estado fundamental e o estado excitado.

A intensidade das linhas é determinada por dois fatores: o coeficiente de Clebsch-Gordan e o ângulo (θ) entre, a direção de emissão dos raios- γ , e a direção do eixo principal (z) do gradiente de campo elétrico.

Para o ^{57}Fe , estes coeficientes de probabilidades são:

I_z	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$
$\pm 1/2$	$4+6\text{sen}^2\theta$	$6(1+\text{cos}^2\theta)$

Em amostras policristalinas (domínios em direções aleatórias), consideram-se os valores médios dos coeficientes de probabilidade, resultando em vales de ressonância com intensidades iguais.

O nível $I=3/2$ apresenta uma forma elipsóide prolato, por isso, o momento quadrupolar elétrico é positivo.

No caso do Fe^{3+} e Fe^{2+} apresentarem sítios com simetria inferior à cúbica, o valor do “DQ” para o Fe^{3+} é inferior ao do Fe^{2+} . Esta diferença está relacionada com o fato, da configuração $3d^5$ ter uma simetria de cargas quase esférica, e a presença do elétron extra da configuração $3d^6$ destrói essa simetria, criando uma variação de energia maior.

3.5.3 – Interação Magnética

As interações apresentadas anteriormente ocorrem devido à presença de cargas elétricas no núcleo do átomo. Entretanto, um núcleo pode também interagir com o campo magnético. Se o spin nuclear for diferente de zero ($I \neq 0$), então este núcleo apresenta um momento de dipolo magnético (μ). Quando este interage com um campo magnético na região nuclear, esta interação levanta totalmente a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético. Esta interação é conhecida como Efeito Zeeman Nuclear.

O campo magnético na região nuclear ou campo efetivo é dado por:

$$H_{ef} = H_{ext} + H_{hip}$$

onde, “ H_{ext} ” é o campo magnético gerado por imãs externo, e “ H_{hip} ” é o campo magnético hiperfino gerado pelo próprio átomo.

O campo magnético hiperfino é gerado principalmente por:

- a) Momento angular orbital dos elétrons de valência.
- b) Momento de spin dos elétrons de valência (Interação Dipolar).
- c) Momento de spin dos elétrons “s” na região nuclear (Campo de Contato de Fermi) que sofre “interferência” com os elétrons da camada iônica (Interação de Troca), produzindo um desbalanço da densidade eletrônica na região nuclear (Polarização do Carço).

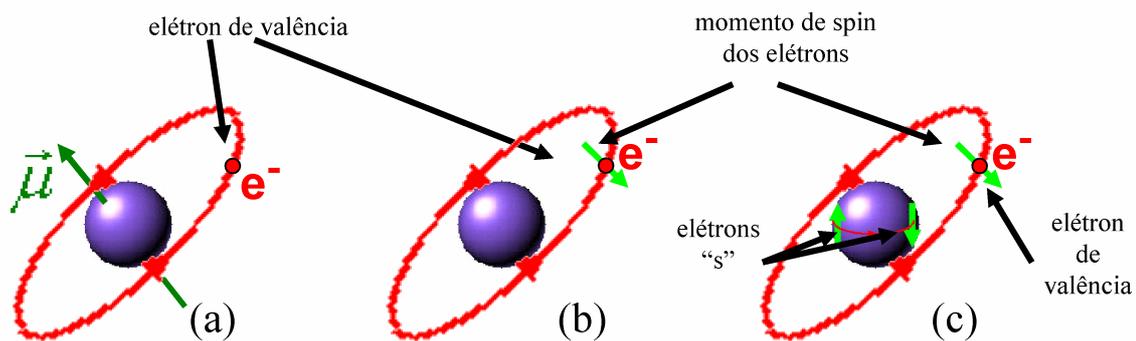


Figura 3.22 – Representação das principais causas de geração do campo magnético na região nuclear.

O Hamiltoniano que descreve a interação magnética é dado por:

$$H = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_{ef} = -g\mu_n \vec{I} \cdot \vec{H}_{ef}$$

onde: $\vec{\mu}$ é o momento de dipolo magnético nuclear, \vec{H}_{ef} é o campo magnético no núcleo, g é

a razão giromagnética ou fator-g nuclear, $\mu_n = \frac{e\hbar}{2Mc}$ é o magnéton nuclear de Bohr e \vec{I} é o

spin nuclear.

Os autovalores são dados por:

$$E = -\frac{\mu H_{ef} m_I}{I} = -g\mu_n H m_I$$

onde, $m_I = I_z = I, I-1, \dots, -I$, é o número quântico magnético, e representa o componente z de I .

Note que há $2I+1$ subníveis de acordo com os possíveis valores de m_I .

O desdobramento magnético é diretamente proporcional ao campo magnético aplicado na região nuclear. Assim, a técnica propicia uma maneira de medir este campo, identificando a ordem estrutural magnética e a determinação da temperatura de Curie e de Néel.

É importante ressaltar que em materiais paramagnéticos, quando a relaxação dos spins é maior do que o tempo de medida da técnica Mössbauer (da ordem de 10^{-8} s), o resultado observado é uma média com $H = 0$, ou seja, não há desdobramento magnético observado no espectro.

Em materiais onde há mais de uma rede magnética distinta, o espectro Mössbauer caracteriza o campo interno de cada sítio individualmente. Isto é significativo em compostos antiferromagnético, onde a técnica Mössbauer pode confirmar a presença do campo magnético na região nuclear.

Para o ^{57}Fe , o nível fundamental (spin $I=1/2$) desdobra-se em dois subníveis, e o estado excitado (spin $I=3/2$) em quatro subníveis, todos correspondendo a níveis de energia diferente. Destes níveis energéticos, são permitidas apenas seis transições, obedecendo à regra de seleção.

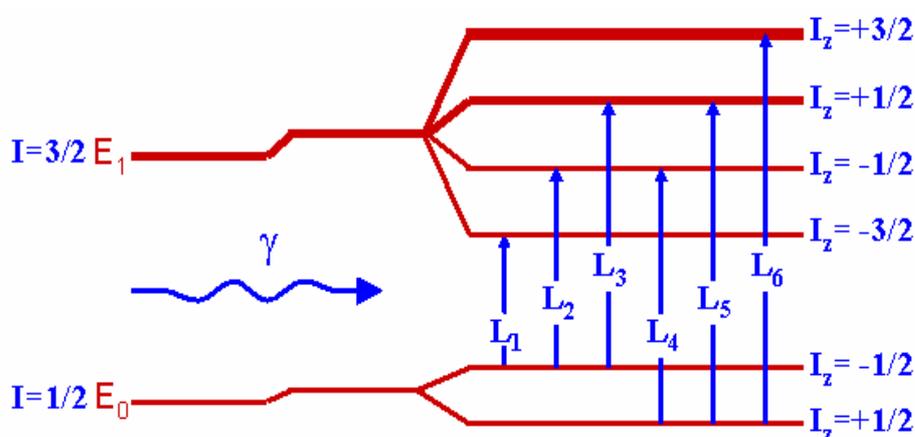


Figura 3.23 – Representação dos níveis de energia nuclear, desdobrados devido a Interação Magnética.

As regras de seleção aparecem devido à quantização nos níveis de energia, cujas transições podem ocorrer ou não de acordo com esta seleção. As chamadas “Transições Proibidas”, não são proibidas estritamente. O que ocorre, é que a taxa ou a probabilidade com que estas transições acontecem, são bem menores do que as “Transições Permitidas”.

Ao considerar o potencial eletrostático (V), com simetria cúbica, são feitas aproximações na equação de onda do campo elétrico, estas aproximações fazem com que o cálculo dos níveis de energia, e também das transições possíveis, acabem por obedecer às chamadas regras de seleção [16].

As transições do quadrupolo elétrico, e as do dipolo magnético satisfazem regras de seleção diferentes, ou seja, para as transições de origem dipolo magnética, tem-se que $\Delta I_z = 0, \pm 1$, enquanto que para as transições de origem quadrupolar elétrica, tem-se $\Delta I_z = 0, \pm 2$ [17, 18].

Neste caso, a absorção dos raios- γ , cuja energia é modulada pelo transdutor, ocorrerá para seis valores possíveis de transições de energia, L_1, L_2, L_3, L_4, L_5 , e L_6 . Isto resulta em um espectro de transmissão, observado com seis linhas (sexteto).

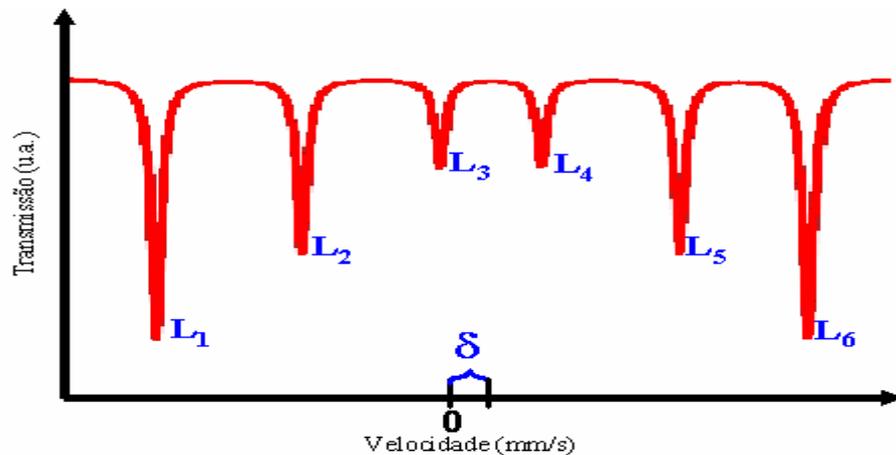


Figura 3.24 – Espectro Mössbauer com Desdobramento Magnético.

O deslocamento isomérico pode ser determinado pelo centróide do sexteto, que corresponde à energia do fóton- γ transmitido, sem considerar a interação magnética.

Novamente, as posições das linhas estão relacionadas com o desdobramento nos níveis de energia, mas as intensidades das linhas estão associadas com a probabilidade de transição entre o estado fundamental e o estado excitado.

Neste caso, a intensidade das linhas é determinada pelo o coeficiente de Clebsch-Gordan e o ângulo (θ) entre, a direção de emissão dos raios- γ , e o campo magnético na região nuclear.

Para o ^{57}Fe , os coeficientes de probabilidades são:

I_z	-3/2	-1/2	+1/2	+3/2
-1/2	$3(1+\cos^2\theta)$	$4\text{sen}^2\theta$	$1+\cos^2\theta$	0
+1/2	0	$1+\cos^2\theta$	$4\text{sen}^2\theta$	$3(1+\cos^2\theta)$

Em amostras policristalinas, sem nenhum campo aplicado, as intensidades relativas das linhas são 3:2:1:1:2:3 (figura 3.24). Sob campos aplicados às intensidades relativas da linha podem dar a informação sobre a orientação do momento magnético.

O espectro de um composto puro de Ferro pode apresentar uma única linha de ressonância (singlete), duas linhas (dubleto) ou seis linhas (sexteto magnético, com ou sem interação quadrupolar).

3.5.4 – Interações Hiperfinas Combinadas

A combinação do deslocamento isomérico com a interação quadrupolar ou magnética, causa um deslocamento uniforme de todas as linhas de ressonância no espectro observado, sem alterar a separação entre elas. Entretanto, na combinação da interação quadrupolar com a interação magnética, há uma dependência de ambos na separação das linhas de emissão do espectro observado.

Neste caso, o Hamiltoniano é dado por:

$$\hat{H} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{qua} = -g\mu_n \hat{I}_z' H_{ef} + \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (\hat{I}_+^2 + \hat{I}_-^2) \right]$$

Note que o z' e z são eixos diferentes.

O cálculo analítico para encontrar os autovalores é extremamente complicado, e a solução é obtida por meio de uma análise matemática utilizando-se de um computador.

Para o estado excitado ($I = 3/2$) do ^{57}Fe , e considerando o campo magnético efetivo (H_{ef}) na direção do eixo principal (eixo z) de simetria do gradiente de campo elétrico, têm-se os seguintes autovalores:

$$E = \frac{1}{2} g\mu_n H_{ef} \pm \frac{eQV_{zz}}{4} \left[\left(1 + \frac{4g\mu_n H_{ef}}{eQV_{zz}} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

e

$$E = -\frac{1}{2} g\mu_n H_{ef} \pm \frac{eQV_{zz}}{4} \left[\left(1 - \frac{4g\mu_n H_{ef}}{eQV_{zz}} \right)^2 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Considerando $V_{zz} > 0$, tem-se a figura abaixo.

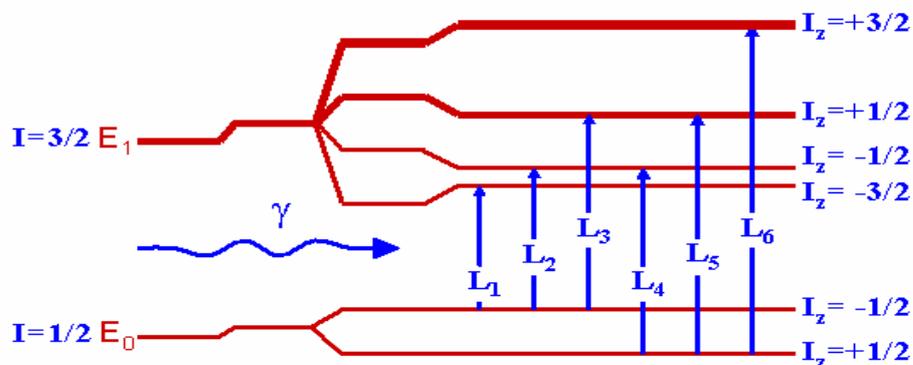


Figura 3.25 – Representação dos níveis de energia nuclear desdobrados devido às Interações Hiperfinas Combinadas.

As interações hiperfinas combinadas causam um “deslocamento” nos níveis de energia, resultando em um espectro de transmissão, observado com seis linhas (sexteto), cujas linhas apresentam pequenas alterações na posição do centróide em relação ao eixo de velocidade.

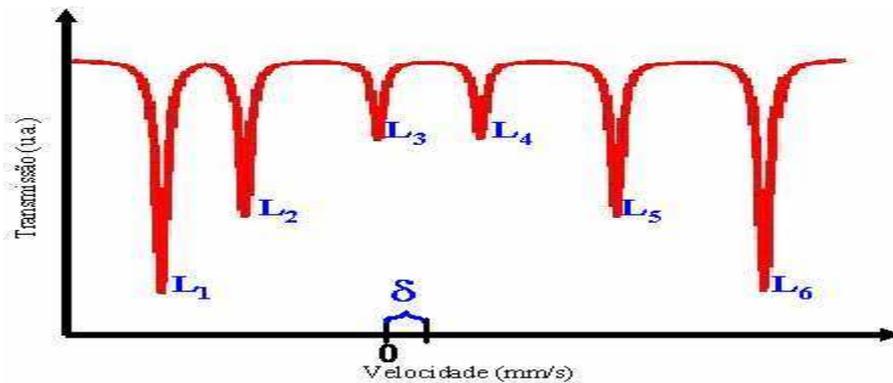


Figura 3.26 – Espectro Mössbauer com Desdobramento Quadrupolar e Magnético Combinado.

Note que as linhas L1 e L2 aproxima-se, enquanto que as linhas L5 e L6 afastam-se, comparando-as com o espectro da figura 3.24.

3.6 – Efeito Mössbauer no Európio

A realização do efeito Mössbauer em Terras-Raras, em especial o európio, é complicada devido à alta energia emitida nas transições nucleares. Além disso, o ajuste e a interpretação dos espectros são difíceis, devido aos vários desdobramentos ocasionados nos níveis de energia e a presença de transições proibidas.

3.6.1 – O Isótopo ^{151}Eu

O európio tem 2 isótopos naturais (^{151}Eu e ^{153}Eu). A abundância natural e o fator nuclear g_n dos isótopos ^{151}Eu e ^{153}Eu são 47,8% e 1,39 assim como 52,2% e 0,61 respectivamente [19].

A radiação usada na espectroscopia Mössbauer que emprega o ^{151}Eu como sonda nuclear é emitida na transição do primeiro estado excitado (spin $7/2$) para o estado fundamental (spin $5/2$), possuindo energia de transição de 21,6 keV, conforme representado na figura 3.27.

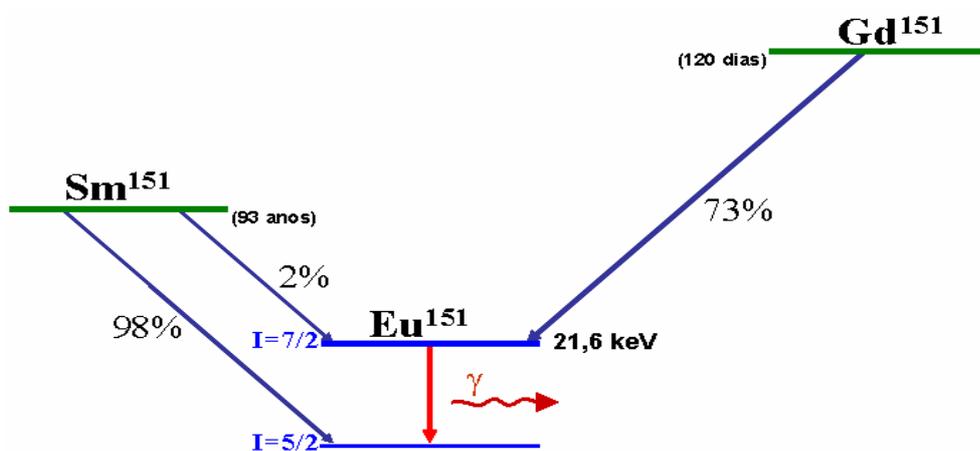


Figura 3.27 – Representação dos níveis de energia nuclear e seus possíveis decaimento.

Os isótopos pais do ^{151}Eu são o ^{151}Sm e o ^{151}Gd . O ^{151}Sm tem uma meia vida de 93 anos e o ^{151}Gd , 120 dias. Apenas 2% dos átomos do ^{151}Sm , e 73% dos átomos do ^{151}Gd , decaem para o estado excitado do ^{151}Eu de energia 21,6 keV [20].

Valores característicos para o ^{151}Eu [11]:

$$E_0 \sim 21,6 \text{ keV};$$

$$E_{rec} \sim 1,665 \text{ meV};$$

$$\text{Fator } f \text{ (para 300 K)} \sim 0,75;$$

$$\Gamma \sim 1,33 \text{ mm/s.}$$

Entre os elementos de Terras-Raras, a energia de transição de 21,6 keV é uma das menores, e em consequência desta baixa energia, a observação do efeito de absorção nuclear ressonante no ^{151}Eu é mais efetivo do que com outros Terras-Raras.

3.6.2 – Deslocamento Isomérico

O deslocamento isomérico é o parâmetro mais relevante que se pode obter do espectro Mössbauer no európio, porque o seu valor permite facilmente identificar o estado de valência deste elemento. A configuração eletrônica para o Eu^{3+} é $4f^6$ e para o Eu^{2+} é $4f^7$, portanto, o orbital “f” atua como um “escudo” contra os elétrons s na região nuclear, como mostrado na figura 3.28. Desta forma, tem-se uma maior densidade de elétrons s na região nuclear do Eu^{3+} , comparado com o Eu^{2+} . [21, 22]

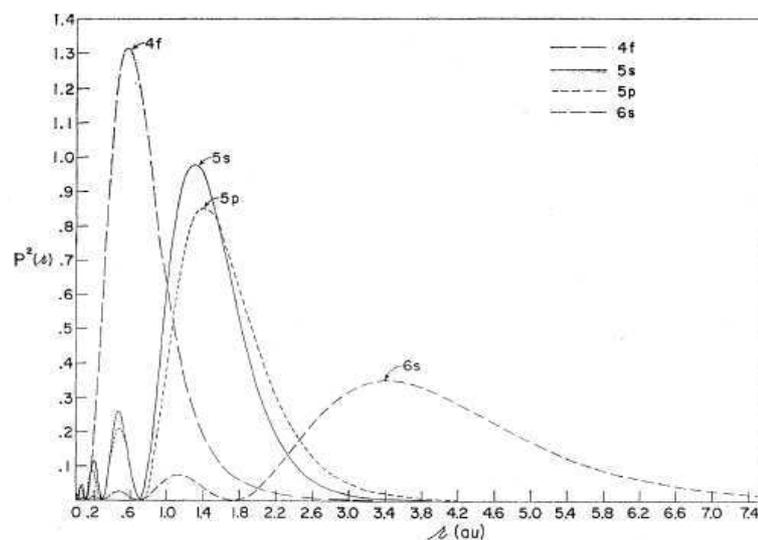


Figura 3.28 – Densidade eletrônica para os vários orbitais em função da distância ao núcleo [23].

Este efeito é responsável pela diferença nos níveis de energia nuclear para as duas valências, obtendo-se um deslocamento isomérico para o Eu^{2+} da ordem de $-12,0$ mm/s (podendo variar de $-13,4$ a $-7,3$ mm/s) e para o Eu^{3+} da ordem de $1,0$ mm/s (podendo variar de 0 a $4,7$ mm/s), considerado em relação à fonte SmF_3 . Assim, a diferença entre eles é de aproximadamente 13 mm/s, tornando-se usualmente inequívoca a sua identificação. [24, 25]

3.6.3 – Interação Quadrupolar

Na presença de interação quadrupolar, os níveis de energia do ^{151}Eu são desdobrados como resultado do levantamento parcial da degenerescência dos níveis fundamental e excitado, resultando em um grande número de componentes (linhas).

Quando o núcleo em questão está em um sítio de simetria axial, o parâmetro de assimetria, η , é zero e a regra de seleção ($\Delta I_z = 0, \pm 2$) para as transições entre os níveis possibilita até 8 transições [17, 26].

Para os sítios com simetria menor, isto é, quando $\eta \neq 0$, a regra de seleção deixa de ser válida e o número de transições passa para 12 (figura 3.29) [24]. Isto porque, neste caso, há momentos de ordem maior do que o quadrupolar. No entanto, para sistemas com ferro estes momentos de multipolos não eram significativos, permitindo que aproximações, na equação de onda do campo elétrico, fossem feitas para o potencial eletrostático.

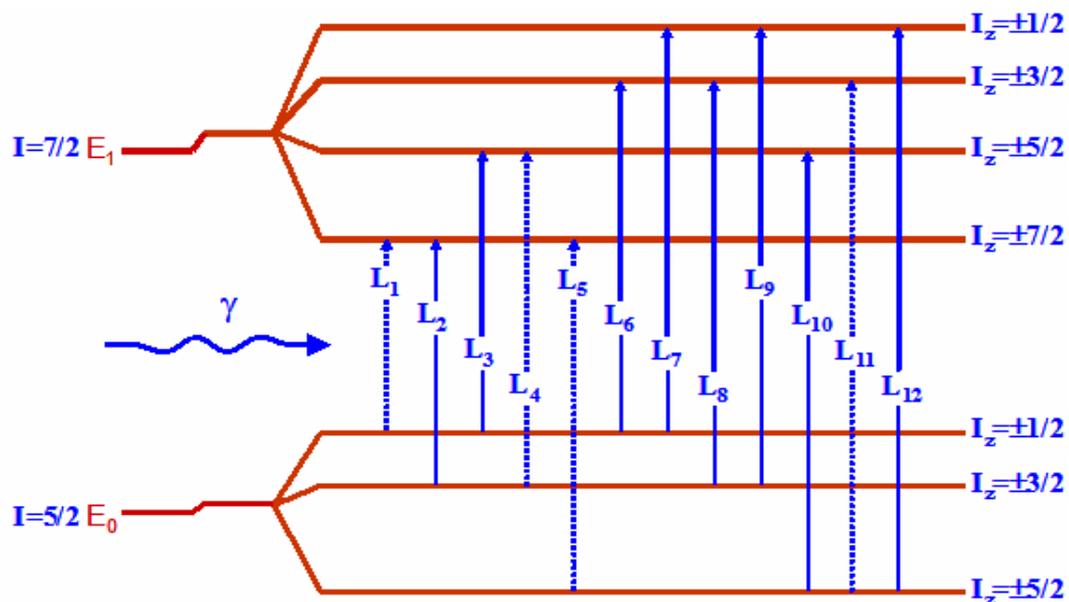


Figura 3.29 – Níveis de energia do ^{151}Eu , desdobrados devido à interação quadrupolar.

Transições permitidas — e Transições proibidas

É difícil medir o desdobramento quadrupolar nos compostos de európio devido às configurações eletrônicas das valências existentes. O íon Eu^{2+} tem configuração $4f^7$ na última camada ($^8\text{S}_{7/2}$) e não apresenta contribuição de valência para o gradiente de campo elétrico. De modo similar, o Eu^{3+} tem configuração $4f^6$ na última camada ($^7\text{F}_0$) resultando, em função das regras de Hund, um momento angular total $J = 0$.

Por isso, o desdobramento quadrupolar manifesta-se como um pequeno alargamento da linha ressonante, o que pode provocar um erro na determinação do deslocamento isomérico se no ajuste for computado, a título de simplificação, com apenas uma Lorentziana.

Entretanto, devido a eventuais contribuições da rede para o gradiente de campo elétrico (ocasionado por uma assimetria no sítio), um desdobramento quadrupolar mensurável pode aparecer [22].

A figura 3.30 apresenta espectros teóricos correspondentes a sítios do európio, quando composto de 8 linhas (caso em que $\eta = 0$) e por 12 linhas (caso em que $\eta \neq 0$) [24].

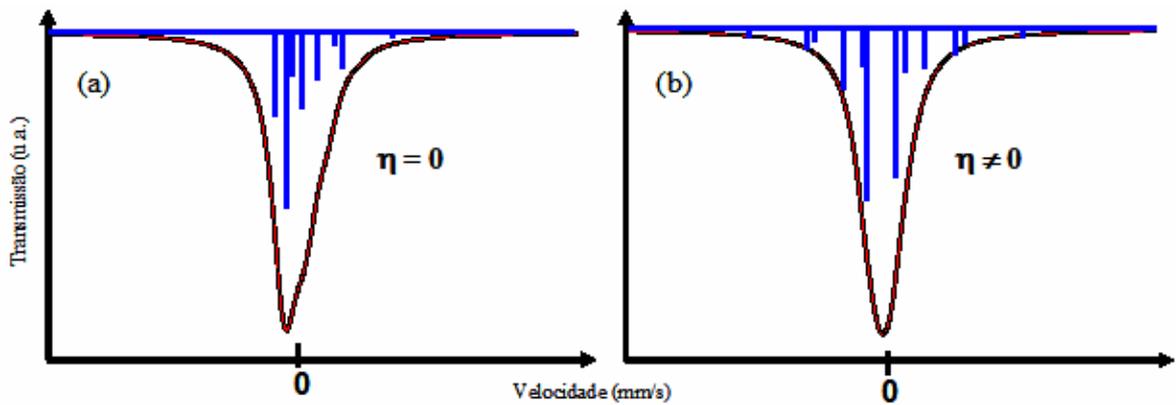


Figura 3.30 – Espectro Mössbauer com desdobramento quadrupolar para o ^{151}Eu :

(a) sítio com simetria axial e (b) sítio sem simetria axial.

Em geral, interação quadrupolar (eQV_{zz}) para os óxidos varia de $-4 \sim -8$ mm/s, e o parâmetro de assimetria varia de $0.8 \sim 1.0$ [20]. O sinal negativo para o eQV_{zz} , ou V_{zz} (sendo que eQ é positivo) vem do fato que a contribuição para o gradiente do campo elétrico da rede é maior do que a contribuição dos elétrons da camada 4f [24, 27-29].

3.6.4 – Interação Magnética

Para o ^{151}Eu , o nível fundamental ($I = 5/2$) desdobra-se em seis subníveis e o estado excitado ($I = 7/2$) em oito subníveis. Destas, 18 transições são permitidas obedecendo à regra de seleção ($\Delta I_z = 0, \pm 1$)

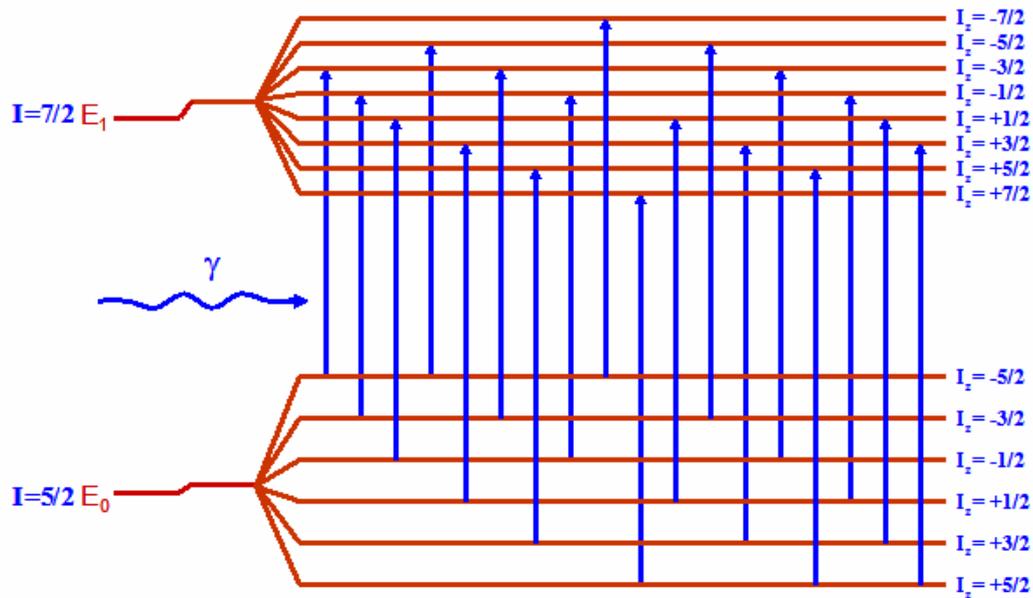


Figura 3.31 – Níveis de energia do ^{151}Eu , completamente degenerados devido à interação magnética.

Neste caso, devido às transições possíveis de energia, o espectro Mössbauer passa a ter 18 linhas, resultando num espectro semelhante ao mostrado na figura 3.32.

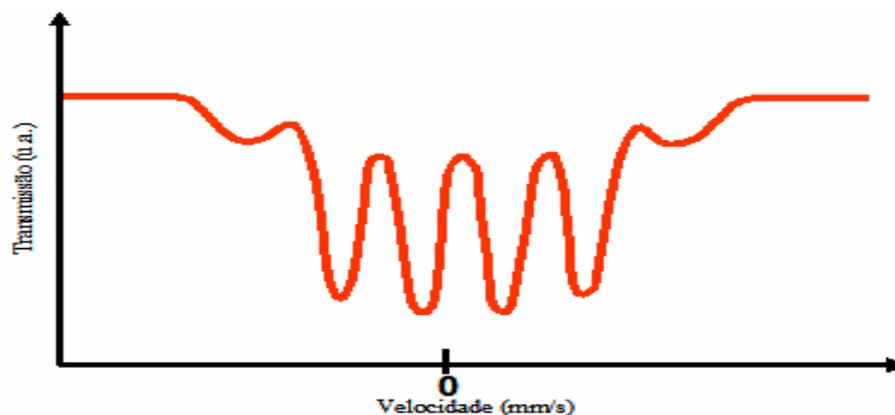


Figura 3.32 – Espectro Mössbauer teórico com desdobramento magnético para o ^{151}Eu .

Note-se que os espectros Mössbauer para o európio são sensíveis a todos os parâmetros envolvidos. As análises conduzem aos resultados para o campo hiperfino (B_{hf}), para o V_{zz} (incluindo o sinal), para o η e para a direção do B_{hf} com relação ao eixo principal do GCE.

Informações de todos os parâmetros devem ser deduzidas do espectro simultaneamente, em contraste com a situação do ^{57}Fe , onde, valores independentes podem ser obtidos para o B_{hf} , para o V_{zz} e para o deslocamento isomérico.

3.6.5 – Casos Reais

Um dos trabalhos mais interessantes, encontrados na literatura, e que aplica espectroscopia Mössbauer no európio foi o de **H. T. Hintzen and H. M. van Noort** [04]. Os autores estudaram os sesquióxidos Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{In, Sc, Y, La, Gd e Lu}$) dopados com európio. Uma serie de amostras $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ foi preparada por moagem em atmosfera de NH_4Cl , por 5h, variando a concentração de európio, em seguida, a mistura foi aquecida a 1500°C , em atmosfera livre por 3h. Uma outra serie de amostras do tipo $\text{Ln}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, com concentração de 5% em mol de európio com relação ao lantanídeo, sob as mesmas condições anteriores, também foi preparada. Ainda uma terceira série de amostras foi obtida, utilizando-se o método químico em que são misturados hidróxidos de $\text{Ln}(\text{OH})_3$ e $\text{Eu}(\text{OH})_3$. Após a precipitação, o material depositado foi tratado termicamente em atmosfera livre.

Os espectros Mössbauer dos sesquióxidos In_2O_3 e Y_2O_3 cúbicos, Gd_2O_3 monoclinico e La_2O_3 hexagonal, todos dopados com európio, estão mostrados na figura 3.38. Os parâmetros hiperfinos são arrolados na tabela 3.6.

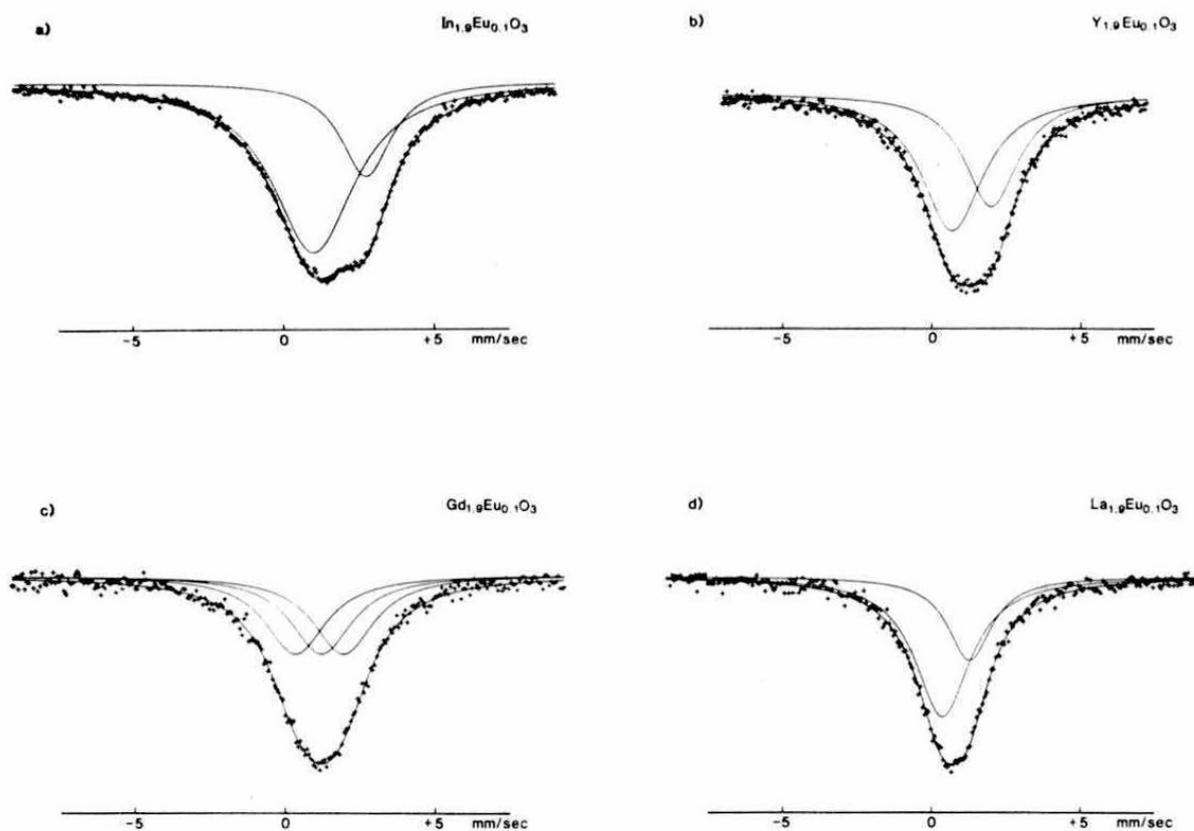


Figura 3.38 – Espectros Mössbauer dos compostos: $\text{In}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ cúbico (a); $\text{Y}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ cúbico (b); $\text{Gd}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ monoclinico (c) e $\text{La}_{1.9}\text{Eu}_{0.1}\text{O}_3$ hexagonal (d) [04].

Não há evidências da presença de Eu^{2+} . Na (figura a), verifica-se que o autor decompõe o espectro em duas lorentzianas, cujas linhas são atribuídas aos íons Eu^{3+} correspondentes aos dois sítios cristalográficos da rede cúbica. Nos outros espectros de estrutura cúbica, as duas componentes não são facilmente observadas (figura b). O espectro da figura c reflete, segundo os autores, uma distorção monoclinica e foi ajustado com três lorentzianas, referentes a três sítios cristalográficos. Na (figura d), o espectro foi ajustado com duas lorentzianas, com uma das linhas sendo atribuída ao $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}$, em conformidade com o verificado por raio-X.

Tabela 3.6 –Parâmetros hiperfinos das amostras investigadas por Hintzen, com os respectivos sistemas cristalográficos [04].

Compound	Crystallographic modification	Total isomer shift (mm s ⁻¹)	Isomer shift (mm s ⁻¹)			Linewidth (mm s ⁻¹)		
			1	2	3	1	2	3
In _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	cubic	1.38	0.91	2.61		3.13	1.91	
Sc _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	cubic	1.27	0.70	2.59		3.19	2.54	
Y _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	cubic	1.12	0.60	1.85		2.45	2.10	
La _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	hexagonal	0.60	0.34†	1.20		2.15†	1.69	
Eu ₂ O ₃	cubic	0.88	0.43	1.56		2.90	2.63	
Eu ₂ O ₃	monoclinic	0.99	0.12	1.02	1.92	2.57	2.24	2.57
Gd _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	cubic	1.05	0.58	1.76		2.58	2.14	
Gd _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	monoclinic	1.08	0.35	1.08	1.81	2.41	2.39	2.19
Lu _{1,9} Eu _{0,1} O ₃	cubic	1.35	0.82	2.20		2.65	2.18	

† Signal of La_{1,9}Eu_{0,1}(OH)₃.

As medidas de Mössbauer foram realizadas utilizando-se uma fonte de ¹⁵¹Sm/SmF₃, e os deslocamentos isoméricos são referidos ao composto EuF₃. Este valor foi calculado por meio de uma média ponderada dos deslocamentos isoméricos das componentes subspectrais.

Segundo o autor, todos os ajustes poderiam ser feitos com uma única linha aparente, com desdobramento quadrupolar da ordem de 3 mm/s a 5 mm/s, considerados valores razoáveis. Entretanto, a qualidade dos ajustes melhora com singletos, e desconsiderando desdobramento quadrupolar.

Su Wenhui *et al.* [24] obteve soluções sólidas de óxido pseudobinário de Terras-Raras do tipo (EuR)O₃ onde R = Gd, Dy, Ho, Er, Yb e Lu, fazendo um tratamento térmico de 950°C por 30 minutos na mistura dos sesquióxidos precursores. Na seqüência, a temperatura foi elevada até o intervalo 1080°C ~ 1250°C e mantida por mais 30 minutos, simultaneamente aplicando uma pressão de 3.0 GPa,.

Análises difratométricas nas amostras de (EuR)O₃ indicaram que todas as amostras apresentaram uma única fase com estrutura monoclinica (tipo B) e que os parâmetros de rede diminuiriam com o aumento do raio catiônico dos diferentes terras-raras.

O espectro do $(\text{EuDy})\text{O}_3$ é mostrado na figura 3.34. Os parâmetros hiperfinos destas e das outras amostras (cujos espectros são similares a este) estão na tabela 3.1.

Nos procedimentos de ajuste, a largura de linha à meia altura (Γ) foi fixada em 1,31 mm/s (valor da largura de linha natural). Observe-se que os valores de δ indicam que a valência do európio é +3 em todas as amostras e que $eQ_g V_{zz}$ é negativo também em todos os casos.

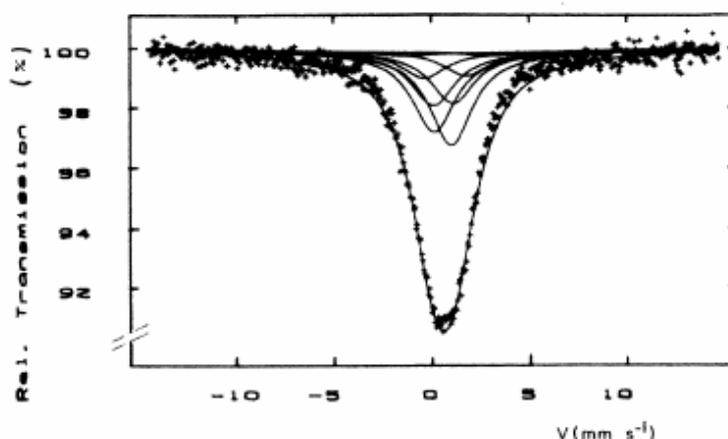


Figura 3.34 – Espectro Mössbauer da amostra $(\text{EuDy})\text{O}_3$ medido em temperatura ambiente [24].

Tabela 3.1 – Parâmetros hiperfinos de amostras do tipo $(\text{EuR})\text{O}_3$ medidas em temperatura ambiente [24].

Samples	δ (mm/s)	$eV_{zz}Q_g$ (mm/s)	η
$(\text{EuGd})\text{O}_3$	0.46 (0.01)	-6.34 (0.23)	0.76 (0.05)
$(\text{EuDy})\text{O}_3$	0.48 (0.01)	-6.41 (0.14)	0.82 (0.03)
$(\text{EuHo})\text{O}_3$	0.49 (0.01)	-7.49 (0.26)	0.88 (0.04)
$(\text{EuEr})\text{O}_3$	0.50 (0.01)	-6.23 (0.28)	0.83 (0.04)
$(\text{EuYb})\text{O}_3$	0.52 (0.01)	-4.98 (0.25)	0.58 (0.08)
$(\text{EuLu})\text{O}_3$	0.53 (0.01)	-6.94 (0.22)	0.81 (0.03)

Xuewu Liu [27] sintetizou, em alta temperatura, ferritas do tipo $\text{Eu}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{FeO}_3$, onde R = Terras-Raras, utilizando como precursores Eu_2O_3 , R_2O_3 e Fe_2O_3 . As amostras foram,

inicialmente, tratadas termicamente a 800°C, por 3h em atmosfera livre. Em seguida, foram prensadas e, finalmente, sinterizadas a 1300°C por 10h, também em atmosfera livre.

Análises de raios-X mostraram que todas as amostras possuem estrutura ortorrômbica e que o volume da célula unitária diminui com o aumento do número atômico do elemento R.

Os espectros Mössbauer exibiram uma única linha assimétrica (figura 3.35), com uma largura de linha muito alta se comparada com a largura de linha natural, indicando a presença de uma interação quadrupolar não resolvida. Devido ao fator de assimetria (η) possuir valor diferente de zero, o espectro consiste de doze componentes.

Medidas Mössbauer utilizando o ^{57}Fe como sonda também foi realizada e os parâmetros hiperfinos respectivos são apresentados na tabela 3.2.

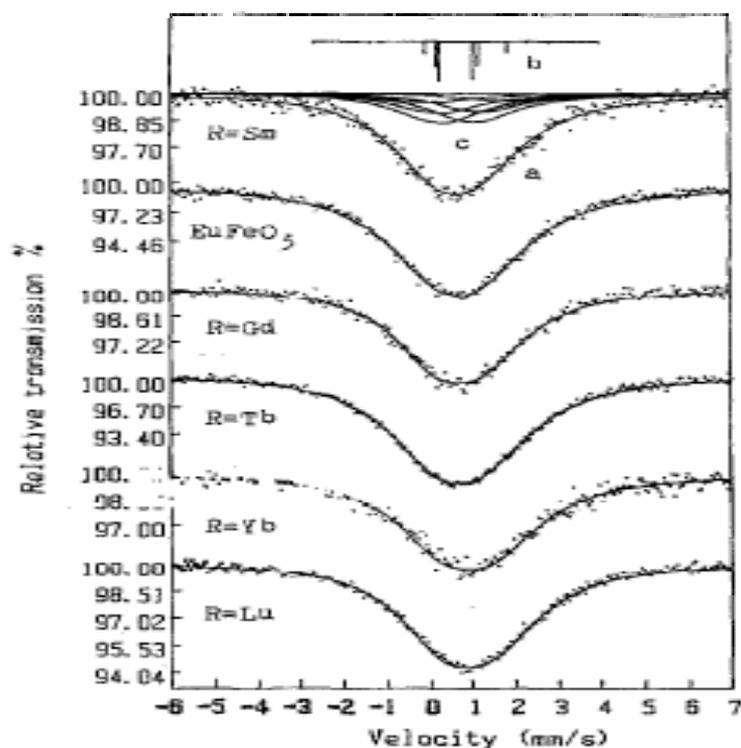


Figura 3.35 – Espectros Mössbauer de amostras de $\text{Eu}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{FeO}_3$ [27].

Tabela 3.2 – Parâmetros hiperfinos para o ^{151}Eu e o ^{57}Fe nas amostras de $\text{Eu}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{FeO}_3$ [27].

R	^{151}Eu nucleus ^a				^{57}Fe nucleus ^a			
	IS (mm/s) (vs EuF_3) (± 0.02)	eQV_{zz} (mm/s) (± 0.15)	η (± 0.07)	FWHM ^b (m/s) (± 0.05)	IS (mm/s) (vs $\alpha\text{-Fe}$) (± 0.01)	QS (mm/s) (± 0.02)	H_{ex} (kOe) (± 1.0)	FWHM (mm/s)
La	0.47	-6.02	0.51	2.96	0.37	0.04	518.0	0.30
Pr	0.55	-6.19	0.60	3.00	0.35	0.01	513.1	0.29
Nd	0.62	-6.38	0.67	3.22	0.37	-0.01	508.9	0.33
Sm	0.65	-6.46	0.76	3.20	0.36	0.09	505.2	0.36
Eu	0.71	-6.14	0.90	3.05	0.36	-0.02	503.3	0.35
Gd	0.70	-6.51	0.82	3.22	0.35	-0.04	502.2	0.31
Tb	0.74	-6.65	0.81	3.32	0.35	0.00	504.2	0.31
Dy	0.75	-6.71	0.82	3.28	0.33	-0.01	499.2	0.33
Ho	0.78	-6.75	0.87	3.33	0.36	-0.02	497.9	0.29
Er	0.80	-6.78	0.93	3.32	0.36	-0.01	495.9	0.30
Tm	0.84	-6.86	0.85	3.40	0.36	0.01	495.6	0.33
Yb	0.85	-6.86	0.95	3.39	0.35	0.02	493.7	0.31
Lu	0.85	-6.96	0.84	3.50	0.35	0.02	494.8	0.37

^aThe error of the Mössbauer parameters is the average error.

^bThe FWHM is the observed FWHM.

Aqui também, os valores de δ indicam que os compostos têm európio trivalente, e que este aumenta com a diminuição do volume da célula unitária devido, de acordo com os autores, ao aumento da densidade de elétrons “s” na região nuclear. O valor de eQV_{zz} aumenta também com a diminuição do volume da célula unitária, indicando que a distorção cresce juntamente com o aumento do número atômico do R.

Su Wenhui *et al.* [28] preparou amostras do tipo $(\text{REu})\text{O}_3$ tratando inicialmente as misturas estequiométricas de Eu_2O_3 e de outro óxido de terra-rara (La_2O_3 , Sm_2O_3 , Nd_2O_3 , CeO_2 e Pr_6O_{11}) a 900°C por 30 minutos, na proporção molar de $\text{Eu}:\text{R} = 1:1$. Em seguida, submeteu as amostras a uma pressão de 3.0 GPa. A temperatura foi, então, elevada, mantendo-se constantes a pressão e a temperatura por 30 ~ 60 minutos.

A estrutura e os parâmetros de rede foram determinados por difração de raios-X e estão listados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Parâmetros de rede dos sistemas (REu)O₃ e condição de tratamento térmico utilizados[28].

Sample	Type	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	$\beta^{(0)}$	<i>V</i> (Å ³)	<i>V</i> ₀ (Å ³)	<i>T</i> (°C)	Time (min)
SmEuO ₃	<i>B</i>	14.163	3.633	8.866	100.12	447.58	74.60	1300±5	30
NdEuO ₃	<i>B</i>	6.916	3.647	6.019	93.48	151.53	75.77	1250±10	60
PrEuO ₃	<i>B</i>	6.925	3.676	6.041	93.35	153.50	76.75	1250±10	60
CeEuO ₃	<i>B</i>	14.308	3.664	8.946	100.45	461.4	76.9		
LaEuO ₃	<i>A</i>	3.858		6.037		77.84	77.84	1050±10	60
CeEuO _{3,5}	<i>F</i>	5.434				160.45	80.23	1300±5	45

A partir dos dados constantes na tabela, observa-se que o LaEuO₃ possui estrutura do tipo A (hexagonal), o CeEuO_{3,5} possui estrutura do tipo F (fluorita) e que o restante das amostras apresentou estrutura do tipo B (monoclínica).

No entanto, a estrutura do NdEuO₃ ou do PrEuO₃ é diferente da estrutura do SmEuO₃, embora ambos sejam do tipo B. O difratograma de raios-X obtido do SmEuO₃ é idêntico ao do sesquióxido Sm₂O₃, também de estrutura do tipo B, mas para os outros dois compostos, apenas os picos mais intensos são comuns aos do SmEuO₃, sendo seus difratogramas mais parecidos com cristais do tipo EuRO₃ (R = Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu).

Segundo o autor, estudos com estes cristais mostraram que a estrutura do tipo B nestas amostras possui maior simetria do que a apresentada pelo Sm₂O₃.

Para a estrutura dos tipos A e B, cada metal tem 7 oxigênios em sua vizinhança e portanto, o sítio do európio apresenta “baixa simetria” com o fator de assimetria $\eta \neq 0$.

Embora o CeEuO_{3,5} tenha uma estrutura do tipo cúbica, a deficiência de oxigênio na célula unitária faz com que os sítios apresentem baixa simetria e, com isto, η também $\neq 0$.

Todos os espectros Mössbauer no ¹⁵¹Eu apresentaram um singleto, desprezando a assimetria, com um alto valor para a largura de linha (3,0 ~ 3,6 mm/s), indicando a presença de uma interação quadrupolar não resolvida. O ajuste foi realizado com 12 linhas para cada

subspectro, e a largura de linha foi fixado em 1.33 mm/s, o que corresponde à largura de linha natural.

Os espectros Mössbauer do SmEuO_3 foram ajustados com 3 subspectros cada, referentes aos 3 sítios existentes na estrutura monoclinica, similar ao Sm_2O_3 . Apenas um subspectro foi utilizado para as outras amostras, conforme apresentado na figura 3.36. Os parâmetros hiperfinos são dados na tabela 3.4. Todas as medidas foram realizadas com uma fonte radioativa de Sm_2O_3 , e a referência para o zero no deslocamento isomérico foi especificado como sendo em relação ao Eu_2O_3 .

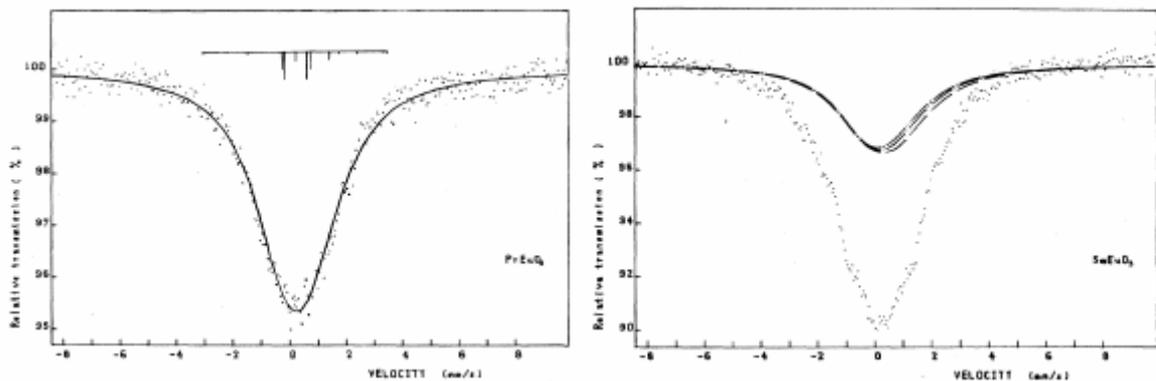


Figura 3.36 – Espectros Mössbauer no Európio, para as amostras PrEuO_3 e SmEuO_3 [28].

Tabela 3.4 – Parâmetros hiperfinos para as soluções sólidas $(\text{REu})\text{O}_3$ medidos em temperatura ambiente [28].

Sample	δ (mm/s)	$eV_{zz}Q_R$ (mm/s)	η
SmEuO_3	0.28 ± 0.03	-7.51 ± 0.47	0.64
	0.25 ± 0.02	-6.95 ± 0.24	0.60
	0.22 ± 0.01	-6.37 ± 0.61	0.56
NdEuO_3	0.25 ± 0.02	-6.60 ± 0.33	0.63
PrEuO_3	0.22 ± 0.02	-5.92 ± 0.28	0.62
LaEuO_3	0.18 ± 0.02	-5.18 ± 0.37	0.38
$\text{CeEuO}_{3.5}$	0.16 ± 0.01	-4.79 ± 0.24	0.33

Os valores apresentados pelo deslocamento isomérico indica que o európio presente nas amostras é trivalente. O sinal negativo para o eQV_{zz} mostra que a contribuição para o gradiente de campo elétrico é maior da rede do que dos elétrons 4f, indicando que a distribuição de cargas ao redor do núcleo de Eu^{3+} é muito assimétrica.

Jin Mingzhi et al. [29] sinterizou compostos do tipo $\text{Eu}_{0,2}\text{R}_{0,8}\text{FeO}_3$ e $\text{EuFe}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ (R= terra-rara, e M= Sc, Cr, Co e Mn), utilizando como precursores óxidos R_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , Sc_2O_3 , MnO_2 e Co_3O_4 , calcinados preliminarmente a 800°C por 3h. As misturas dos 3 óxidos, feitas nas devidas razões estequiométricas, foram prensadas e sinterizadas a 1300°C por 10h.

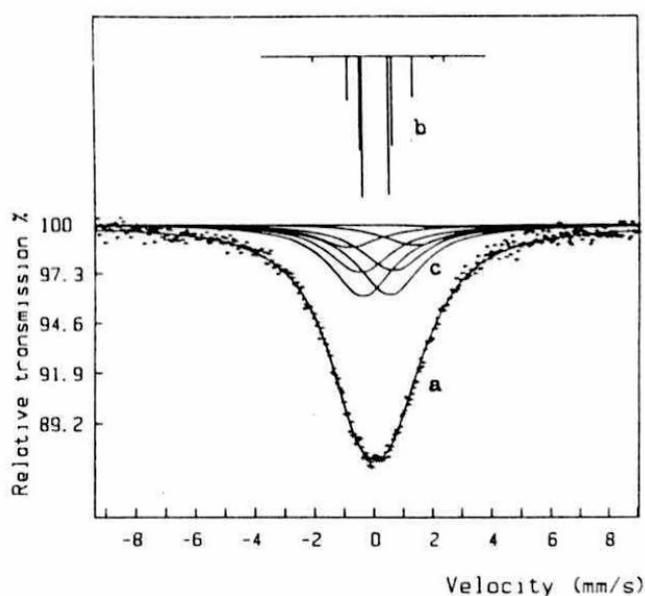


Figura 3.37 – (a) Espectro Mössbauer do composto $\text{Eu}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{FeO}_3$, medido em temperatura ambiente: (b) posição das 12 transições do ^{151}Eu , (c) linhas Lorentzianas individuais[29].

As caracterizações por raios-X mostraram que os compostos possuem uma única fase, respectiva ao sistema ortorrômbico. A espectroscopia Mössbauer revelou que todas as amostras apresentam uma única linha aparente, assimétrica, como o apresentado na figura 3.37, com uma largura resultante bastante grande comparada com a largura de linha natural,

indicando a presença de uma não-resolvida interação quadrupolar. Os parâmetros hiperfinos obtidos estão apresentados na tabela 3,5.

Tabela 3.5 – Parâmetros hiperfinos dos compostos $\text{Eu}_{0,2}\text{R}_{0,8}\text{FeO}_3$ e $\text{EuFe}_{0,8}\text{M}_{0,2}\text{O}_3$ [29].

sample	^{151}Eu Mössbauer parameters			^{57}Fe Mössbauer parameters		
	IS (mm/s) (vs. Eu_2O_3)	eQV_{zz} (mm/s)	η	IS (mm/s) (vs. $\alpha\text{-Fe}$)	QS (mm/s)	Hin(kOe)
EuFeO_3	-0.31 (0.01)	-6.14 (0.15)	0.91 (0.07)	0.36 (0.01)	-0.02 (0.02)	503.3 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{La}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.54 (0.01)	-6.02 (0.15)	0.51 (0.07)	0.35 (0.01)	0.05 (0.02)	518.6 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Sm}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.37 (0.01)	-6.46 (0.15)	0.76 (0.07)	0.36 (0.01)	0.09 (0.02)	505.2 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Gd}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.32 (0.01)	-6.51 (0.15)	0.82 (0.07)	0.35 (0.01)	-0.04 (0.02)	502.2 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Tb}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.28 (0.01)	-6.65 (0.15)	0.81 (0.07)	0.35 (0.01)	-0.05 (0.02)	504.2 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Dy}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.27 (0.01)	-6.71 (0.15)	0.82 (0.07)	0.33 (0.01)	-0.02 (0.02)	499.2 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Ho}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.24 (0.01)	-6.75 (0.15)	0.87 (0.07)	0.36 (0.01)	-0.02 (0.02)	497.9 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Er}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.22 (0.01)	-6.78 (0.15)	0.93 (0.07)	0.36 (0.01)	-0.01 (0.02)	495.9 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Tm}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.18 (0.01)	-6.86 (0.15)	0.85 (0.07)	0.36 (0.01)	0.01 (0.02)	495.6 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Yb}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.17 (0.01)	-6.86 (0.15)	0.95 (0.07)	0.35 (0.01)	0.02 (0.02)	493.7 (0.6)
$\text{Eu}_{0,2}\text{Lu}_{0,8}\text{FeO}_3$	-0.17 (0.01)	-6.96 (0.15)	0.84 (0.07)	0.35 (0.01)	0.02 (0.02)	494.8 (0.6)
$\text{EuFe}_{0,8}\text{Sc}_{0,2}\text{O}_3$	-0.35 (0.01)	-6.94 (0.15)	0.90 (0.07)	0.34 (0.02)	0.03 (0.04)	465 (3)
$\text{EuFe}_{0,8}\text{Cr}_{0,2}\text{O}_3$	-0.36 (0.01)	-7.16 (0.15)	0.96 (0.07)	0.34 (0.02)	-0.02 (0.04)	453 (2)
$\text{EuFe}_{0,8}\text{Mn}_{0,2}\text{O}_3$	-0.35 (0.01)	-7.22 (0.15)	0.91 (0.07)	0.36 (0.02)	-0.00 (0.04)	468 (2)
$\text{EuFe}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_3$	-0.33 (0.01)	-8.20 (0.15)	0.98 (0.07)	0.35 (0.02)	0.00 (0.04)	460 (2)

Os valores dos deslocamentos isoméricos indicam que todos os compostos apresentam európio no estado de valência +3. Os desdobramentos quadrupolares no ^{151}Eu são negativos, indicando que a contribuição da rede para o gradiente de campo elétrico é maior do que a contribuição de segunda ordem dos elétrons 4f. Nos espectros Mössbauer medidos através do ^{57}Fe , todas as amostras apresentaram um sexteto.

M. Ristic *et al.* [30, 31] estudou sistemas do tipo $(1-x)\text{Fe}_2\text{O}_3 + x\text{Eu}_2\text{O}_3$, preparados por coprecipitação a partir da solução química de $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{-Eu}(\text{OH})_3$. Uma série de amostras com frações molares diferentes foi submetida por 1h a 200°C, 300°C e 400°C, e por 5h a 600°C. As fases formadas e as frações molares foram determinados por difração de raios-X (ver tabelas

3.7 e 3.8). Posteriormente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico de 900°C, por 6h. As fases obtidas por meio deste segundo tratamento estão relacionadas na tabela 3.9.

Tabela 3.7 – Composição (química) nominal das amostras preparadas [30].

Sample	Molar fraction
S-1	0.99 Fe ₂ O ₃ + 0.01 Eu ₂ O ₃
S-2	0.97 Fe ₂ O ₃ + 0.03 Eu ₂ O ₃
S-3	0.95 Fe ₂ O ₃ + 0.05 Eu ₂ O ₃
S-4	0.90 Fe ₂ O ₃ + 0.10 Eu ₂ O ₃
S-5	0.80 Fe ₂ O ₃ + 0.20 Eu ₂ O ₃
S-6	0.70 Fe ₂ O ₃ + 0.30 Eu ₂ O ₃
S-7	0.50 Fe ₂ O ₃ + 0.50 Eu ₂ O ₃
S-8	0.30 Fe ₂ O ₃ + 0.70 Eu ₂ O ₃
S-9	1.00 Eu ₂ O ₃

Tabela 3.8 – Fases formadas à temperatura máxima de 600°C [30].

Sample	Phase composition (approximate molar fraction)	Remark
S-1	α -Fe ₂ O ₃	BDL
S-2	α -Fe ₂ O ₃	BDL
S-3	α -Fe ₂ O ₃ + amorphous fraction (0.8) (0.2)	BDL
S-4	α -Fe ₂ O ₃ + amorphous fraction (0.5) (0.5)	PC
S-5	amorphous	
S-6	amorphous	
S-7	EuFeO ₃ + Eu ₂ O ₃ + amorphous fraction	*PC
S-8	Eu ₂ O ₃ + EuFeO ₃ + Eu ₃ Fe ₅ O ₁₂ + amorphous fraction	*PC
S-9	Eu ₂ O ₃	PC

BDL: broadened diffraction lines.

PC: poorly crystallized.

*PC: approximate molar fractions not determined because of poor crystallinity.

Tabela 3.9 – Fases formadas à temperatura de 900°C [30].

Sample	Phase composition (approximate molar fraction)	Remark
S-1*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 (0.02)	SDL
S-2*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 (0.05)	SDL
S-3*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 (0.90) (0.10)	SDL
S-4*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 (0.80) (0.20)	SDL
S-5*	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 + $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (1/3) (1/3) (1/3)	SDL
S-6*	$\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ + $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ + EuFeO_3 (0.10) (0.02)	SDL
S-7*	EuFeO_3 + Eu_2O_3 + $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (0.10) (0.03)	SDL
S-8*	Eu_2O_3 + EuFeO_3 (0.5) (0.5)	SDL

SDL: sharp diffraction lines.

Para as amostras S-1 e S-2 tratadas a 600°C foi detectado, inicialmente, apenas a hematita, e após um segundo tratamento a 900°C, obteve-se a fase EuFeO_3 . A granada $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ aparece no primeiro tratamento da amostra S-8 e após o segundo tratamento, nas amostras S-5*, S-6* e S-7*, com maior formação na amostra S-6*. Os espectros Mössbauer (medidos na temperatura ambiente) foram tomados como uma única linha. A exceção foi a amostra S-6*, cujo espectro resultou significativamente diferente dos demais, indicando um desdobramento quadrupolar (figura 3.39).

Os espectros Mössbauer do ^{57}Fe , confirmaram as fases identificadas por raios-X.

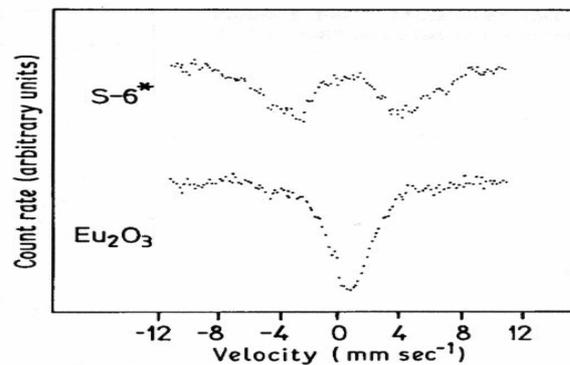


Figura 3.39 – Espectro Mössbauer no Európio para a amostra S-6* e para o Eu_2O_3 , medidos em temperatura ambiente [30].

Souza Jr. P. A. *et al.* [32] estudaram óxidos de ferro e európio na razão de Eu:Fe = 1:9, preparados por método químico de co-precipitação e tratados a 500, 850, 1000 e 1250°C. As amostras foram caracterizadas por difratometria de raio-X e espectroscopia Mössbauer no ^{57}Fe e ^{151}Eu , conduzida em temperaturas ambiente e de nitrogênio líquido.

As medidas no európio estão apresentadas na figura 3.40, e os parâmetros hiperfinos obtidos estão na tabela 3.10.

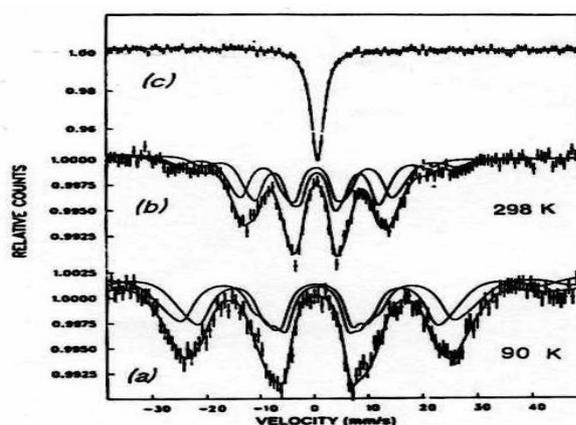


Figura 3.40 – Espectros das amostras de Eu:Fe (1:9), tratadas a 1250°C e medidas a 90 K (a), 298 K (b) e do Eu_2O_3 puro (c) medido em temperatura ambiente [32].

Tabela 3.10 – Parâmetros hiperfinos da amostra Eu:Fe = 1:9 [32].

Sample	T (K)	$\delta/\text{Fe}(\text{mm/s})$	Q.S.(mm/s)	B eff (T)	Area %	Remarks
<i>relative to the Co^{57} 14.4 keV transition</i>						
untreated	298	0.34	0.70	0	100	gel
	85	0.47	-0.06	13.7	100	gel
500°C	298	0.36	0.04	22.4	100	hem. ^a
	85	0.36	-0.06	46.5	100	hem. ^a
850°C	298	0.40	-0.12	51.2	100	hem. ^a
1000°C	298	0.37	-0.20	51.6	100	hem. ^a
	85	0.44	0.12	54.0	88	hem. ^a
		0.47	0.41	53.3	12	EuIP
1250°C	298	0.36	-0.20	51.3	87	hem. ^a
		0.14	0.15	40.05	13	EuIG
	85	0.46	0.39	52.9	83	hem. ^a
		0.27	0.03	46.1	17	EuIG
<i>relative to the Eu^{151} 21.6 keV transition</i>						
untreated	298	0.40	-0.9	0	100	gel
1250°C	298			35.5	50	EuIG
				29.0	50	
	90			64.5	50	EuIG
				56.0	50	

^a hem. = hematite.

Os espectros Mössbauer mostram que o európio é trivalente, e que a granada $\text{Eu}_3\text{Fe}_5\text{O}_{12}$ (EuIG) é formada a 1250°C.

4 – DESCRIÇÃO EXPERIMENTAL

4.1 – Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas utilizando-se como precursores pós de UO_2 e Eu_2O_3 , que foram misturados em diferentes concentrações.

O dióxido de urânio foi fabricado no Laboratório de Materiais Nucleares do CTM-ARAMAR e o sesquióxido de európio foi adquirido comercialmente (marca Alfa Aesar – pureza de 99,9% - lote G26M20).

Para a preparação da mistura, foram efetuadas as seguintes etapas:

1 - Secagem dos pós de UO_2 e Eu_2O_3 em estufa, à 80°C por 2 horas, sob pressão de 3.10^3 Pa .

2 - Pesagem dos materiais, em uma balança com precisão de 0,001g, nas concentrações de 4%, 7% e 10% em peso de európio.

Estearato de zinco ($\text{C}_{36}\text{H}_{70}\text{O}_4\text{Zn}$) foi empregado na proporção de ~0,1% em peso, como auxiliar no processo de compactação, devido à sua propriedade como lubrificante e antiaderente. Cada mistura tinha, tipicamente, 50g de massa total.

3 - Mistura dos pós em um homogeneizador, por um período de 1 hora, a 15 rpm.

Na seqüência, os pós foram compactados em uma prensa uniaxial, utilizando-se uma punção de 11,15 mm de diâmetro e pressão de compactação de 4.10^8 Pa .

Para cada mistura foram feitas 6 pastilhas que, a seguir, foram separadas para diferentes tratamentos térmicos. Nesta fase do processo, o material prensado é denominado de “pastilha verde”.

A sinterização das pastilhas foi realizada em um forno resistivo (marca DEGUSSA), sob atmosfera redutora (i.e., hidrogênio comercial), até a temperaturas de 1750°C , com uma

taxa de aquecimento de 10° C/min, e com rampas e patamares como apresentado na figura 4.1. Os pontos na curva representam os momentos em que amostras foram removidos do forno.

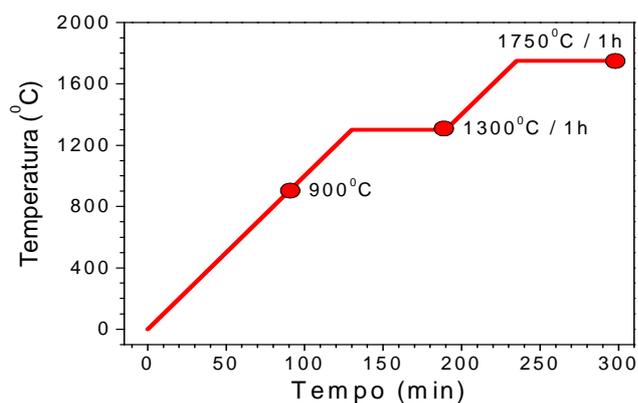


Figura 4.1 –Curva de temperatura do tratamento térmico utilizado.

Desta forma, foram sintetizadas duas amostras para cada condição de concentração inicial e de tratamento térmico, condições estas especificadas na tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Amostras preparadas, segundo a concentração inicial e a condição de tratamento térmico.

Amostra	Sinterização
	900° C
UO ₂ – 4% Eu ₂ O ₃	1300° C / 1 h
	1750° C / 1 h
	900° C
UO ₂ – 7% Eu ₂ O ₃	1300° C / 1 h
	1750° C / 1 h
	900° C
UO ₂ – 10% Eu ₂ O ₃	1300° C / 1 h
	1750° C / 1 h
	900° C

Uma pastilha de cada amostra foi utilizada para determinação da difusividade térmica. A outra do par foi pulverizada para a caracterização por difração de raios-X e espectroscopia Mössbauer.

4.2 – Técnicas de Análise

As técnicas de análise empregadas na caracterização das pastilhas foram a difração de raios-X, a difusividade térmica, pelo método *laser-flash*, e a espectroscopia Mössbauer, tendo o ^{151}Eu como sonda nuclear.

4.2.1 – Difratometria de Raios-X

As medidas foram realizadas em um difratômetro (marca PHILIPS - PW3710) em temperatura ambiente, com o equipamento operando na geometria convencional ($\theta - 2\theta$), com radiação produzida por um tubo de cobre ($\lambda_1 = 1,54060 \text{ \AA}$ e $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram coletados no intervalo de 15° a 140° , sob passo de $0,02^\circ$.

Para a identificação das fases foi utilizado o banco de dados das fichas do arquivo JCPDS [05].

Para as análises dos difratogramas, foram utilizados dois programas aplicativos: (i) o ORIGIN, empregado para um diagnóstico preliminar e individual de alguns picos dos difratogramas; (ii) o FULLPROF, para o ajuste numérico dos perfis difratométricos (Refinamento Rietveld). Este programa utiliza uma rotina matemática complexa, que considera todo o difratograma e vínculos entre alguns parâmetros tais como a largura dos

picos de difração, efeitos induzidos termicamente pelas vibrações dos átomos e intensidade dos picos relacionados aos planos de reflexão.

4.2.2 – Espectroscopia Mössbauer

O espectrômetro Mössbauer empregado neste trabalho é composto de um transdutor de velocidade (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MA 351), responsável pelo movimento da fonte radioativa na forma de uma onda triangular de velocidade, comandado por um controlador eletrônico com frequência e velocidade máxima ajustáveis (marca Halder Elektronik GmbH - modelo MR 351).

A radiação transmitida é medida por um detector de estado sólido (marca CANBERRA - modelo GL0510), alimentado por uma fonte de alta tensão (marca ORTEC - modelo 556). Encontra-se acoplado na saída do detector um pré-amplificador (marca CANBERRA - modelo 2101/N), o qual gera um sinal proporcional à energia detectada. Este sinal é diferenciado e efetivamente amplificado por um módulo amplificador (marca CANBERRA - modelo 2024).

Na seqüência, o sinal gerado pelo amplificador é selecionado por um analisador monocanal (marca EG&G ORTEC - modelo 550A), que faz uma discriminação na energia a ser utilizada. Os pulsos selecionados são enviados a um computador contendo uma placa de aquisição, isto é, um analisador multicanal, para armazenar os dados em até 2048 “canais” (marca EG&G ORTEC - modelo MCS 32).

O arranjo dos dispositivos citados acima está esquematicamente apresentado na figura 4.2.

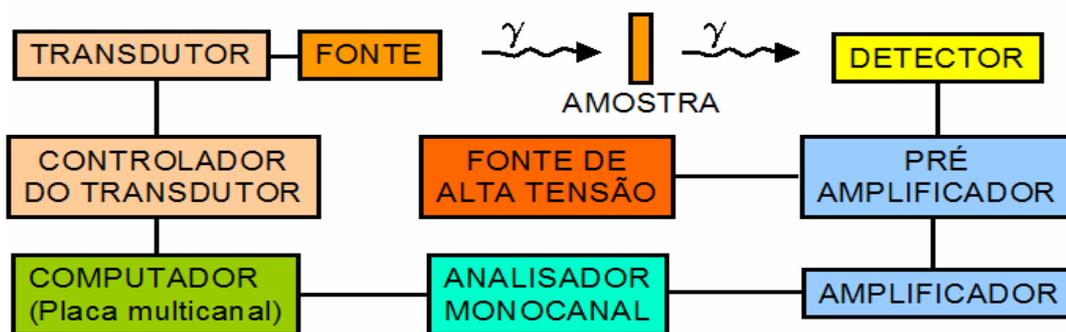


Figura 4.2 – Diagrama de bloco do espectrômetro Mössbauer utilizado.

O equipamento foi calibrado com uma fonte de $^{57}\text{Co/Rh}$, com um absorvedor de ferro metálico.

Para a realização da espectroscopia Mössbauer, as amostras foram encapsuladas em pequenos recipientes de acrílico, com aproximadamente 22 mg/cm^2 , valor este calculado para otimizar a medida [35].

Todas as medidas foram feitas em temperatura ambiente, utilizando-se a energia de $21,6 \text{ keV}$ do ^{151}Eu , emitida por uma fonte radioativa de $^{151}\text{Sm/SmF}_3$. Cada medida foi realizada, em média, durante uma semana.

Para as análises dos espectros Mössbauer foi utilizado o programa NORMOS, cujo tratamento numérico para ajuste emprega o critério dos mínimos quadrados [36].

4.2.3 – Difusividade Térmica

As medidas foram realizadas em um difusivímetro (marca HOLOMETRIX), que utiliza o método *laser-flash*, para o qual pulsos de laser são disparados sobre a superfície da amostra, em cujo lado oposto localiza-se um detector que registra a variação pontual da temperatura em função do tempo. Para a obtenção dos valores de difusividade térmica, o equipamento utiliza um modelo matemático formulado pela teoria de R. Cowan [33, 34].

Foram realizadas medidas de difusividade térmica nas temperaturas de 100, 300, 500, 700, 900, 1100, 1300 e 1500°C .

5 – RESULTADOS EXPERIMENTAIS E ANÁLISES

5.1 – Difractometria de Raios-X

5.1.1 – Identificação das Fases

Os difratogramas obtidos neste trabalho para a euróbia e para as amostras de UO_2 - Eu_2O_3 estão apresentados nas figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4. Os planos de reflexão foram indexados pelos seus respectivos índices de Miller.

Alinhados verticalmente ao longo da abscissa, estão barras coloridas que indicam a posição angular dos planos respectivos às das fases UO_2 e Eu_2O_3 , cuja intensidade é dada pela altura da barra, de acordo com as fichas do banco de dado do JCPDS respectivos ao UO_2 (05-0550) e Eu_2O_3 (34-0392).

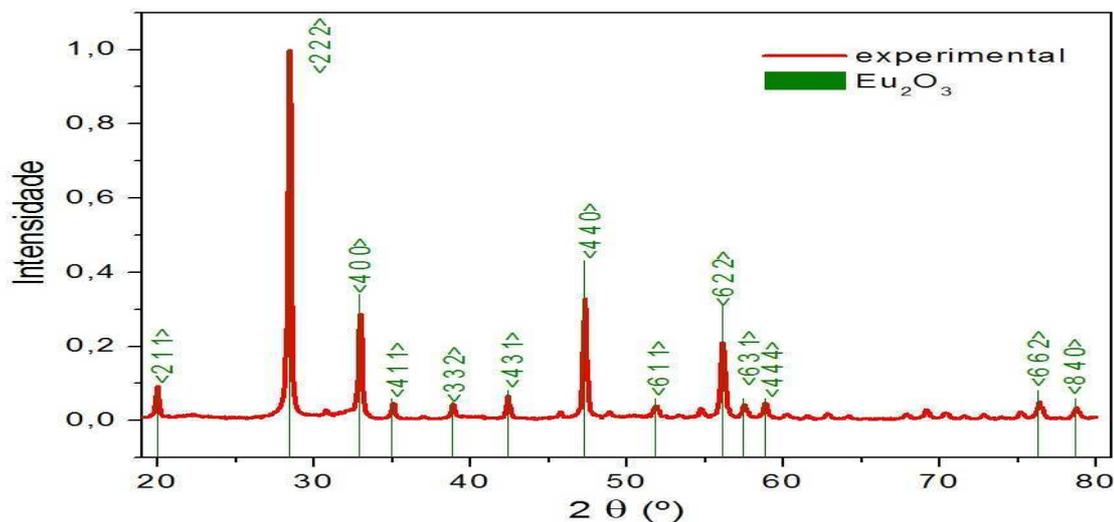


Figura 5.1 – Difractograma de raios-X do Eu_2O_3 .

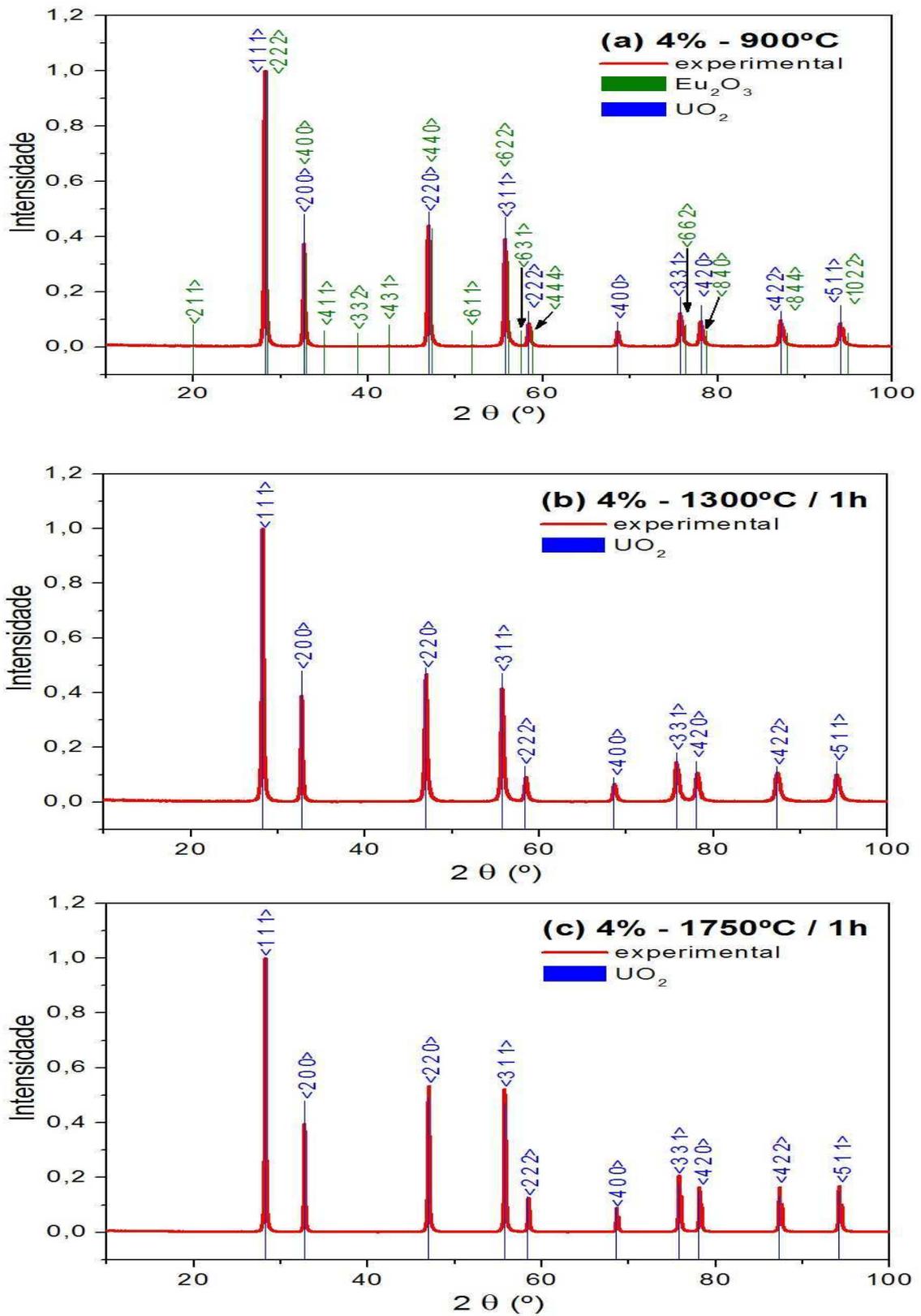


Figura 5.2 – Difratomogramas de raios-X das amostras preparadas com 4% de Eu_2O_3 .

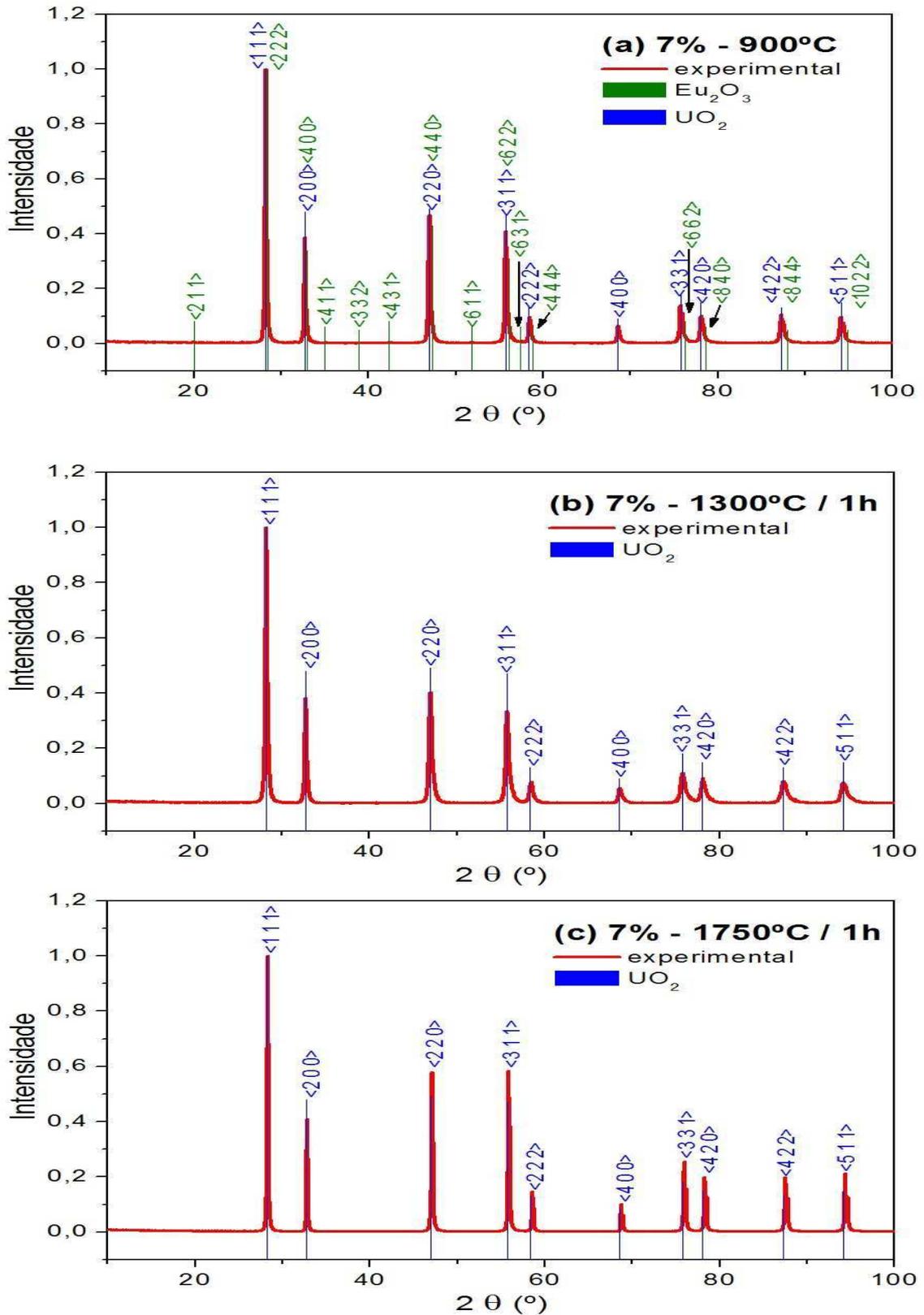


Figura 5.3 – Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com 7% de Eu_2O_3 .

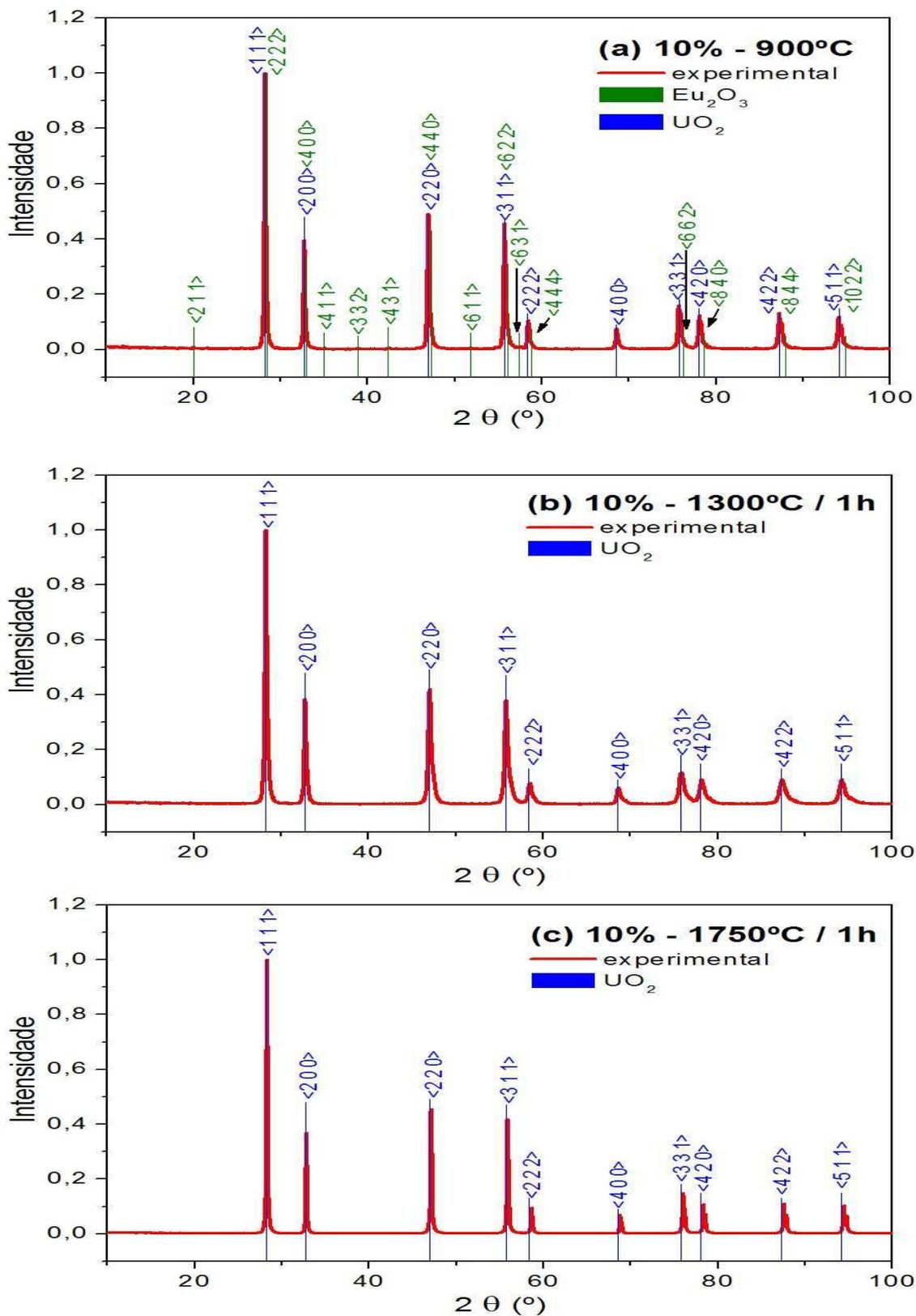


Figura 5.4 – Difratogramas de raios-X das amostras preparadas com 10% de Eu_2O_3 .

As posições angulares para o comprimento de onda da radiação $K_{\alpha 1}$ do cobre (1,54056 Å) e as intensidades das reflexões, de acordo com as fichas utilizadas, estão dispostas numericamente nas tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 – UO₂. Ficha n° 05-0550

Índices de Miller (h k l)	Posição (2 θ)	Intensidade relativa
1 1 1	28,244	1,00
2 0 0	32,716	0,48
2 2 0	46,942	0,49
3 1 1	55,695	0,47
2 2 2	58,396	0,13
4 0 0	68,573	0,09
3 3 1	75,725	0,18
4 2 0	78,075	0,15
4 2 2	87,265	0,13
5 1 1	94,108	0,15
4 4 0	105,670	0,06
5 3 1	112,892	0,15
6 0 0	115,378	0,08
6 2 0	125,975	0,09
5 3 3	134,949	0,07
6 2 2	138,284	0,07

Tabela 5.2 – Eu₂O₃. Ficha n° 34-0392

Índices de Miller (h k l)	Posição (2 θ)	Intensidade relativa
2 1 1	19,998	0,08
2 2 2	28,421	1,00
4 0 0	32,926	0,34
4 1 1	34,989	0,06
3 3 2	38,828	0,05
4 3 1	42,362	0,08
4 4 0	47,266	0,43
6 1 1	51,808	0,06
6 2 2	56,077	0,31
6 3 1	57,451	0,06
4 4 4	58,811	0,06
6 6 2	76,310	0,08
8 4 0	78,676	0,06
8 4 4	87,960	0,05
10 2 2	94,874	0,05

Nas tabelas 5.3, 5.4 e 5.5 estão listadas as posições dos picos em 2θ , as intensidades e as larguras de linha (FWHM), como identificados no difratograma para cada concentração inicial de Eu₂O₃. Dispostos ao longo da mesma linha, estão as posições dos picos identificados no difratograma que, supostamente, correspondem ao mesmo plano de reflexão.

Pode-se, com isto, verificar a evolução de um pico de acordo com a condição de tratamento térmico das amostras.

Assim, percebe-se um deslocamento para a direita de todos os picos referentes à fase UO_2 , indicando que o parâmetro de rede diminui, com o aumento da temperatura de sinterização. Além disto, nota-se que a largura de linha geralmente aumenta, especificamente para os picos das amostras tratadas a $1300^\circ\text{C}/1\text{h}$ (podendo ser um indicativo de que está ocorrendo a difusão da európio na rede da urânia.), diminuindo para as amostras tratadas a 1750°C .

Tabela 5.3 – Posições, intensidades e larguras de linha dos picos das amostras com 4% inicial de Eu_2O_3 .

900°C			1300°C/1h			1750°C/1h		
Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM
(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)
19,9571	0,0017	0,24						
28,2107	1,0000	0,14	28,2650	1,0000	0,16	28,3221	1,0000	0,16
32,6788	0,3565	0,16	32,7242	0,3781	0,18	32,8083	0,4058	0,14
						32,9205	0,2042	0,04
35,0001	0,0008	0,48						
38,7670	0,0006	0,32						
42,3547	0,0030	0,12						
46,9254	0,4333	0,14	46,9873	0,4515	0,16	47,0926	0,5801	0,08
47,0670	0,3186	0,10	47,1109	0,3768	0,06	47,2222	0,3512	0,06
55,6645	0,3657	0,14	55,7050	0,3963	0,14	55,8464	0,5778	0,10
55,8366	0,2711	0,12	55,8927	0,3170	0,14	56,0285	0,3703	0,08
58,3328	0,0679	0,10	58,5115	0,0816	0,14	58,5806	0,1453	0,08
58,5554	0,0666	0,10				58,7379	0,0835	0,06
68,5547	0,0549	0,08	68,6215	0,0577	0,08	68,7688	0,0990	0,08
68,7598	0,0379	0,08	68,8560	0,0470	0,12	68,9872	0,0609	0,08
75,6925	0,1171	0,12	75,7569	0,1184	0,14	75,9821	0,2552	0,10
75,9969	0,0858	0,08	76,0591	0,1020	0,12	76,1977	0,1546	0,10
78,0496	0,0843	0,14	78,1267	0,1039	0,14	78,3054	0,1955	0,10
78,3108	0,0601	0,12	78,4455	0,0704	0,16	78,5645	0,1260	0,10
87,2240	0,0844	0,10	87,2274	0,0816	0,08	87,5404	0,1993	0,10
87,5363	0,0617	0,16	88,4078	0,0103	0,06	87,8013	0,1228	0,10
94,0558	0,0782	0,16	94,2258	0,0954	0,16	94,3821	0,2106	0,14
94,3789	0,0580	0,16	94,4832	0,0817	0,06	94,7015	0,1220	0,10
105,6044	0,0266	0,08	105,5477	0,0202	0,28	106,0259	0,0713	0,14
106,0616	0,0172	0,16				106,3635	0,0423	0,18
112,8291	0,0836	0,14	113,0044	0,0948	0,32	113,2716	0,2430	0,12
113,2950	0,0587	0,16	113,5114	0,0669	0,20	113,7219	0,1448	0,12
115,2995	0,0399	0,32	115,5157	0,0490	0,20	115,7721	0,1288	0,14
115,7501	0,0326	0,20	115,9850	0,0383	0,20	116,2434	0,0794	0,12
125,8905	0,0402	0,36	125,9784	0,0425	0,64	126,4592	0,1322	0,18
126,6018	0,0243	0,28	126,6821	0,0378	0,40	127,0418	0,0788	0,16
134,8482	0,0292	0,32	134,8394	0,0294	0,24	135,5810	0,1149	0,20
135,6450	0,0239	0,20	135,1495	0,0402	0,32	136,2691	0,0677	0,16
			135,8171	0,0332	0,40			
138,2011	0,0291	0,20	138,2111	0,0325	0,40	138,9275	0,0987	0,18
139,0720	0,0210	0,24	138,8216	0,0337	0,40	139,6850	0,0623	0,12

Tabela 5.4 – Posições, intensidades e larguras de linha dos picos das amostras com 7% inicial de Eu_2O_3 .

900°C			1300°C/1h			1750°C/1h		
Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM
(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)
20,0015	0,0032	0,12						
28,2378	1,0000	0,16	28,2300	1,0000	0,18	28,3221	1,0000	0,16
32,7237	0,3773	0,16	32,7268	0,3803	0,16	32,8083	0,4058	0,14
35,0786	0,0018	0,20				32,9205	0,2042	0,04
38,8199	0,0020	0,16						
42,3934	0,0028	0,40						
46,9532	0,4300	0,14	47,0665	0,3628	0,24	47,0926	0,5801	0,08
47,0714	0,3682	0,08				47,2222	0,3512	0,06
55,6821	0,3783	0,12	55,6567	0,2947	0,14	55,8464	0,5778	0,10
55,8659	0,2879	0,10	55,8454	0,2901	0,10	56,0285	0,3703	0,08
58,3896	0,0839	0,12	58,5565	0,0682	0,40	58,5807	0,1453	0,08
58,6122	0,0642	0,06				58,7379	0,0835	0,06
68,5908	0,0591	0,14	68,5861	0,0483	0,32	68,7688	0,0990	0,08
						68,9872	0,0609	0,08
75,7444	0,1295	0,14	75,6907	0,0919	0,08	75,9821	0,2552	0,10
76,0447	0,0916	0,14	76,0781	0,0760	0,28	76,1977	0,1546	0,10
78,0576	0,0920	0,12	78,0993	0,0770	0,24	78,3054	0,1955	0,10
78,3425	0,0694	0,12				78,5645	0,1260	0,10
87,2724	0,1025	0,14	87,2530	0,0732	0,12	87,5404	0,1993	0,10
87,5469	0,0749	0,08	87,5627	0,0638	0,20	87,8013	0,1228	0,10
94,0764	0,0890	0,10	93,9186	0,0508	0,08	94,3821	0,2106	0,14
94,4197	0,0641	0,16	94,1313	0,0708	0,16	94,7015	0,1220	0,10
			94,3837	0,0636	0,12			
105,6536	0,0301	0,08	105,5461	0,0189	0,16	106,0259	0,0713	0,14
106,0247	0,0233	0,20	105,8476	0,0249	0,10	106,3635	0,0423	0,18
112,8504	0,0921	0,08	112,8310	0,0615	0,28	113,2716	0,2430	0,12
113,3202	0,0653	0,20	113,1654	0,0644	0,24	113,7219	0,1448	0,12
115,3444	0,0470	0,28	115,3966	0,0346	0,64	115,7721	0,1288	0,14
115,8168	0,0361	0,20				116,2434	0,0794	0,12
126,0222	0,0472	0,32	125,9751	0,0310	0,64	126,4592	0,1322	0,18
126,6635	0,0271	0,28				127,0418	0,0788	0,16
134,8570	0,0352	0,24	134,9479	0,0277	0,32	135,5810	0,1149	0,20
135,6258	0,0287	0,32				136,2691	0,0677	0,16
138,2529	0,0360	0,28	137,9752	0,0222	0,64	138,9275	0,0987	0,18
139,1110	0,0231	0,40				139,6850	0,0623	0,12

Tabela 5.5 – Posições, intensidades e larguras de linha dos picos das amostras com 10% inicial de Eu_2O_3 .

900°C			1300°C/1h			1750°C/1h		
Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM	Posição	Intens.	FWHM
(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)	(°)	relativa	(°)
20,0135	0,0045	0,16						
28,2503	1,0000	0,18	28,2682	1,0000	0,20	28,3183	1,0000	0,16
32,7296	0,3818	0,18	32,7359	0,3676	0,16	32,8135	0,3730	0,12
						32,9256	0,1979	0,04
35,0102	0,0039	0,20						
38,8899	0,0033	0,28						
42,4417	0,0060	0,12						
46,9570	0,4649	0,12	47,0124	0,4116	0,14	47,1141	0,4572	0,08
47,0762	0,4201	0,08	47,1276	0,3568	0,08	47,2412	0,2753	0,06
51,8180	0,0038	0,12						
55,7082	0,4360	0,14	55,6888	0,3169	0,10	55,8849	0,4186	0,10
55,8748	0,3181	0,08	55,8056	0,3569	0,10	56,0602	0,2562	0,06
57,5534	0,0076	0,16	58,4121	0,0690	0,44	58,6177	0,0945	0,08
58,3758	0,0870	0,18				58,7717	0,0605	0,06
68,5970	0,0707	0,08	68,6493	0,0552	0,28	68,8242	0,0683	0,10
68,8154	0,0427	0,08				69,0438	0,0408	0,10
75,7546	0,1537	0,10	75,7429	0,1029	0,20	76,0559	0,1471	0,10
76,0616	0,1003	0,14	75,9925	0,1079	0,14	76,2622	0,0901	0,10
78,1109	0,1159	0,06	78,1420	0,0870	0,10	78,3866	0,1080	0,12
78,3662	0,0761	0,08	78,2854	0,0846	0,16	78,6329	0,0696	0,08
87,2733	0,1221	0,10	87,3286	0,0805	0,32	87,6319	0,1088	0,10
87,5747	0,0884	0,06	87,5798	0,0743	0,20	87,9014	0,0683	0,14
94,0879	0,1107	0,10	94,0514	0,0646	0,24	94,5059	0,1031	0,16
94,4370	0,0764	0,24	94,2449	0,0791	0,20	94,7897	0,0654	0,12
105,6442	0,0382	0,16	105,8366	0,0238	0,56	106,1444	0,0349	0,12
106,0560	0,0283	0,12				106,5267	0,0229	0,12
112,8119	0,1098	0,10	112,7877	0,0618	0,20	113,4648	0,1073	0,18
113,2930	0,0838	0,10	113,1989	0,0767	0,28	113,9190	0,0612	0,20
			113,5569	0,0637	0,08			
115,3512	0,0778	0,08	115,4467	0,0474	0,40	116,0032	0,0554	0,20
115,8623	0,0469	0,16	115,7804	0,0429	0,32	116,4256	0,0362	0,16
125,9080	0,0662	0,28	126,0074	0,0379	0,16	126,6988	0,0579	0,16
126,5766	0,0416	0,24	126,5536	0,0337	0,32	127,2511	0,0347	0,16
134,9337	0,0536	0,32				135,8681	0,0462	0,18
135,6595	0,0383	0,32				136,5409	0,0291	0,10
138,1799	0,0467	0,24				136,6284	0,0263	0,06

5.1.2 – Análise Deconvolutiva dos Picos de Reflexão

Objetivando aferir a presença de picos pertencentes à európio ou, eventualmente, de óxidos mistos formados por reação de estado sólido, que podem estar superpostos aos picos da urânia e, por isto, não facilmente identificáveis, foram feitos ajustes individuais de três picos das amostras com 10% de Eu_2O_3 .

Para representar analiticamente cada plano de reflexão, foram usadas por simplicidade duas funções Lorentzianas*, uma para cada comprimento de onda do cobre ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$). Além disso, considerou-se três vínculos entre estas duas funções [37]:

1. A área sob o pico de $K_{\alpha 1}$ é igual a duas vezes a área sob o pico de $K_{\alpha 2}$;
2. As larguras de linhas são iguais para ambos os picos;
3. As centróides dos picos obedecem à equação de Bragg, dada por:

$$\frac{\text{sen}(\theta_{K_{\alpha 1}})}{\text{sen}(\theta_{K_{\alpha 2}})} = \frac{K_{\alpha 1}}{K_{\alpha 2}}$$

A expressão analítica efetivamente empregada nos ajustes de cada pico é dada por:

$$y(x) = y_0 + \frac{I}{(x - x_0)^2 + \Gamma^2}$$

onde y_0 e I são constantes que estão relacionadas ao *background* e à intensidade, respectivamente, x_0 é a posição (em 2θ) da centróide e Γ é a largura de linha do pico.

Os resultados dos ajustes são mostrados nas figuras, 5.5, 5.6 e 5.7. As linhas f1 estão associadas com a urânia “pura”, f2 com a európio e f3 com uma possível solução sólida de európio na urânia.

* Embora outras funções possam ser usadas, como a gaussiana ou mesmo a pseudo-voigt.

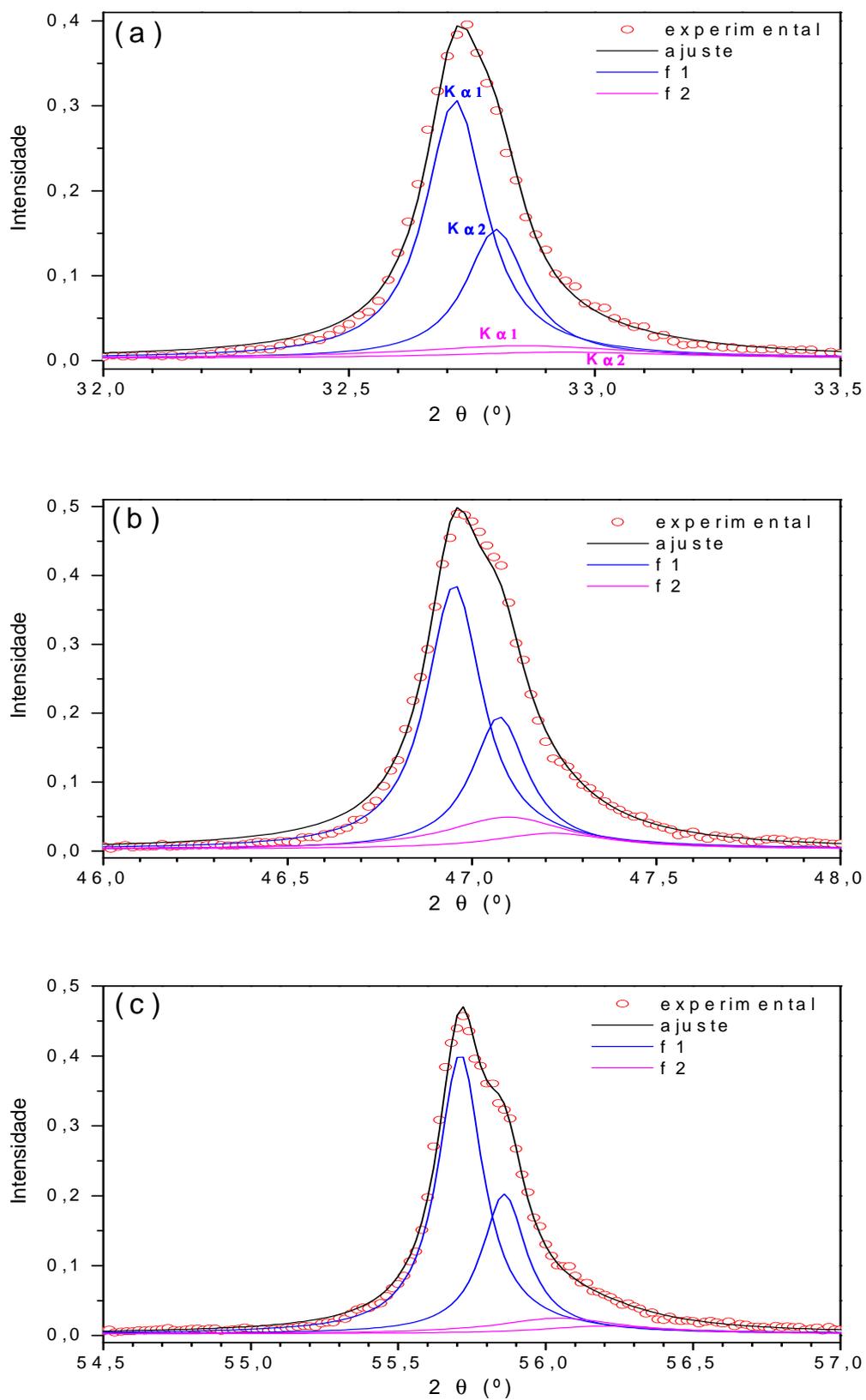


Figura 5.5 – Análise de picos na região angular referente ao plano $\langle 200 \rangle$ (a), $\langle 220 \rangle$ (b) e $\langle 311 \rangle$ (c) da urânio, a partir do difratograma da amostra 10%-900°C.

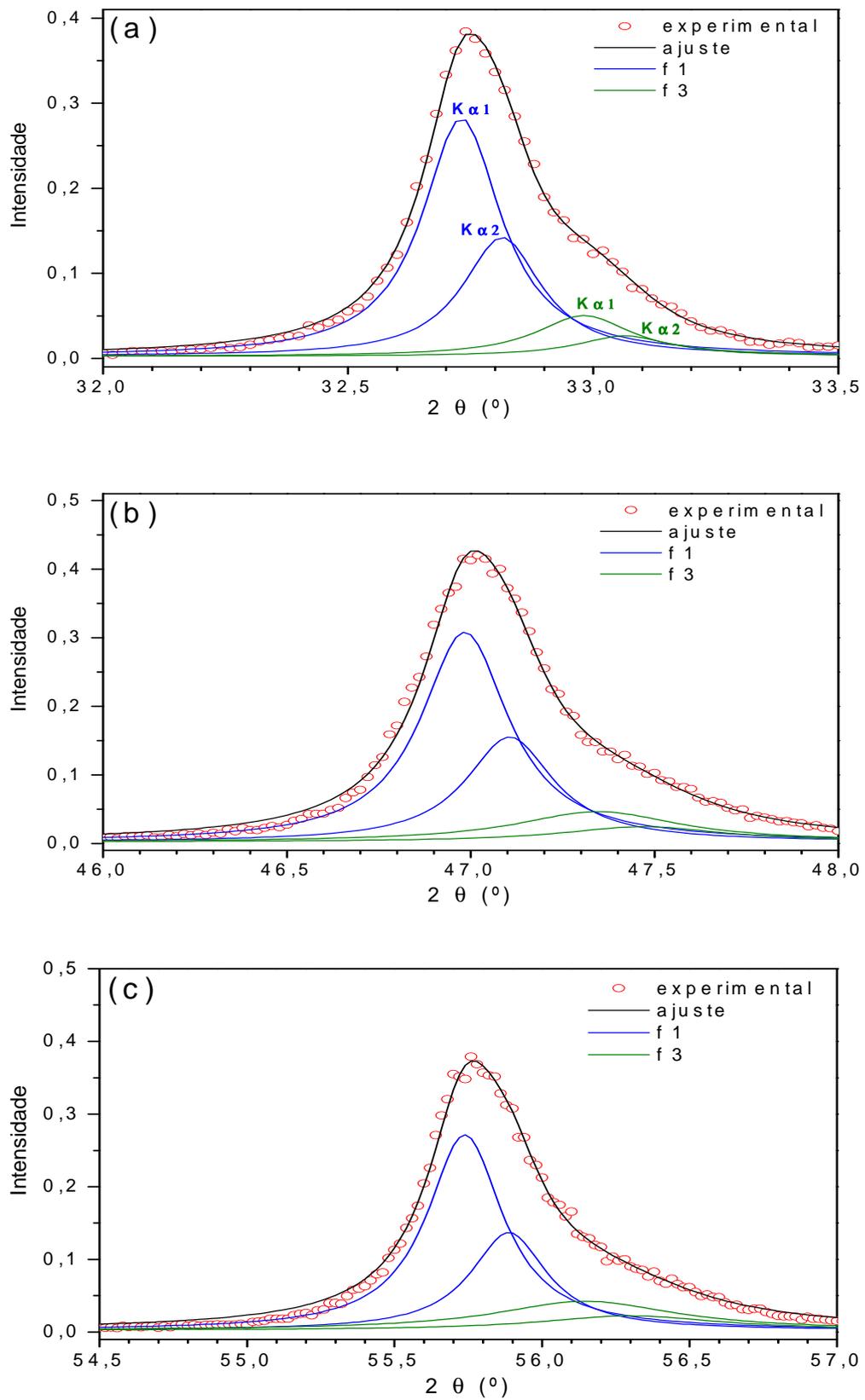


Figura 5.6 – Análise de picos na região angular referente ao plano $\langle 200 \rangle$ (a), $\langle 220 \rangle$ (b) e $\langle 311 \rangle$ (c) da urânio, a partir do difratograma da amostra 10%-1300°C/1h.

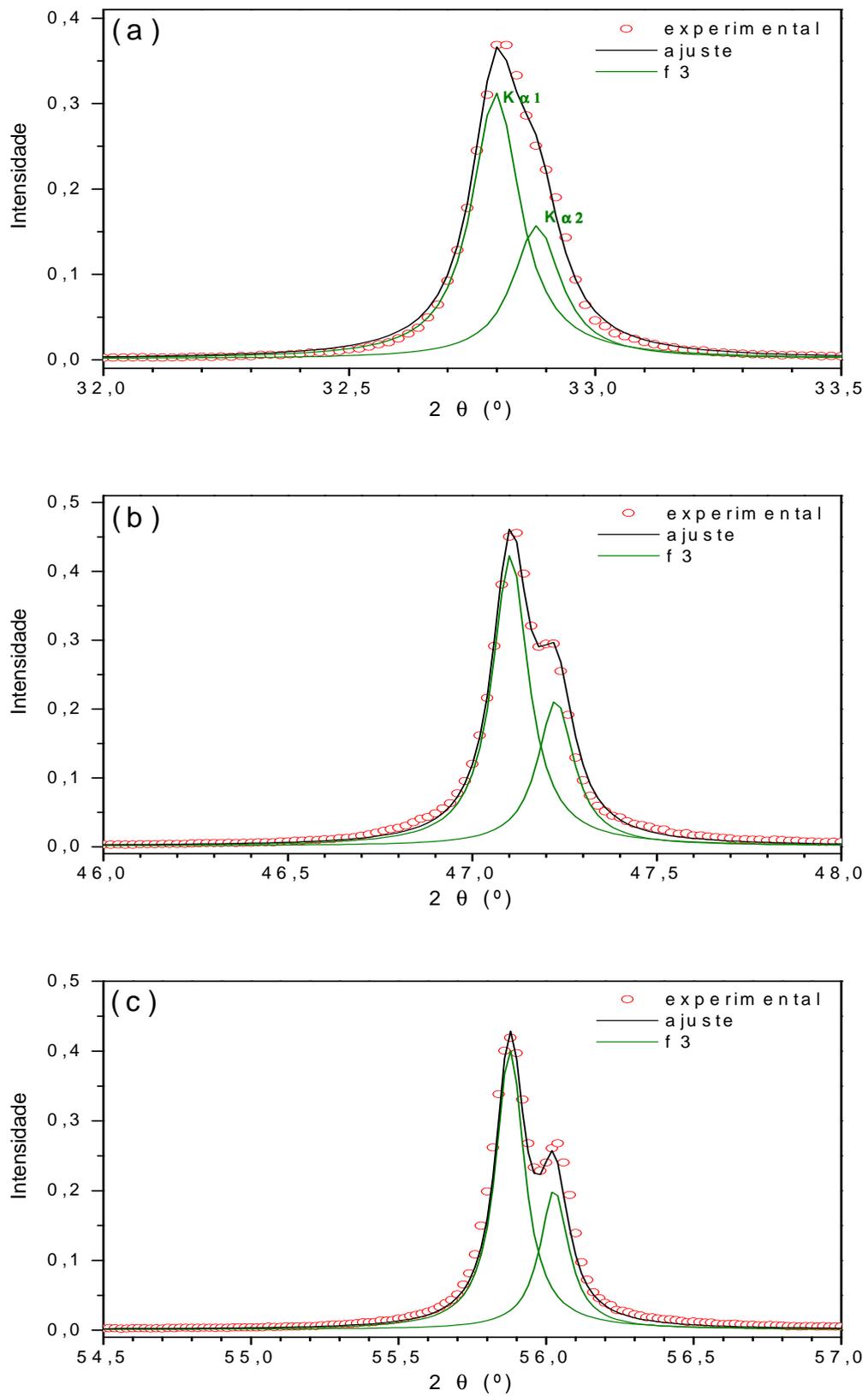


Figura 5.7 – Análise de picos na região angular referente ao plano $\langle 200 \rangle$ (a), $\langle 220 \rangle$ (b) e $\langle 311 \rangle$ (c) da urânio, a partir do difratograma da amostra 10%-1750°C/1h.

Pelas figuras anteriores verifica-se que, para as amostras tratadas a 900°C e 1300°C/1h, os ajustes nas análises de picos requereram a presença de dois pares de lorentzianas, cada um respectivo às duas radiações do cobre.

Já para a amostra tratada a 1750°C/1h, cada pico aparente pôde ser ajustado com um único par de linhas.

Os parâmetros mais significativos obtidos no ajuste estão apresentados na tabela 5.6, junto com os parâmetros de rede, médios calculados para os três planos de cada uma das três amostras analisadas.

Foi obtido de acordo com B. D. Cullity [36], o parâmetro de rede, a , utilizando a equação:

$$a = \sqrt{\frac{\lambda^2 (h^2 + k^2 + l^2)}{4 \text{sen}^2(\theta_{K\alpha})}}$$

onde, λ é o comprimento de onda da radiação empregada e h , k e l são os índices de Miller de determinado plano.

Tabela 5.6 – Parâmetros obtidos para as amostras 10%-900°C, 1300°C/1h e 1750°C/1h, referentes à radiação $K_{\alpha 1}$.

Tratamento térmico →		900°C		1300°C/1h		1750°C/1h
Par de linhas →		f1	f2	f1	f3	f3
Plano	x_0 (°)	32,716	32,855	32,731	32,981	32,798
<200>	Γ (°)	0,0736	0,2826	0,0977	0,1172	0,0592
Plano	x_0 (°)	46,952	47,097	46,984	47,346	47,103
<220>	Γ (°)	0,0913	0,2004	0,1445	0,2704	0,0592
Plano	x_0 (°)	55,710	56,047	55,738	56,148	55,878
<311>	Γ (°)	0,0923	0,2531	0,1562	0,3722	0,0592
a (Å)		5,4689	10,8922	5,4661	5,4273	5,4539

Deve ser reforçado que uma inspeção cuidadosa revelou, como antecipado nas figuras 5.2 (a), 5.3 (a) e 5.4 (a), que existem picos de baixa intensidade referentes à európio, em todas as amostras tratadas até 900°C. Estes picos não são verificados nos difratogramas das amostras tratadas mais severamente. Com base nisto, f1 e f2 na figura 5.5 indicam a existência de uma estrutura cristalográfica relativo à urânia (f1) e a outra à európio (f2).

Em relação às amostras tratadas até 1300°C/1h, a presença de f1 e f3 constitui uma evidência da presença de duas estruturas tipo fluorita, mas com dois parâmetros de rede diferentes. As posições dos pares de picos ($K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$) à esquerda em cada figura são coincidentes com as posições esperadas para a fase urânia “pura” (ver tabela 5.6), enquanto que as posições dos pares à direita são referentes à mesma estrutura, mas com um menor parâmetro de rede. Isto indica a presença de uma solução sólida do tipo $(U_{1-y}Eu_y)O_2$.

Com os dados constantes na tabela 5.6, observa-se que, de um modo geral, há um deslocamento na posição dos picos de f1 (f3), no sentido de aumentar (diminuir) o valor de x_0 ao longo do tratamento térmico. Verifica-se, também, que as larguras de linha de f1 e f3 são maiores na amostra tratada a 1300°C/1h.

De acordo com estes resultados, deduz-se que: (i) a 900°C, a fase urânia co-existe com a európio, (ii) a 1300°C/1h, duas estruturas, uma de urânia “pura” e outra isomorfa a esta (solução sólida), constituem a amostra e (iii) a 1750°C/1h, resulta apenas uma solução sólida.

É com base nestas evidências que foram feitos os refinamentos apresentados a seguir.

5.1.3 – Refinamento

As figuras 5.8, 5.9 e 5.10, apresentam os difratogramas refinados das amostras de UO_2 - Eu_2O_3 sinterizadas.

Na tabela 5.7, estão os valores dos parâmetros de rede e das frações das fases ou solução sólidas existentes.

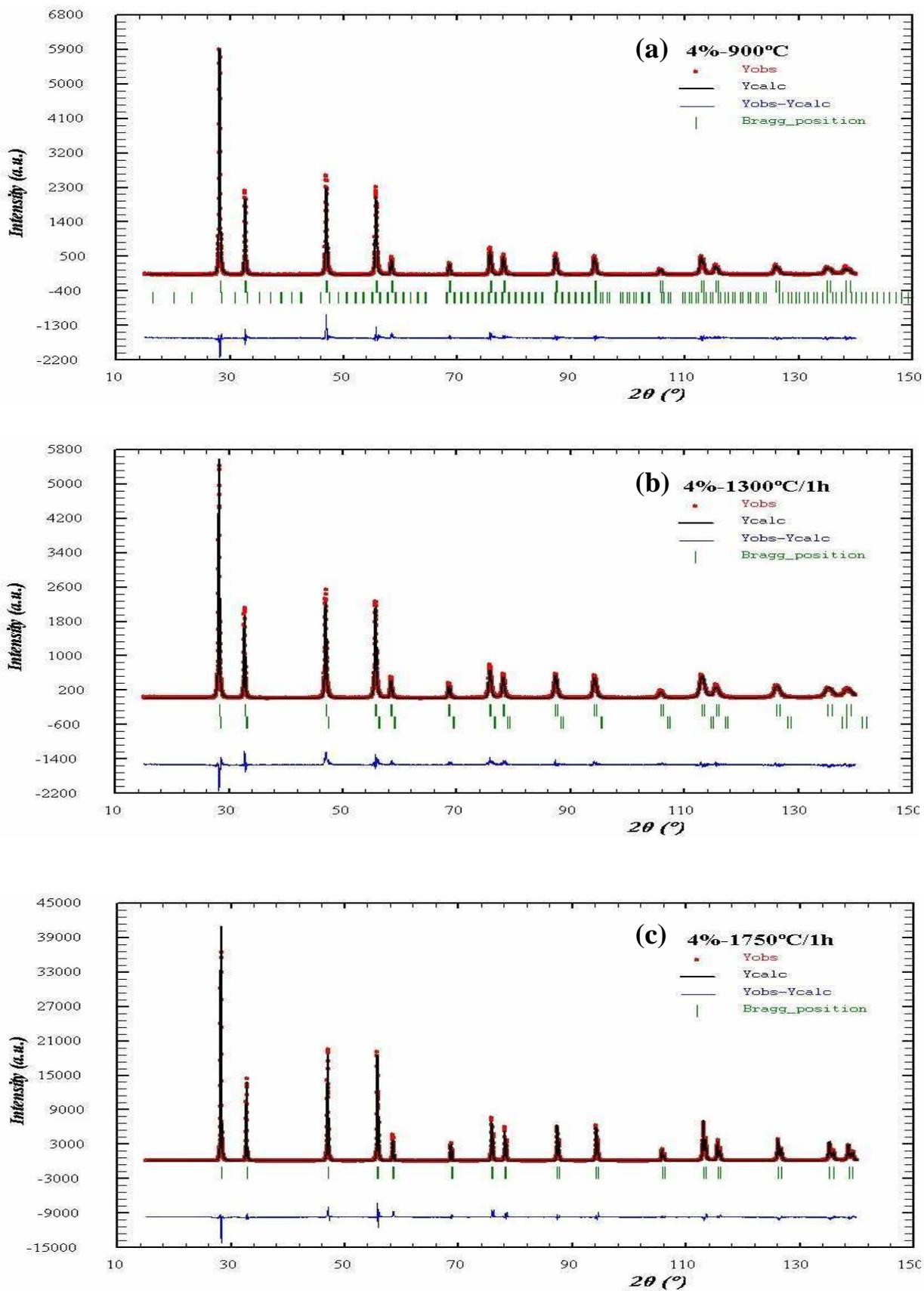


Figura 5.8 – Refinamentos dos difratogramas das amostras com 4% de Eu_2O_3 .

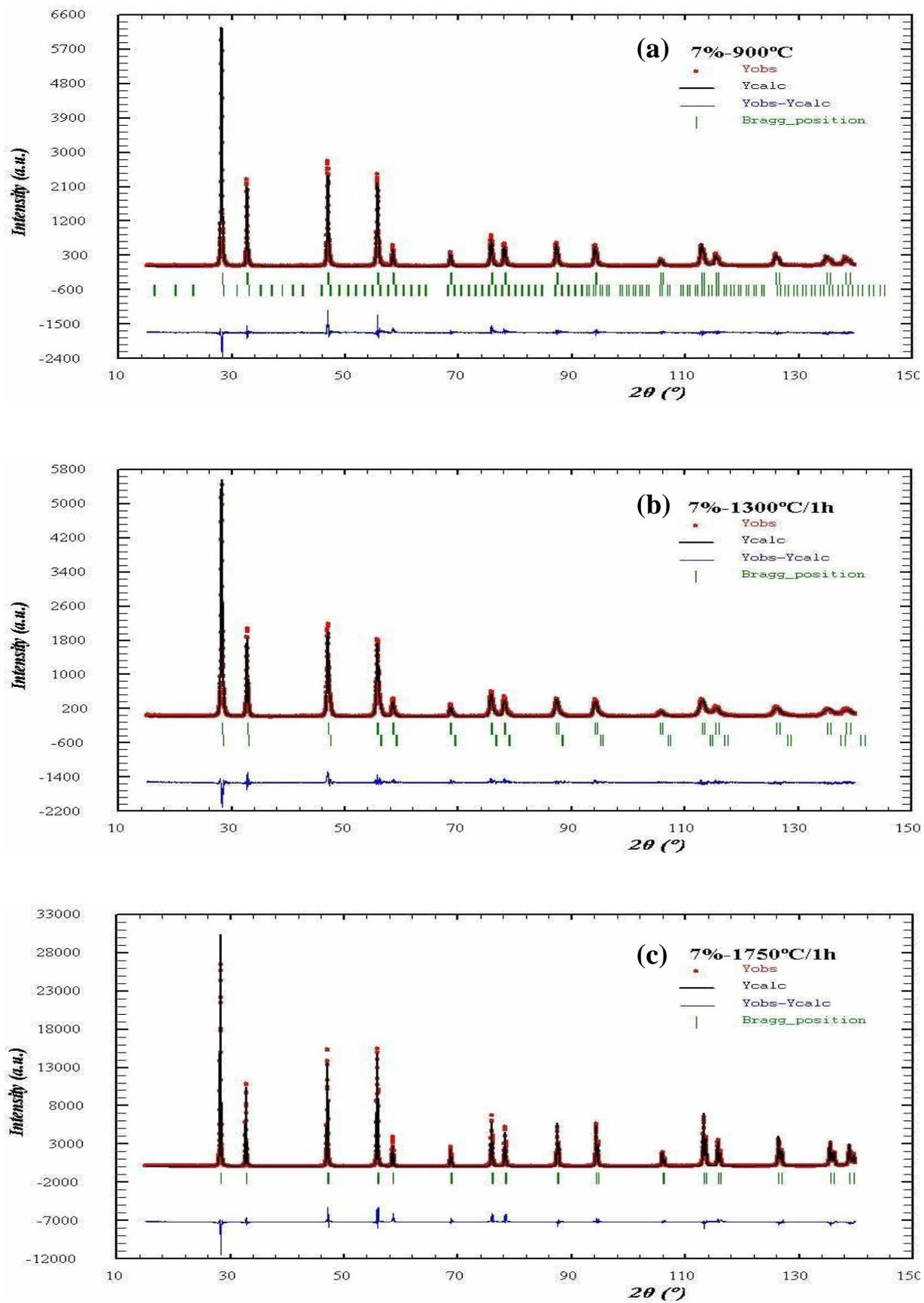


Figura 5.9 – Refinamentos dos difratogramas das amostras com 7% de Eu_2O_3 .

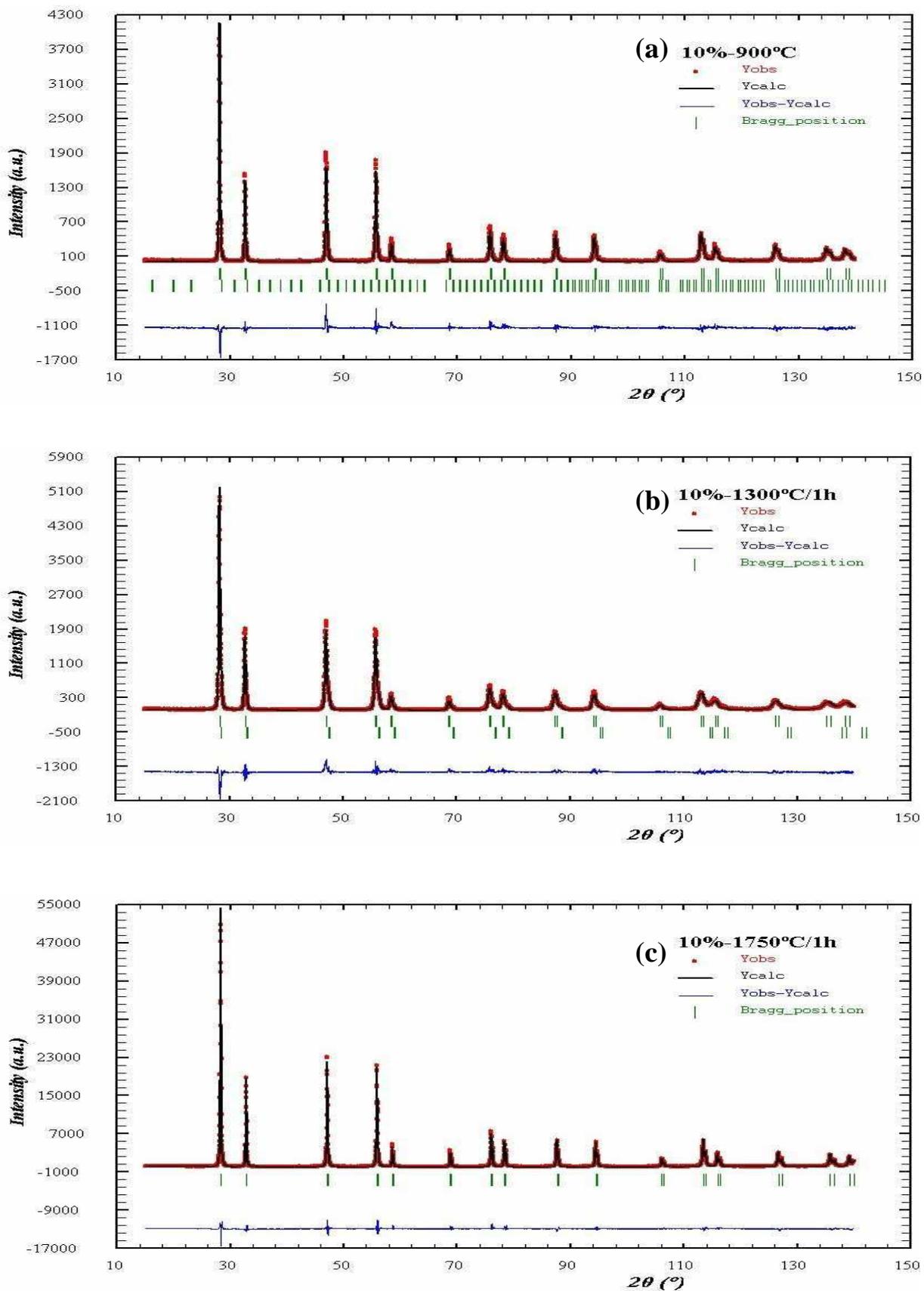


Figura 5.10 – Refinamentos dos difratogramas das amostras com 10% de Eu_2O_3 .

Tabela 5.7 – Parâmetros de rede (a) e frações das fases, como obtido do refinamento.

Tratamento térmico	900 °C		1300 °C/1h		1750 °C/1h	
Amostra (% Eu ₂ O ₃)	UO ₂	Eu ₂ O ₃	UO ₂	(U _{1-y} Eu _y)O ₂	(U _{1-x} Eu _x)O ₂	
a (Å ±5.10 ⁻⁵)	4%	5,46807	10,83801	5,46308	5,41596	5,46222
	7%	5,46827	10,85733	5,46409	5,41908	5,45680
	10%	5,46881	10,86143	5,46315	5,41267	5,45066
Fração da fase (%)	4%	96,4	3,6	96,8	3,2	100
	7%	91,5	8,5	78,9	21,1	100
	10%	90,3	9,7	74,9	25,1	100

Os dados apresentados na tabela 5.7 revelam, também, que o valor do maior parâmetro de rede é consistente com o valor atribuído à európio (ver capítulo 2.3).

As variações verificadas nos parâmetros de rede das amostras tratadas a 900°C e a 1300°C/1h podem ser atribuídas ao processo de difusão do európio na rede da urânia. Para as amostras tratadas a 1750 °C/1h, em particular, os resultados confirmam que, quanto maior a presença do európio na rede da urânia, menor é o parâmetro de rede da solução sólida (ver figura 5.11).

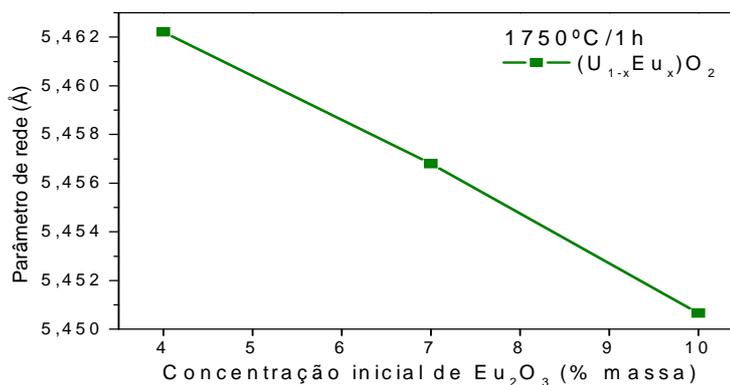


Figura 5.11 – Parâmetro de rede da solução sólida (f3) em função da concentração inicial de Eu₂O₃.

É interessante notar que este resultado coincidiu com o obtido por L. N. Grossman [03].

A figura 5.12 permite uma visualização da evolução das fases ou soluções sólidas com o transcurso do tratamento térmico.

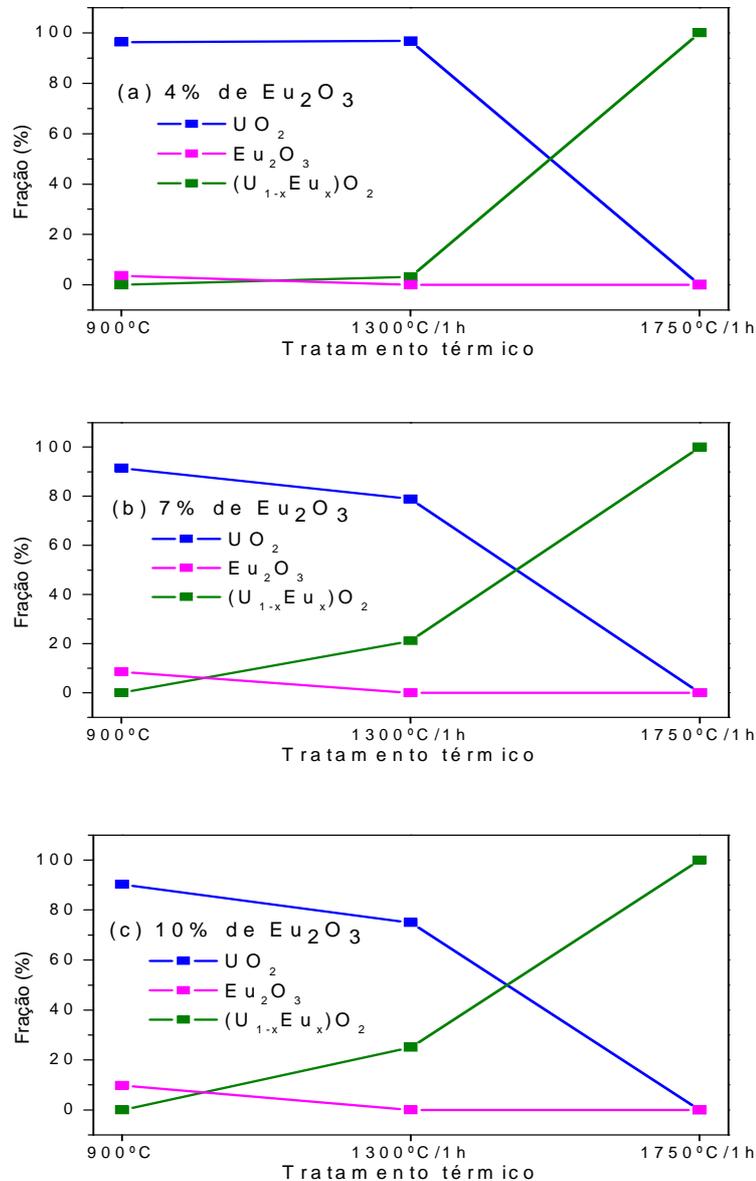


Figura 5.12 – Evolução das fases com o transcurso do tratamento térmico das amostras de UO_2 - Eu_2O_3 .

Em todos os casos, verifica-se a formação de uma solução sólida $(\text{U}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{O}_2$, que ocorre e aumenta as expensas da euróbia e da urânica.

Após o patamar de 1h e 1300°C, já não existe mais euróbia, mas ainda sobra urânica.

Para o ponto mais extremo do tratamento térmico, só resta solução sólida. Mesmo a urânica na forma “pura” foi totalmente exaurida.

5.2 – Espectroscopia Mössbauer

Conforme antecipado no capítulo 3.6.5, a literatura reporta, três procedimentos usualmente utilizados para ajustar os espectros Mössbauer do európio. Um desses procedimentos, talvez o menos comum, considera intrinsecamente a existência de desdobramento quadrupolar no Hamiltoniano de interação e todos os parâmetros hiperfinos pertinentes são livres para variar. Um outro método de ajuste, sub-caso do anterior, é realizado com a largura natural de linha fixa em 1,33 mm/s. Por fim, alguns ajustes são feitos atribuindo-se um simples singleto a todo e qualquer sítio de európio, tenha ou não este sítio simetria cúbica.

Em nossas amostras, os ajustes dos espectros Mössbauer foram feitos, num primeiro momento, considerando todos os parâmetros hiperfinos “livres”. Este procedimento efetivamente justifica-se devido ao fato que, na prática, a largura de linha experimental é ajustada e, geralmente, resulta maior do que a largura de linha natural.

No entanto, com a finalidade de comparar resultados, foram realizados ajustes dentro das três metodologias acima apresentadas.

Os espectros Mössbauer da európio utilizada neste trabalho e para as amostras UO_2 - Eu_2O_3 sinterizadas, estão apresentados nas figuras 5.13, 5.14, 5.15 e 5.16. Os espectros apresentam os pontos experimentais e as curvas teóricas ajustadas.

Os deslocamentos isoméricos dos espectros medidos são dados em relação à fonte de $^{151}\text{Sm}/\text{SmF}_3$.

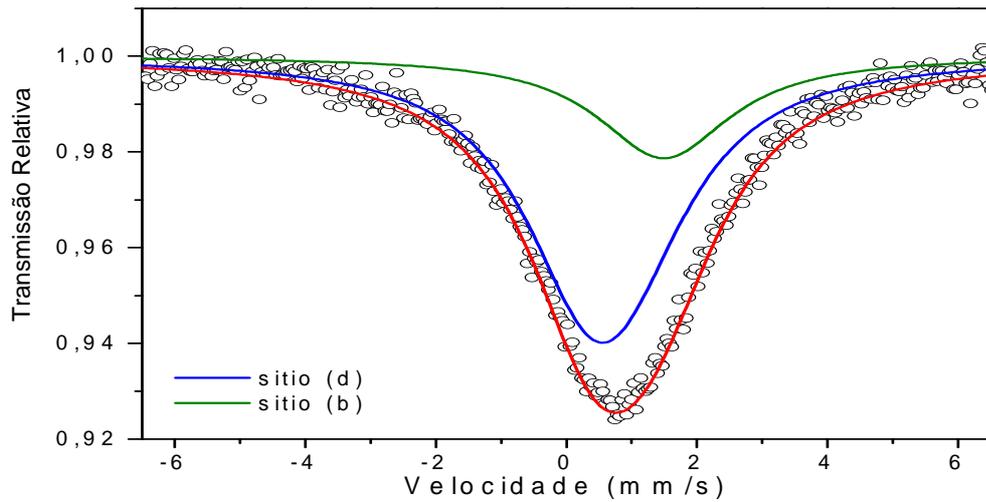


Figura 5.13 – Espectro Mössbauer do Eu_2O_3 utilizado como precursor.

Para a európio, as áreas relativas dos sub-espectros foram fixadas de acordo com as populações dos dois sítios, i.e., (1:3).

Os parâmetros hiperfinos obtidos estão listados na tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Parâmetros hiperfinos obtidos do espectro Mössbauer para o Eu_2O_3 .

	δ (mm/s)	eQV_{zz} (mm/s)	η	Γ (mm/s)	Área (%)
Sítio (d)	0,58	-1,59	0,57	2,49	75,0*
Sítio (b)	1,49	0,01	0*	2,49	25,0*

*parâmetro fixado no ajuste.

Para as amostras tratadas a 900°C , independentemente da fração inicial de európio, foram considerados para os ajustes, dois sítios (i.e., duas linhas subespectrais aparentes). Para o restante das amostras, o ajuste foi feito supondo apenas com uma linha subespectral (i.e., um só sítio).

Os parâmetros hiperfinos correspondentes aos ajustes obtidos conforme a metodologia 1, estão dispostos na tabela 5.9.

A presença de dois sítios nas amostras tratadas a 900°C, ambos com parâmetros compatíveis com os do sítios da euróbia (tabela 5.9) revela, em consistência com a difração de raios-X, que não houve interdifusão da euróbia na matriz de urânia. Percebe-se grande proximidade entre os valores de δ , eQV_{zz} e Γ para sítios equivalentes a euróbia precursora e nas amostras de UO_2 - Eu_2O_3 .

Apenas o parâmetro η , do sítio (d) que é 50% maior nos compostos sinterizados destoa de coincidência geral. No entanto η para o sítio b é, sempre, ~ 0 .

Já a existência de um único padrão para o ajuste das amostras tratadas até 1300°C ou 1750°C atende o requisito de uma só fase ou solução sólida, que pode ser considerada em primeira aproximação, contendo um só sítio para o európio. Assim, o sítio (a), especificado na tabela, designa o európio em matriz de urânia, podendo este sítio apresentar diferenças quanto às propriedades de simetria nas diferentes amostras onde ocorre.

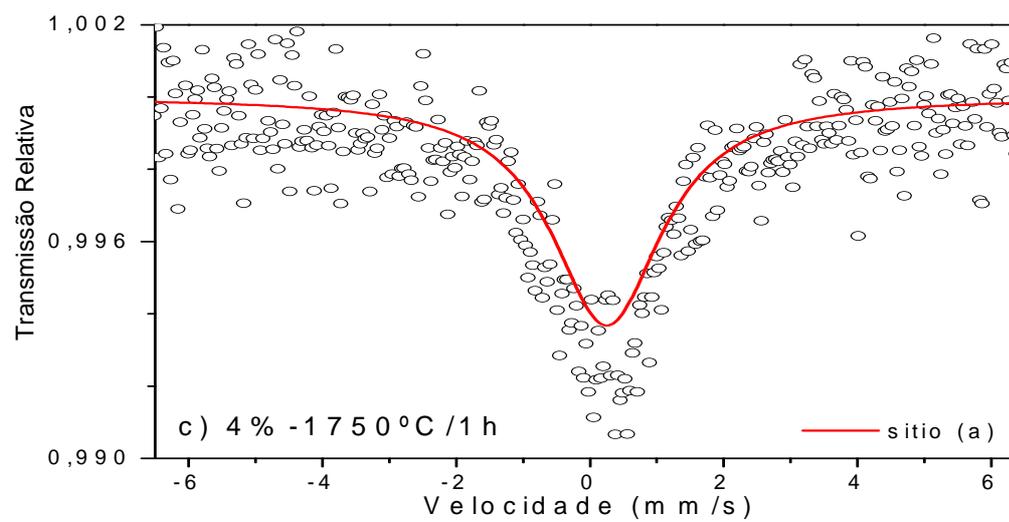
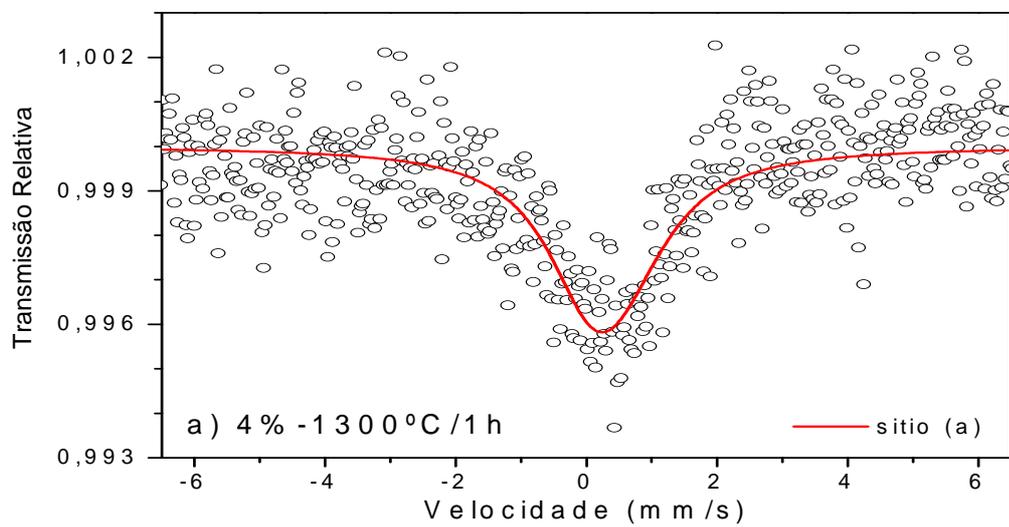
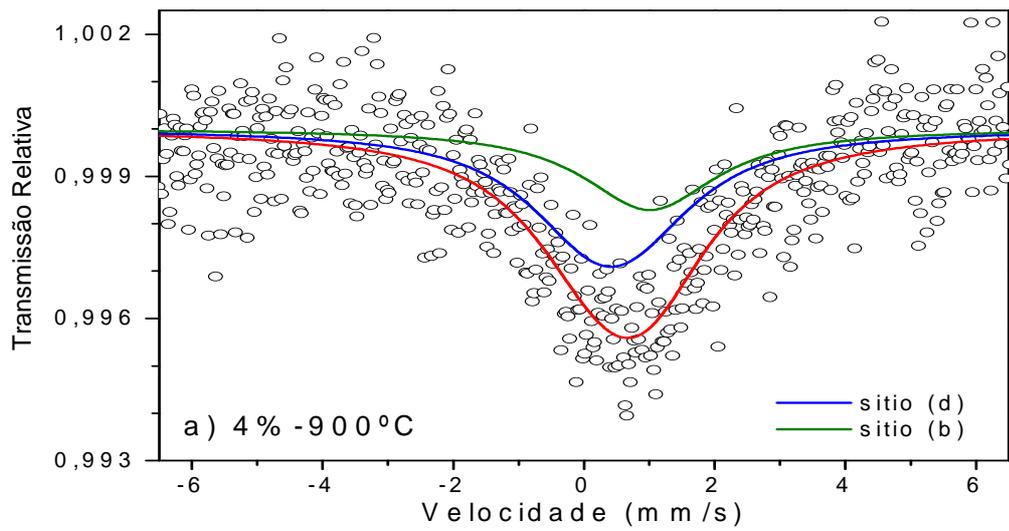


Figura 5.14 – Espectros Mössbauer das amostras com 4% de Eu_2O_3 .

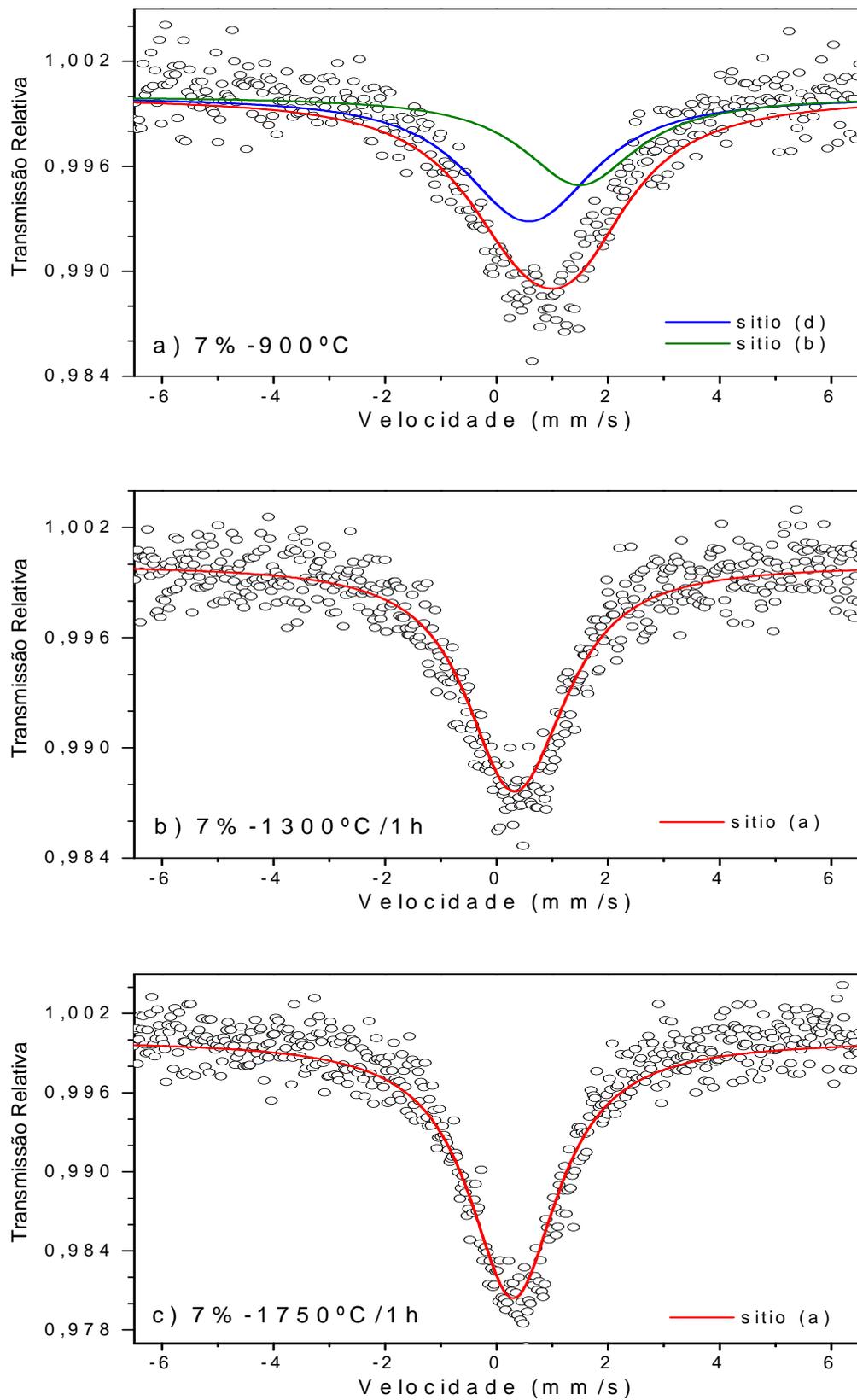


Figura 5.15 – Espectros Mössbauer das amostras com 7% de Eu_2O_3 .

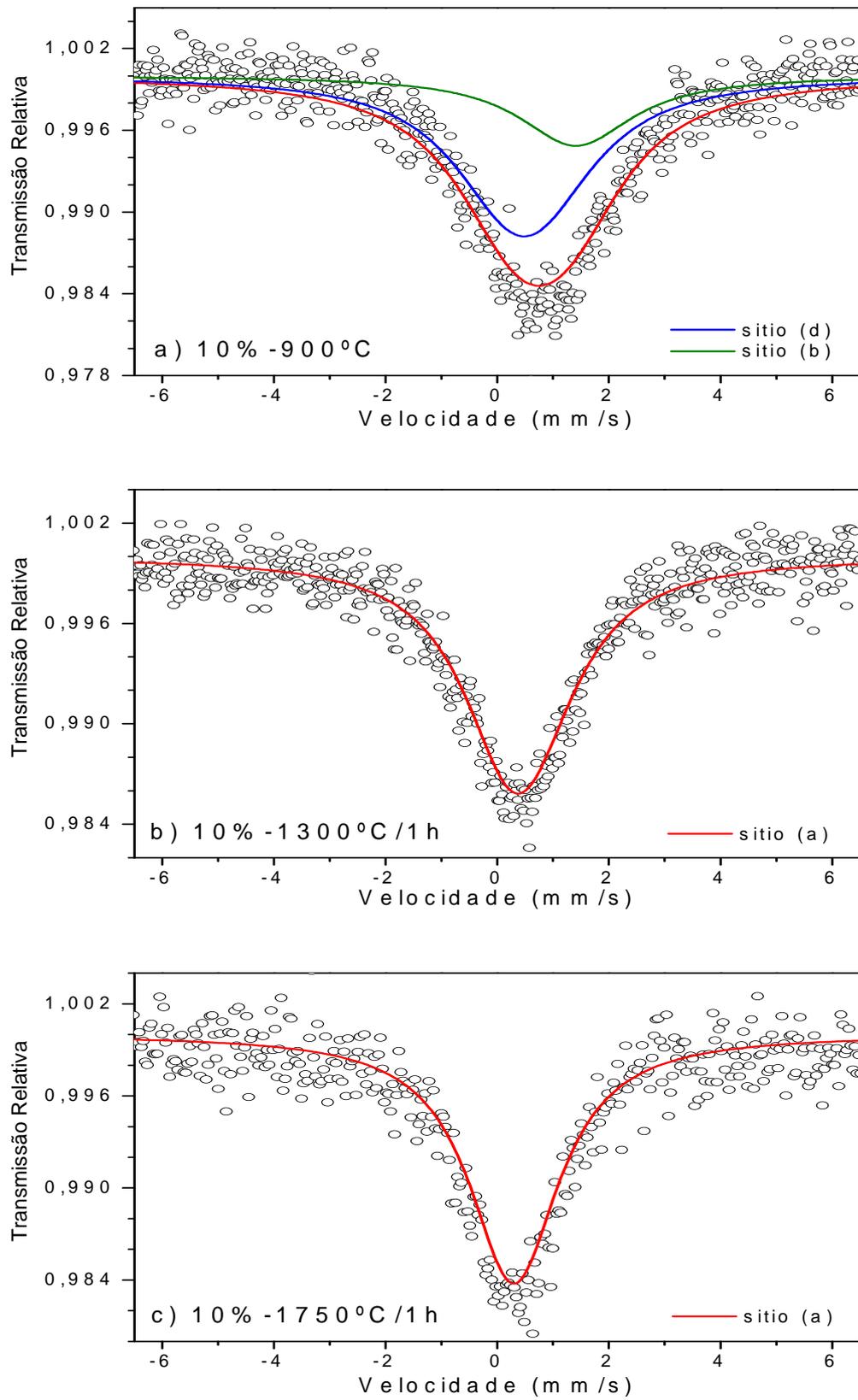


Figura 5.16 – Espectros Mössbauer das amostras com 10% de Eu_2O_3 .

Tabela 5.9 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes espectrais.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	eQV_{zz} (mm/s)	η	Γ (mm/s)	Área (%)	
4%	900°C	Sítio (d)	0,42	-1,60*	0,90*	2,49*	64,7
		Sítio (b)	1,01	0*	0*	2,49*	35,3
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,28	-1,34*	0*	1,73	100
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,25	-0,17	0,03	2,01	100
7%	900°C	Sítio (d)	0,58	-1,62	0,89	2,49	60,3
		Sítio (b)	1,49	-0,02	0*	2,49	39,7
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,36	-1,34	0	1,92	100
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,30	0,01	0	1,95	100
10%	900°C	Sítio (d)	0,49	-1,60	0,90	2,51	71,4
		Sítio (b)	1,41	0,01	0,01	2,48	28,6
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,39	-1,03	0	2,17	100
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,30	0,01	0	1,96	100

*parâmetro fixado no ajuste.

As amostras tratadas a 1300°C/1h apresentam valores significativamente menores para o desdobramento quadrupolar, quando comparado com o sítio (d) da európio o que ocorre, igualmente para o δ .

Para as amostras tratadas a 1750°C verifica-se, pelo desdobramento quadrupolar e parâmetro de assimetria, que o európio ocupa um sítio bem simétrico, que a julgar pelos difratogramas de raios-X, são cúbico.

Ressalte-se que algumas amostras foram medidas com velocidades máximas maiores do que as apresentadas nos espectros, a fim de verificar a existência de Eu^{+2} . No entanto, todos os valores obtidos para deslocamentos isoméricos indicam que o európio possui, mesmo, apenas valência +3.

Apresentaremos agora alguns resultados selecionados de espectroscopia Mössbauer considerando no Hamiltoniano existência de interação quadrupolar e de assimetria axial, mas com a largura de linha fixa em 1,33 mm/s.

Os espectros Mössbauer da eurófia e das amostras sinterizadas com 7% em massa de Eu_2O_3 estão mostrados nas figuras 5.17 e 5.18, respectivamente.

Os parâmetros hiperfinos obtidos estão listados nas tabelas 5.10 e 5.11.

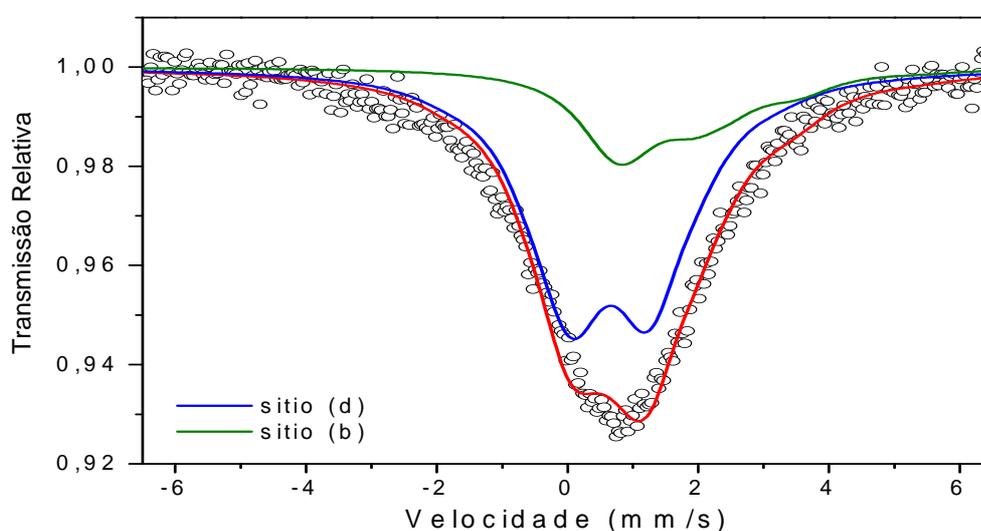


Figura 5.17 – Espectro Mössbauer do Eu_2O_3 .

Tabela 5.10 – Parâmetros hiperfinos obtidos do espectro Mössbauer para o Eu_2O_3 .

	δ (mm/s)	eQV_{zz} (mm/s)	η	Área (%)
Sítio (d)	0,66	-3,72	0,90*	75,0*
Sítio (b)	1,58	-4,92	0*	25,0*

*parâmetro fixado no ajuste.

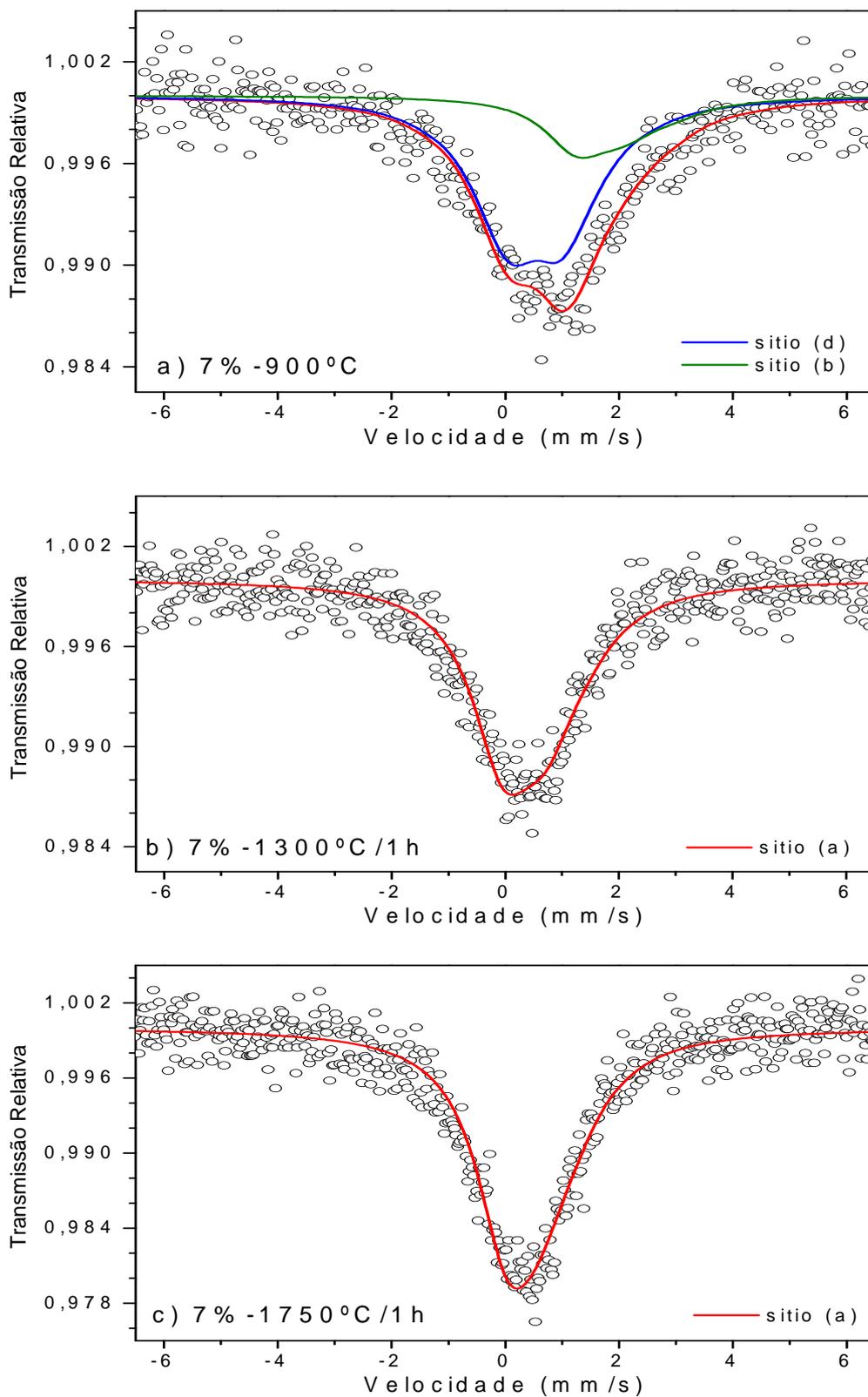


Figura 5.18 – Espectros Mössbauer das amostras com 7% de Eu_2O_3 .

Como era de se esperar, os valores de eQV_{zz} são bem mais altos que os obtidos com a metodologia anterior de ajuste.

Para a euróbia, as áreas dos subspectros foram vinculadas mais uma vez, de acordo com as populações dos sítios. O ajuste mostrou-se de difícil convergência, sendo necessário também fixar os valores de η para cada sítio. Verifica-se que a curva teórica da euróbia não resulta num ajuste satisfatório da medida, conforme mostrado na figura 5.17.

Tabela 5.11 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes espectrais.

Amostras	Sítios	δ (mm/s)	eQV_{zz} (mm/s)	η	
4%	900°C	Sítio (d)	0,36	-2,76	0,90*
		Sítio (b)	1,84	-3,50	0*
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,31	-2,09	0,45*
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,30	-2,31	0*
7%	900°C	Sítio (d)	0,54	-2,83	0,90*
		Sítio (b)	1,76	-3,16	0*
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,40	-2,52	0,45*
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,39	-2,16	0*
10%	900°C	Sítio (d)	0,51	-2,60	0,90*
		Sítio (b)	1,81	-2,54	0*
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,45	-2,70	0,45*
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,36	-2,31	0*

*parâmetro fixado no programa de ajuste.

Devido, igualmente, à dificuldade de ajustar-se os espectros Mössbauer com a largura de linha fixada em 1,33 mm/s, foi vinculada a razão entre as áreas das amostras tratadas a 900°C (3:1), e de novo, os valores para os parâmetros de assimetria do sítio “d” (este assimétrico de acordo com o cálculo pelo modelo de cargas puntuais).

Nota-se, também, que não há uma variação significativa para o deslocamento isomérico, quando comparado com o outro procedimento de ajuste. No entanto, os valores para o eQV_{zz} aumenta consideravelmente principalmente para os sítios “b” e “a”.

Para as amostras tratadas a 1300°C/1h, foi considerado um valor médio (efetivo) para o parâmetro de assimetria.

Os ajustes dos espectros Mössbauer da európio e das amostras sinterizadas com 7% em massa de Eu_2O_3 , utilizando singletos como componentes subspectrais, estão apresentados nas figuras 5.19 e 5.20 respectivamente.

Os parâmetros hiperfinos obtidos estão listados na tabela 5.12 e 5.13.

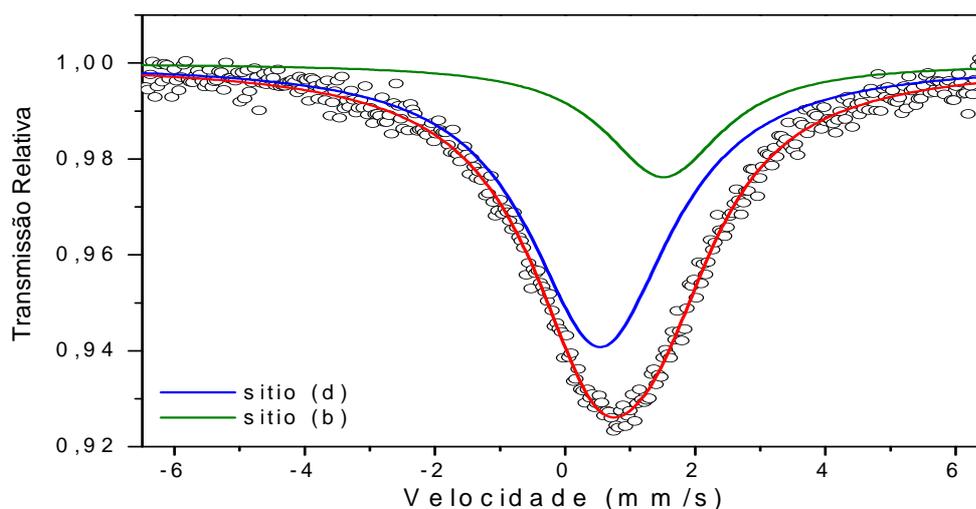


Figura 5.19 – Espectro Mössbauer do Eu_2O_3 .

Tabela 5.12 – Parâmetros hiperfinos do Eu_2O_3 .

	δ	Γ	Área
	(mm/s)	(mm/s)	(%)
Sítio d	0,54	2,67	75,0*
Sítio b	1,51	2,21	25,0*

*parâmetro fixado no ajuste.

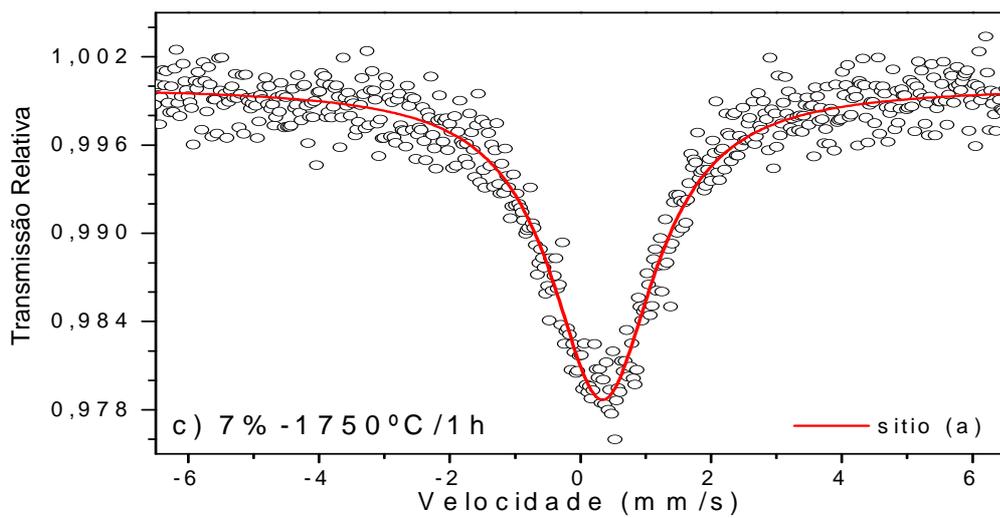
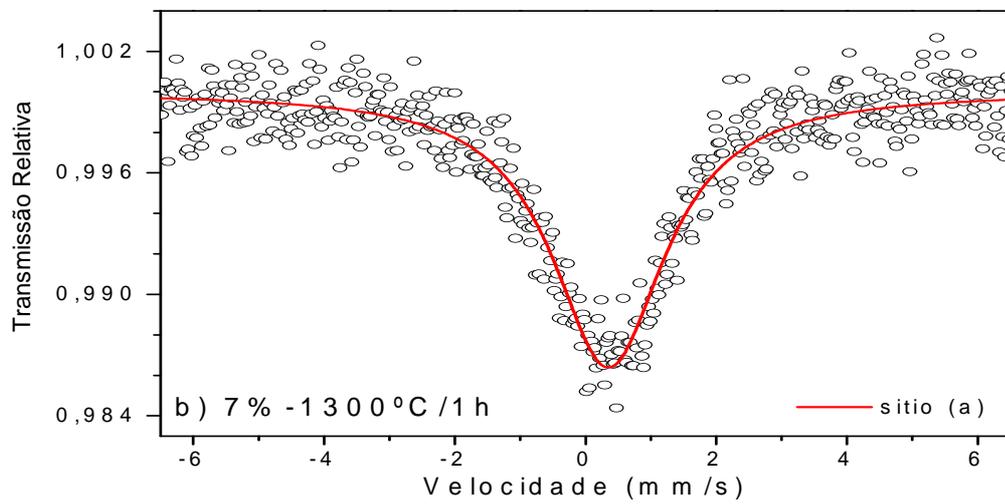
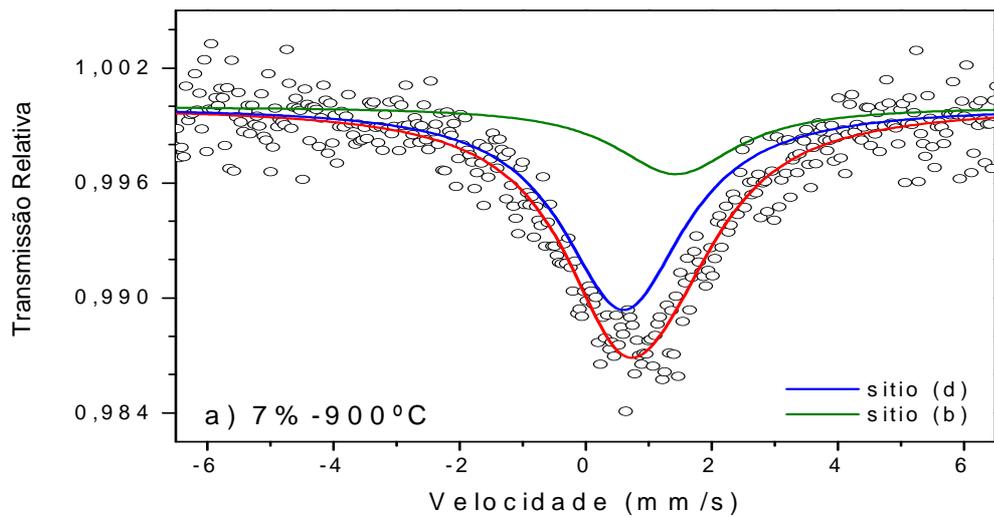


Figura 5.20 – Espectros Mössbauer das amostras com 7% de Eu_2O_3 .

Tabela 5.13 – Parâmetros hiperfinos obtidos dos ajustes espectrais.

Amostras		Sítios	δ (mm/s)	Γ (mm/s)
4%	900°C	Sítio (d)	0,41	2,51
		Sítio (b)	1,33	2,31
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,28	1,93
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,25	2,02
7%	900°C	Sítio (d)	0,60	2,37
		Sítio (b)	1,43	2,37
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,35	2,11
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,34	1,95
10%	900°C	Sítio (d)	0,53	2,46
		Sítio (b)	1,46	2,09
	1300°C/1h	Sítio (a)	0,38	2,28
	1750°C/1h	Sítio (a)	0,30	1,96

*parâmetro fixado no programa de ajuste.

Neste caso, não há uma variação considerável para os valores de deslocamento isomérico e largura de linha comparado com os ajustes obtidos segundo a metodologia 1, (tabela 5.9).

Segundo Toshibide Tsuji *et al.* [02], larguras de linhas menores do que 2,30 mm/s em ajustes com singletos indicam que o európio está em um sítio cúbico.

Para as amostras tratadas a 900°C, cujas áreas subspectrais foram fixadas na razão 3:1, os valores obtidos para a largura de linha sugerem segundo Toshibide, que o európio, em geral, não ocupa um sítio cúbico.

E para as amostras tratadas a 1300°C/1h e 1750°C/1h, verifica-se pela largura de linha, que o európio ocupa um sítio de simetria cúbica.

6 – CONCLUSÕES

Para as amostras tratadas até 900°C, a urânia co-existe com a európio, ou seja, a európio permanece não-reagida, independentemente da concentração inicial;

Para as amostras tratadas até o ponto intermediário do tratamento térmico, isto é, até, imediatamente após o patamar de 1h a 1300°C, verifica-se duas estruturas isomorfas, do tipo fluorita, uma correspondendo à urânia “pura” e outra a uma solução sólida $(U_{1-y}Eu_y)O_2$ produzida por uma reação de interdifusão da európio na urânia;

Após a condição mais severa da sinterização, ou seja, após 1h a 1750°C, a európio é completamente dissolvida na urânia, resultando apenas uma solução sólida, com a urânia precursora totalmente exaurida;

O parâmetro de rede das soluções sólidas $(U_{1-x}Eu_x)O_2$ decresce com a concentração inicial de európio;

A espectroscopia Mössbauer indicou que, no extremo do ciclo térmico, o európio ocupa um sítio de simetria cúbica, como substitucional do urânio na rede da urânia;

Os resultados Mössbauer obtidos mostraram, ainda, que ajustes com um Hamiltoniano de interação que inclui o desdobramento quadrupolar produzem resultados mais confiáveis que os obtidos por métodos que restringem a existência da interação quadrupolar ou de variação na largura de linha.

7 – APÊNDICES

A – Densidades das Amostras

Em todas as amostras, foram realizadas medidas de massa e volume, para a obtenção das densidades geométricas nas pastilhas verdes e nas pastilhas sinterizadas.

Para as amostras sinterizadas a 1750 °C/1h, foram feitas medidas de volume hidrostático, obtendo-se assim as densidades hidrostáticas, e também a porcentagem de poros abertos.

Devido às pastilhas sinterizadas a 900 °C e 1300 °C / 1h, não apresentarem resistência mecânica adequada, não foi possível realizar as medidas de volume hidrostático.

Considerou-se a média dos valores obtidos para as densidades e poros abertos de duas pastilhas submetidas sobre as mesmas condições de preparo.

Tabela A.1 – Valores obtidos para as densidades e poros abertos.

Sinterização	Condição da mistura	Densidade geométrica		Densidade hidrostática	Poros Abertos
		Pastilhas verdes (g/cm ³)	Pastilhas sinterizada (g/cm ³)	Pastilhas sinterizada (g/cm ³)	(%)
900°C	4%	5,635	5,565	-----	-----
	7%	5,610	5,520	-----	-----
	10%	5,490	5,825	-----	-----
1300°C / 1h	4%	5,590	7,970	-----	-----
	7%	5,545	7,105	-----	-----
	10%	5,525	6,840	-----	-----
1750°C / 1h	4%	5,610	10,145	9,840	4,725
	7%	5,625	9,550	9,310	10,290
	10%	5,410	8,890	8,790	15,655

Com os dados da tabela A.1 foram construídos os gráficos das figuras A.1 e A.2.

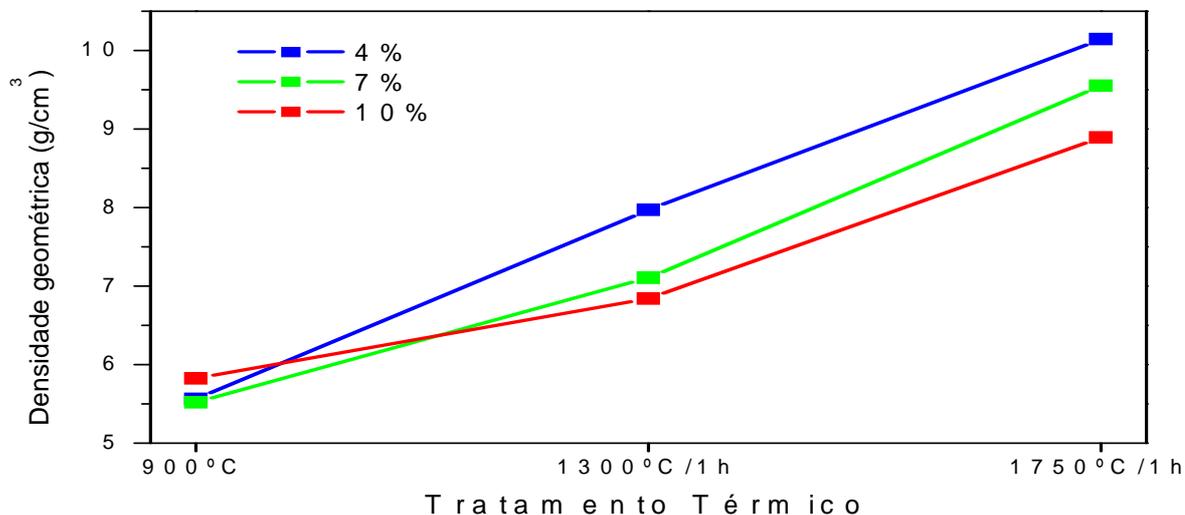


Figura A.1 – Densidade geométrica versus tratamento térmico das pastilhas sinterizadas.

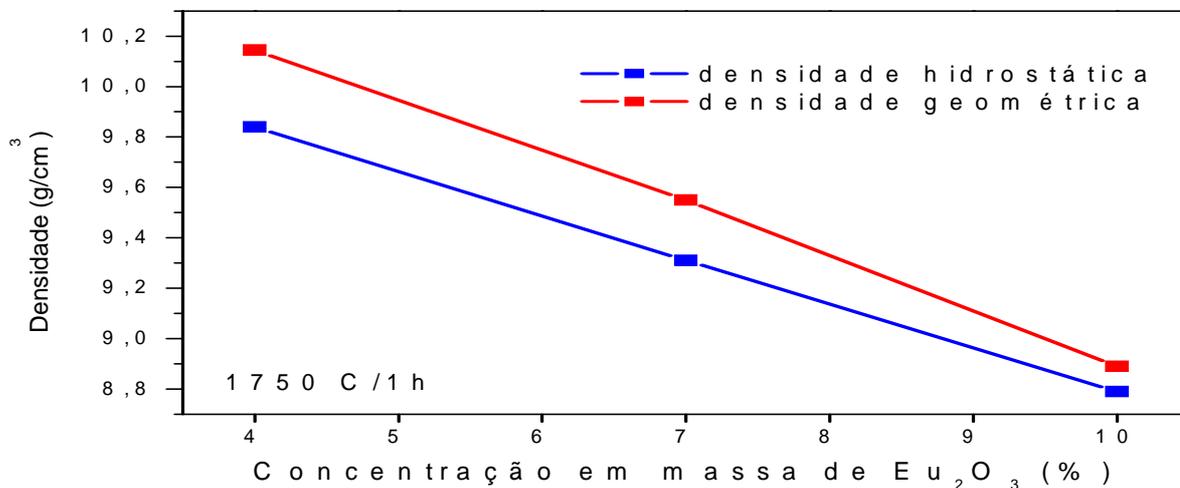


Figura A.2 – Densidade hidrostática versus concentração em massa de Eu_2O_3 das pastilhas tratadas a $1750^\circ\text{C}/1\text{h}$.

Nota-se na figura A.1 que, em todas as amostras, a densidade aumenta com tratamento térmico, e diminui (figura A.2) conforme a concentração de Eu_2O_3 aumenta.

B – Difusividade Térmica

Foram realizadas medidas de difusividade térmica, no Laboratório de Materiais Nucleares do CTMSP, apenas para as amostras tratadas a 1750°C/1h e os valores obtidos estão dispostos na tabela B.1.

Tabela B.1 – Valores obtidos para a difusividade térmica.

Temperatura (°C)	Difusividade (cm ³ /s)		
	4% de Eu ₂ O ₃	7% de Eu ₂ O ₃	10% de Eu ₂ O ₃
100	0,01492	0,01202	0,00943
300	0,01098	0,00830	0,00721
500	0,00887	0,00786	0,00686
700	0,00827	0,00710	0,00618
900	0,00703	0,00648	0,00559
1100	0,00605	0,00553	0,00478
1300	0,00611	-----	-----
1500	0,00430	-----	-----

A partir destes dados foram construídos os gráficos das figuras B.1 e B.2.

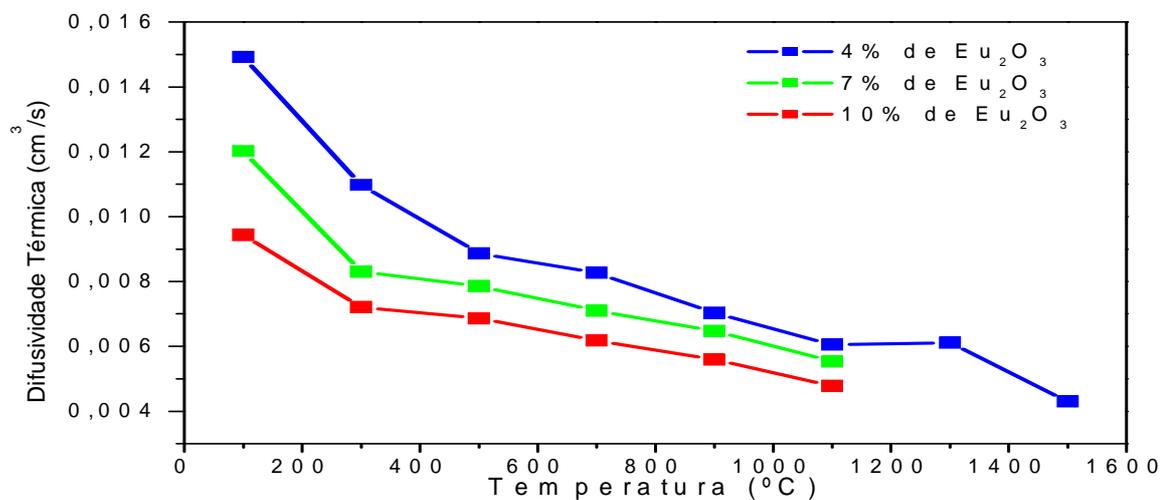


Figura B.1 – Difusividade térmica versus temperatura das pastilhas tratadas a 1750°C/1h..

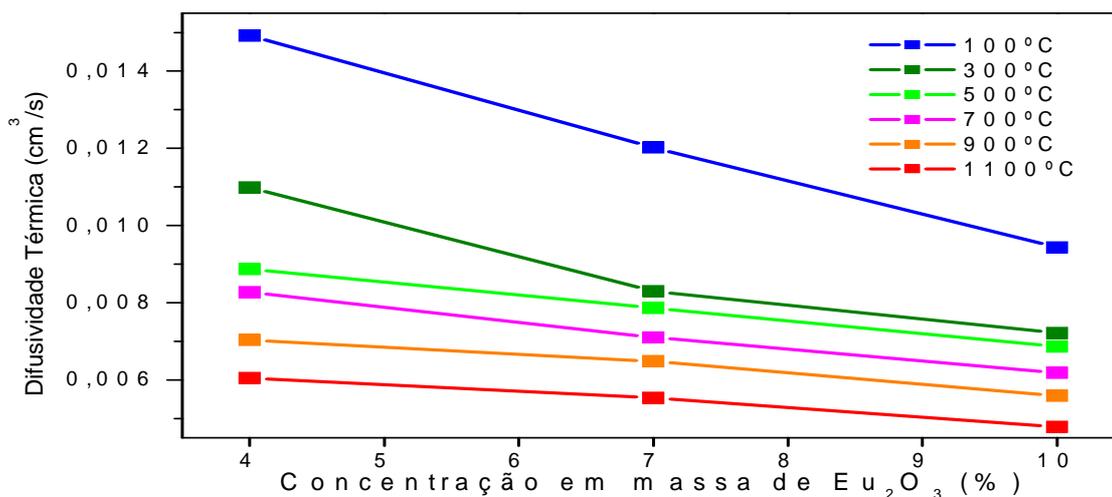


Figura B.2 – Difusividade térmica versus concentração em massa de Eu_2O_3 .

Verifica-se na figura B.1 que, em todas as amostras, a difusividade térmica diminui com a temperatura. Além disso, a figura B.2 mostra que, quanto maior é a concentração, menor é o valor da difusividade térmica. Nota-se, ainda, que para altas temperaturas a difusividade não muda significativamente com a concentração.

Este comportamento pode ser explicado como consequência da formação da solução sólida $(\text{U}_{1-y}, \text{Eu}_y)\text{O}_2$. A substituição do íon U^{4+} por Eu^{3+} faz com que os átomos de urânio sejam oxidados para uma valência maior, ou vacâncias de oxigênios são formadas na sub-rede de anions para manter a eletroneutralidade [38].

Assim, considerando que a estrutura da solução sólida contém defeitos (vacâncias ou poros), devido à adição dos cátions “dopantes”, pode-se conferir a isto um fator para a redução da condutividade térmica ao longo da concentração. Valores obtidos para as densidades e poros abertos destas amostras (apêndice A) revelam a forte correlação entre os fatores de densidade, poros abertos e difusividade térmica.

8 – REFERÊNCIAS

- [01] Reginaldo Barco. **Preparação e Caracterização Térmica e Estrutural de Cerâmicas $\text{UO}_2\text{-Gd}_2\text{O}_3$** . Dissertação de Mestrado – UEM - Maringá – PR (2002).
- [02] Toshibide Tsuji, Minako Miyata, Manabu Ochida, Masami Nakada, Nobuyuki M. Masaki, Masakatsu Saeki and Yukio Hinatsu. **Eu-151 Mössbauer Spectroscopy of Cubic Fluorite $\text{U}_{0,7}\text{Eu}_{0,3}\text{O}_{2\pm x}$ and Rhombohedral $\text{Eu}_6\text{UO}_{12\pm x}$** . Conference Proceedings Vol 50. ICAME-95 (1996) 165-168.
- [03] L. N. Grossman, J. E. Lewis and D. M. Rooney. **The System $\text{UO}_2\text{-Eu}_2\text{O}_3$ at High Temperatures**. Journal of Nuclear Materials 21, (1967) 302-309.
- [04] H. T. Hintzen and H. M. van Noort. **Investigation of luminescent Eu-Doped sesquioxides Ln_2O_3 (Ln = In, Sc, Y, La, Gd, Lu) and some mixed oxides by ^{151}Eu Mössbauer spectroscopy**. J. Phys. Chem. Solids 49, nº 8 (1988) 873-881.
- [05] Arquivo **JCPDS-International Centre for Diffraction Data**. Disponível em CD-Rom. (2000).
- [06] Francis S. Galasso. **Structure and Properties of Inorganic Solids**. Pergamon Press - Oxford (1970).
- [07] Gunther K. Wertheim. **Mössbauer Effect: Principles and Applications**. Academic Press New York and London (1965).
- [08] V. I. Goldanskii and R. H. Herber. **Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy**. Academic Press New York and London (1968).
- [09] Philipp Gütlich, Rainer Link and Alfred Trautwein. **Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (1978).

- [10] Gary J. Long and Fernande Grandjean. **Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Materials Science**. Plenum Press – New York and London (1993).
- [11] Hercílio R. Rechenberg. **Introdução à Espectroscopia Mössbauer**. Notas de curso – IFUSP (1995).
- [12] http://search.eb.com/nobel/micro/406_42.html. Acesso em 25/01/06.
- [13] <http://www.mossbauer.org/information.html>. Acesso em 17/07/06.
- [14] A. Jr. Paesano. **Epidoto: Estudo de suas propriedades estruturais e de Campo Hiperfinos**. Dissertação de Mestrado – UFRGS - Porto Alegre – RS (1982).
- [15] I. S. Oliveira e A. P. Guimarães. **Interações Hiperfinas**. Revista Brasileira de Ensino de Física 22, (2000) 353-359.
- [16] Lopes, José Leite. **A Estrutura Quântica da Matéria**. Editora UFRJ (1993).
- [17] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. **Quantum Mechanics Volume II**. Hermann Paris (1973).
- [18] <http://farside.ph.utexas.edu/teaching/qm/perturbation/node18.html>. Acesso em 25/01/06.
- [19] T. Aitasalo, J. Hölsä, M. Lastusaari, J. Legendziewicz, L. Lehto, J. Lindén and M. Marysko. **Structural, magnetic and spectroscopic investigations of europium oxychloride, EuOCl**. Journal of Alloys and Compounds 380, (2004) 296-302.
- [20] G. Concas, F. Congiu, G. Spano, A. Speghini and K. Gatterer. **Mössbauer investigation of rare earth sites in europium containing glasses**. Journal of Non-Crystalline Solids 232-234 (1998) 341-345.

- [21] Makoto Wakeshima, Yoshihiro Doi, and Yukio Hinatsu. **Mössbauer Effects and Magnetic Properties of Mixed Valent Europium Sulfide, EuPd_3S_4** . Journal of Solid State Chemistry 157, (2001) 117-122.
- [22] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. **Mössbauer Spectroscopy**. Chapman and Hall Ltd - London (1971).
- [23] A. J. Freeman and R. E. Watson. **Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare-Earth Ions**. Physical Review 127-6 (1962) 2058-2075.
- [24] Su Wenhui, Liu Xiaoxiang, Jin Mingzhi, Xu Weiming, Wu Daiming and Liu Milan. **Mössbauer effect used to study rare-earth oxides synthesized by a high-pressure method**. Physical Review B 37, n° 1 (1988) 35-37.
- [25] R. D. Taylor and J. N. Farrell. **Mössbauer effect of europium metal under pressure**. J. Appl. Phys. 61, n° 8 (1987) 3669-3670.
- [26] http://www.rp-photonics.com/forbidden_transitions.html. Acesso em 25/01/06.
- [27] Xuewu Liu, Mingzhi Jin and Cailing Zhang. **Mössbauer spectroscopy study on double rare-earth orthoferrites $\text{Eu}_{0.2}\text{R}_{0.8}\text{FeO}_3$ (R=rare earth)**. J. Appl. Phys. 71, n° 10 (1992) 5111-5114.
- [28] Su Wenhui, Xu Weiming, Zhao Xin, Liu Xiaoxiang, Wu Daiming and Jin Mingzhi. **^{151}Eu Mössbauer effect in light rare-earth oxides**. Physical Review B 40, n° 1 (1989) 102-105.
- [29] Jin Mingzhi, Liu Xuewu, Zhang Weixing, Su Wenhui, Xu Weiming and Liu Milan. **^{151}Eu and ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy study on rare-earth transition element oxides**. Solid State Communications. 76, n° 8 (1990) 985-987.
- [30] M. Ristic, S. Popovic and S. Music. **X-ray diffraction and Mössbauer spectra of the system $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Eu}_2\text{O}_3$** . Journal of Materials Science Letters 9, (1990) 872-875.

- [31] M. Ristic, S. Popovic, I. Czako-Nagy and S. Music. **Formation and characterization of oxide phases in the Fe₂O₃-Eu₂O₃ system.** Materials Letters 27, (1996) 337-341.
- [32] Paulo Antônio de Souza Júnior, Reva Garg, Milton F. de Jesus Filho, Genilson P. Santana, V. K. Garg and I. Nowik. **Mössbauer Hyperfine Interactions in Thermally Treated Europium Iron Mixed Oxide.** Conference Proceedings Vol 50. ICAME-95 (1996) 153-156.
- [33] R. D. Cowan. **Pulse Method of Measuring Thermal Diffusivity Temperature at High Temperatures.** J. Appl. Phys.. 34 (4), 926-927 (1963).
- [34] R. D. Cowan. **Proposed Method of Measuring Thermal Diffusivity at High Temperatures.** J. Appl. Phys.. 32 (7), 1363-1370 (1961).
- [35] Gary J. Long, T. E. Cranshaw and G. Longworth. **The Ideal Mössbauer Effect Absorber Thicknesses.** Mössbauer Effect Reference and Data Journal 6, n° 2 (1983) 42-49.
- [36] R. A. Brand. **Normos-90 Mössbauer Fitting Program Package.** Laboratorium für Angewandte Physik - Universität Duisburg (1994).
- [37] B. D. Cullity. **Elements of X-ray diffraction.** Addison-Wesley Publishing Company (1967).
- [38] Han Soo Kim, Young Ku Yoon and Young Woo Lee. **Defect structures of U_{1-y}Er_yO_{2±x} solid solutions.** Journal of Nuclear Materials 226 (1995) 206-215.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)