

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO DE VIDROS NIÓBIO-FOSFATOS DOPADOS COM FERRO POR  
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E CORRENTE DE DEPOLARIZAÇÃO  
TERMICAMENTE ESTIMULADA (TSDC)

*Carlos Jacinto de Oliveira*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a  
obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Orientadora

Dr José Carlos Parente de Oliveira

Dr Antônio Sérgio Bezerra Sombra

Fortaleza, 25 de outubro de 1991

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

O46e Oliveira, Carlos Jacinto de.

Estudo de vidros nióbio-fosfatos dopados com ferro por espectroscopia Mossbauer e corrente de depolarização termicamente estimulada (TSDC) / Carlos Jacinto de Oliveira. – 1991.

56 f. : il.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Física, Fortaleza, 1991.

Orientação: Prof. Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra.

1. Mossbauer, Espectroscopia de. 2. Vidro. 3. Ferro. I. Título.

CDD 530

---

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

ESTUDO DE VIDROS NIÓBIO-FOSFATOS DOPADOS COM FERRO POR  
ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER E CORRENTE DE DEPOLARIZAÇÃO  
TERMICAMENTE ESTIMULADA (TSDC)

*Carlos Jacinto de Oliveira*

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da  
Universidade Federal do Ceará como parte dos requisitos para a  
obtenção do Grau de Mestre em Física.

Comissão Julgadora:

Dr. Antônio Sérgio Bezerra Sombra - UFC

Orientador

Dr. Josué Mendes Filho - UFC

Dr. Oswaldo Luiz Alves - UNICAMP

Fortaleza, outubro de 1991

À minha mãe  
Anita,  
minha esposa  
Milta de Lourdes  
e meus filhos  
Pedro Vasco,  
Ana Sicília e  
Sílvia Inês.

## S U M Á R I O

Agradecimentos	<i>vi</i>
Resumo	<i>viii</i>
Abstract	<i>ix</i>
Capítulo 1 - Introdução Geral	1
Capítulo 2 - Vidros Nióbio-Fosfatos Dopados com Ferro	3
2.1 Introdução	3
2.2 Preparação	6
Capítulo 3 - Espectroscopia Mössbauer em Vidros Nióbio-Fosfatos Dopados com Ferro	10
3.1 Introdução	10
3.2 O Efeito Mössbauer	12
3.3 Interações Hiperfinas	20
3.3.1 Deslocamento Isomérico	20
3.3.2 Desdobramento Quadrupolar	22
3.3.3 Interação Magnética	23
3.4 Procedimento Experimental	25
3.5 Resultados Experimentais e Discussão	30
Capítulo 4 - Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada em Vidros Nióbio-Fosfatos Dopados com Ferro	39
4.1 Introdução	39
4.2 Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSDC)	40
4.3 Procedimento Experimental	43
4.4 Resultados Experimentais e Discussão	45
Capítulo 5 - Conclusões	53
Referências Bibliográficas	55

## A G R A D E C I M E N T O S

Aos professores José Carlos Parente de Oliveira e Antônio Sérgio Bezerra Sombra pela orientação, disponibilidade, interesse e incentivo demonstrados.

Aos professores Josué Mendes Filho e José Evangelista de Carvalho Moreira pela valiosa contribuição e discussões na execução deste trabalho.

Aos professor Francisco Flávio Torres de Araújo e Guilherme Linlcon Aguiar Elery pelo estímulo dado à continuidade de minha formação universitária.

Aos professores Lindberg Lima Gonçalves e Antônio José da Costa Sampaio enquanto coordenadores do curso de Pós-Graduação.

Aos professores José Maurício de Oliveira Matos, Tereza Verônica Vieira Costa, Júlio Auto Neto, Josué Mendes Filho e José Carlos Parente de Oliveira pela formação curricular.

Aos professores Oswaldo Luiz Alves e L. C. Barbosa dos Institutos de Química e de Física da Unicamp e ao doutorando N. Aranha pela preparação das amostras do vidro.

Aos professores José Francisco Julião e João Wilkes pelo uso do laboratório de tratamento de amostras.

Aos professores Miguel Borges de Araújo e Vicente Walmick Vieira do laboratório Mössbauer pelas discussões.

Ao professor Paulo Cesar Barbosa pela ajuda no equipamento TSDC.

Aos meus colegas professores da Faculdade de Educação, Ciências e Letras do Sertão Central pelo apoio.

Aos meus colegas estudantes de Pós-Graduação Sanclayton, Paulinho, Marcos, Silas, Mônica, Ana Emília, Pádua, Kleber, Guilherme, Carla, Regina Márcia, Daniel e em particular, Ramos, Simone Maciel, Regina Célia e Jerfeson pela convivência durante o curso.

Ao pessoal técnico da oficina mecânica e criogenia.

À Joana e ao Cesar pela ajuda nos tratamentos térmicos.

Ao Dedé pelo trabalho de confecção das figuras.

Ao pessoal da biblioteca pela cordialidade.

À Lindoura, Ana Cleide, Cláutenis, Creuza, Fátima, Milton e Carlos Antônio pela atenção dispensada.

## RESUMO

Vidros Nióbio-fosfatos  $P_2O_5$ -PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram estudados usando as técnicas de Espectroscopia Mössbauer (EM) e Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSDC), visando sua determinação estrutural (em especial, o número de coordenação do Nióbio).

Na preparação destes vidros variou-se as concentrações de Nióbio e Chumbo. As concentrações de  $P_2O_5$  e  $K_2O$  foram mantidas constantes, enquanto que a relação PbO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> foi variada de 4,33 a 0,12 sendo obtido assim um total de nove composições diferentes, das quais foi escolhida a de razão PbO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> igual 0,82 para o presente estudo. A esta composição foi adicionado 0,5%, 3,0% e 5,0%, em massa de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, resultando, portanto, três amostras com percentuais de dopagem diferentes.

O efeito do ferro dopante foi estudado sob condições de oxidação e redução com baixa pressão, em temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C.

Os espectros Mössbauer apresentaram uma alta eficiência na conversão  $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$  a medida que a temperatura de tratamento aumenta. O Desdobramento Quadrupolar sugere que a amostra no estado original antes do tratamento térmico apresenta  $Fe^{+2}$  numa coordenação octaédrica ( $\Delta=2,18\text{mm/s}$ ), e o  $Fe^{+3}$  em coordnações octaédrica ( $\Delta=0,44\text{mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta=0,92\text{ mm/s}$ ). Depois do processo de redução em que a banda de  $Fe^{+3}$  diminui até desaparecer e a de  $Fe^{+2}$  aumenta até 100%, tem-se, então, o  $Fe^{+2}$  em coordenações octaédrica ( $\Delta=2,25\text{mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta=1,9\text{mm/s}$ ).

processo de oxidação, em que se tem o inverso, a situação final apresenta  $\text{Fe}^{+3}$  em coordenações octaédrica ( $A = 0,56 \text{ mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta=1,06\text{mm/s}$ ).

Os resultados do TSDC mostraram que o processo de geração de vacâncias está associado ao ferro dopante, tendo o íon  $\text{Fe}^{+2}$  apresentado uma grande largura de linha inhomogênea que proporcionou um aumento médio de três ordens de grandeza nos tempos de relaxação, comparativamente ao íon  $\text{Fe}^{+3}$ .

Observou-se também, efeito de variação de dopagem de ferro bem como efeito de campo de polarização associados a cargas superficiais, via efeito de Maxwell-Wagner.

## ABSTRACT

Niobophosphate glasses  $P_2O_5$ -PbO-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-K<sub>2</sub>O-xFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were studied using Mössbauer Spectroscopy and TSDC (Thermally Stimulated Depolarization Currentes) techniques, aiming its structural determination (specially the coordination number of Niobium

During the preparation of these glasses the concentrations of Niobium and Plumbum were varied. The concentrations of  $P_2O_5$  e  $K_2O$  were kept constant, while the relation PbO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was varied from 4.33 to 0.12 getting a total of nine different compositions and chosen for the present study the rate PbO/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> equal to 0.82. It was added to this composition 0.5%, 3.0% and 5.0% in mass of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, therefore resulting in three samples with different dopping percentages.

The effect of dopping iron was studied under conditions of oxidation and reduction with low pressure, in temperatures of 200°C, 400°C and 600°C.

The Mössbauer spectra presented high efficiency in the conversion  $Fe^{+2} \rightleftharpoons Fe^{+3}$  as annealing temperature increases. The Quadrupole Splitting suggests that the sample in its original satate before annealing presents  $Fe^{+2}$  in octahedral coordination ( $\Delta=2.18\text{mm/s}$ ), and  $Fe^{+3}$  in octahedral ( $\Delta=0.44\text{mm/s}$ ) and tetrahedral ( $\Delta=0.92\text{mm/s}$ ) coordinations. After the reduction process in which  $Fe^{+3}$  band decreases until it disappears and the  $Fe^{+2}$  increases to 100%, we have therefore  $Fe^{+2}$  in octahedral and tetrahedral coordenations. In the oxidation process, in which we have the

inverse situation the final result presents  $\text{Fe}^{+3}$  in tetrahedral octahedral coordinations. The TSDC results showed that the generation process of vacancies is associated to doping iron, having the  $\text{Fe}^{+2}$  ion presented a large inhomogeneous linewidth that carried to an average increase of three orders of magnitude in relaxation time comparing to  $\text{Fe}^{+3}$

It was also observed the variation effect of doping as well as polarization field effect associated to rficial charge due to the Maxwell-Wagner effect.

# CAPITULO 1

## INTRODUÇÃO GERAL

O chaveamento ótico hoje é uma realidade. Mas o sucesso deste chaveamento depende de investigações e do desenvolvimento de **materiais** que sejam capazes de processar sinais de luz sem transformá-los para formas eletrônicas.

Vidros são materiais promissores para tais investigações por causa de sua alta resposta não-linear e baixa absorção.

Recentemente, vidros contendo  $Nb_2O_5$  têm sido de grande interesse para os cientistas devido ao seu uso como material ótico não-linear [1,2]. No entanto, diferentemente dos Silicatos e Fosfatos, pouco trabalho tem sido feito sobre Vidros de Nióbio.

Alguns autores que têm estudado o número de coordenação de átomos de Nióbio em trabalhos de vidros sugerem que estes têm número de coordenação 6 [3].

Bobkova [4] estudou os vidros  $P_2O_5-Nb_2O_5-TiO_2-Fe_2O_3$  e  $P_2O_5-Nb_2O_5-TiO_2-V_2O_5$  por espectroscopia Infra-Vermelho. Os estudos experimentais indicam a existência de grupos de  $NbO_4$  e  $NbO_6$ .

Wang [5] usando a técnica de espalhamento Raman e espectroscopia EXAFS confirmou a presença dos poliédros  $NbO_4$  e  $NbO_6$  coexistindo.

Para obter informações adicionais sobre esta espécie de vidros foi preparada uma família de  $P_2O_5-PbO-Nb_2O_5-K_2O$

**dopados** com ferro e desenvolvido um estudo usando as técnicas de Espectroscopia Mössbauer (EM) e Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSDC).

Nos capítulos 2, 3, e 4 é feita uma introdução à teoria fundamental relativa a Vidros, EM e TSDC, respectivamente, para a discussão dos resultados experimentais obtidos que são objetos essenciais deste trabalho.

## CAPITULO 2

### VIDROS NIÓBIO-FOSFATOS DOPADOS COM FERRO

#### 2.1 Introdução

Vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o mesmo fenômeno da transição vítrea [6,7]. Transição vítrea é o fenômeno pelo qual uma fase amorfa-sólida apresenta uma variação relativamente brusca em suas propriedades físicas (calor específico, coeficiente de expansão, volume específico, índice de refração, entalpia, condutividade térmica, constante dielétrica, etc.) com valores característicos de cristais para valores característicos de líquidos, quando a temperatura é variada. Este fenômeno é mais facilmente compreendido acompanhando-se a variação de alguma propriedade física quando um líquido é resfriado.

A figura 1 mostra a variação do volume específico com o resfriamento de um líquido. Resfriando-se o líquido ao longo da linha AB, podem ocorrer dois fenômenos distintos no ponto B, que corresponde à temperatura de fusão,  $T_m$ . Um deles é que o líquido pode cristalizar com uma brusca redução de seu volume específico até o ponto C. O outro é que o líquido pode evitar a cristalização em  $T_m$ , passando a um estado de líquido super-resfriado. Este estado se mantém até o ponto E, sendo que a linha BE é um prolongamento de AB. No primeiro caso, o sólido cristalino continua a se contrair com a

diminuição da temperatura, de tal modo que a inclinação da linha CD é menor que a da linha AB. No segundo caso, a linha BE do líquido super-resfriado sofre uma mudança na sua inclinação no ponto E, que corresponde a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ . Abaixo desta temperatura tem-se um material vítreo cuja contração, com a diminuição da temperatura, é menor que a do líquido primitivo. A inclinação da linha EF é próxima à do sólido cristalino (linha CD).

A temperatura de transição vítrea depende da taxa de resfriamento,  $q$ , a partir da fase líquida, isto é, depende da história térmica da substância. Quanto maior esta taxa, maior é a probabilidade de se atingir a fase vítrea. O valor de  $T_g$  aumenta quando aumenta a taxa de resfriamento, como mostrado na figura 2.

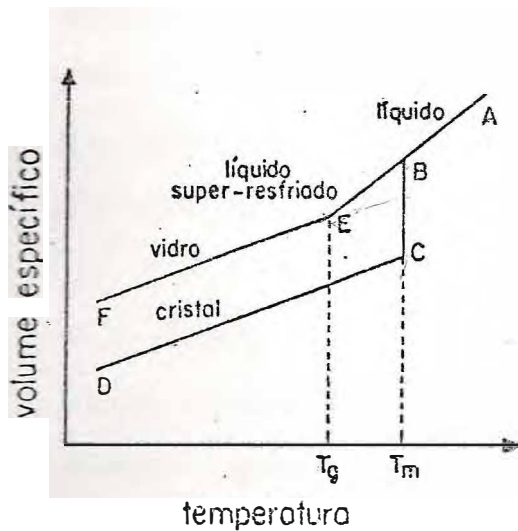


Figura 2.1 Variação do volume específico com o resfriamento de um líquido.

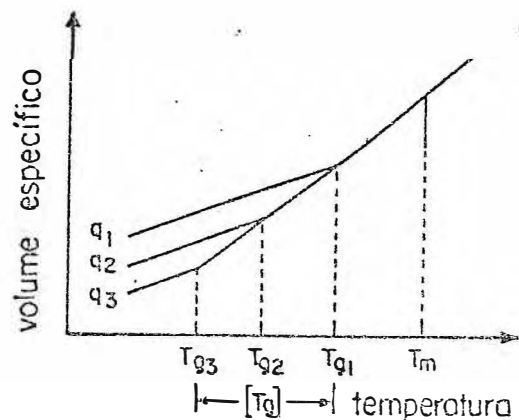


Figura 2.2 Variação do volume específico mostrando várias taxas de resfriamento.

Em temperatura pouco abaixo da fusão,  $T_m$ , o vidro é metastável em relação a fase cristalina. A formação de um cristal depende da taxa de nucleação cristalina,  $I$ , da velocidade de crescimento de cristais,  $u$ , e da taxa de resfriamento,  $q$ , do líquido primitivo. Se  $I$  e  $u$  são pequenos o vidro é formado com relativa facilidade para baixas taxas de resfriamento. Caso contrário, são necessárias altas taxas de resfriamento para evitar a devitrificação do vidro.

A grande maioria dos vidros, quando submetidos a tratamentos térmicos apropriados, ocorre formação de pequenos cristais distribuídos uniformemente na matriz vítrea. Estes vidros parcialmente cristalizados são denominados vitro-cerâmicas [8], e alguns possuem propriedades físicas e químicas que os tornam economicamente viáveis [8]. Daí o interesse crescente em aperfeiçoar as teorias de nucleação e cristalização de modo a melhorar as qualidades das vitro-cerâmicas, e encontrar vidros e outras composições que permitam a formação controlada de novas vitro-cerâmicas, com melhores propriedades.

Uma técnica muito utilizada para determinar se um material é cristalino ou vítreo é a difração de raios-X. O padrão de difração de raios-X de um vidro é difuso, enquanto que um material cristalino apresenta diversas raia discretas. O difratograma típico de um vidro indica que ele possui uma estrutura desordenada, desprovida de ordem a longa distância, como no caso de líquidos.

## 2.2 Preparação

O estudo da família  $P_2O_5$ -PbO-Nb $_2O_5$ -K $_2O$ , visando sua determinação estrutural (em especial o número de coordenação do **Nióbio**), está sendo feito variando-se a concentração de Nióbio e Chumbo. As concentrações de  $P_2O_5$  e  $K_2O$  foram mantidas constantes e a relação PbO/Nb $_2O_5$  foi variada de 4,33 a 0,12, obtendo-se um total de nove composições diferentes. As fusões foram realizadas em cadinhos de quartzo no forno de RF de 30 kW e potência de 5 MHz, a uma temperatura média de 1340 $^{\circ}C$ , durante 30 minutos. O monitoramento da temperatura foi feito com um pirômetro de fio de filamento. Após as fusões os vidros foram vazados em moldes de aço inox e transferidos para a mufla já aquecida, para o tratamento térmico. Algumas composições sofreram um segundo tratamento térmico visando aliviar um pouco mais as tensões internas e eliminar uma leve coloração azulada apresentada pelas amostras com alto teor de Nióbio.

As tabelas 2.1 e 2.2 mostram as composições e as temperaturas de tratamento térmico utilizadas.

Primeiramente fundiu-se as composições Nb-1 à Nb-5. Os vidros apresentaram-se transparentes, com exceção do Nb-1, que ficou totalmente branco devido a cristalização, formando assim uma vitro-cerâmica, e o Nb-5 que apresentou uma tonalidade azulada. Como a composição Nb-1 está na fronteira da região de formação do vidro, tentou-se outras duas composições diferentes (Nb-2,65 e Nb-1,92) entre o Nb-1 e o Nb-2. O vidro Nb-2,65 apresentou uma

tonalidade amarelada, indicando estar ainda muito próximo da fronteira de formação vítrea; já a composição Nb-1,92 apresentou-se totalmente transparente. Na outra extremidade, ou na região de alta concentração de Nióbio (Nb-5), observou-se leve tonalidade azulada em algumas regiões do vidro. Foram realizadas então, duas composições diferentes (Nb-0,32 e Nb-0,12) em torno do Nb-5, porém ambas apresentaram a mesma tonalidade. Estas composições, submetidas a um segundo tratamento, perderam a cor azul ficando levemente amareladas.

Portanto, dos vidros sintetizados, as únicas composições que apresentaram-se totalmente transparentes e incolores foram: Nb-1,92; Nb-2; Nb-3 e Nb-4. O vidro Nb-2,65 transparente com uma leve coloração amarelada; e os vidros Nb-0,32; Nb-5 e Nb-0,12 ficaram transparentes com regiões incolores e outras levemente azuladas.

Todas estas composições estão sendo estudadas no Departamento de Física da UFC. No presente trabalho foi estudada a composição Nb-3 dopada com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

#### COMPOSIÇÃO Nb-3 DOPADA COM $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Foram realizadas três fusões com a composição Nb-3, da mesma maneira que as fusões anteriores, adicionando-se 0,5%, 3,0% e 5,0% em massa de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na composição. A denominação dada foi Nb-3 Fe(0,5), Nb-3 Fe(3,0) e Nb-3 Fe(5,0) respectivamente para 0,5%, 3,0% e 5,0% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . O óxido de ferro utilizado foi o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  da Reedel com 98% de pureza.

O tempo de tratamento térmico para as três amostras foi de 2 horas, sendo que a temperatura de tratamento para a amostra Nb-3 Fe(0,5) foi de 370<sup>o</sup>C e para as amostras Nb-3 Fe(3,0) e Nb-3 Fe(5,0) foi de 350<sup>o</sup>C.

Cabe ressaltar que os processos de fusão de todas as amostras foram realizados rigorosamente da mesma maneira. A única variação apresentada foi a temperatura de tratamento térmico, que pode variar até 100<sup>o</sup>C como mostra a tabela 2.2, porém isto não mostrou nenhuma variação significativa na caracterização feita pelas técnicas de espectroscopia IV com transformada de Fourier, UV-Vis, difratometria e dilatometria.

Vidro	% em massa				
	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	PbO	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K <sub>2</sub> O	PbO/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Nb-1	25,04	47,25	10,91	16,80	4,33
Nb-2,65	25,04	42,25	15,91	16,80	2,65
Nb-1,92	25,04	38,25	19,91	16,80	1,92
Nb-2	25,04	34,25	23,91	16,80	1,43
Nb-3	25,04	26,25	31,91	16,80	0,82
Nb-4	25,04	18,25	39,91	16,80	0,45
Nb-0,32	25,04	14,25	43,91	16,80	0,32
Nb-5	25,04	10,25	47,91	16,80	0,21
Nb-0,12	25,04	6,25	47,91	16,80	0,12

Tabela 2.1 Composição dos vidros de Nióbio

VIDROS	1º tratam. térm.		2º tratam. térm.	
	tempo(h)	temp(°C)	tempo(h)	temp(°C)
	3	405		
Nb-2,65	5	400		
-1,92 (T <sub>1</sub> )	3	408		
-2	3	300		
-3	3	300		
Nb-4	3	300		
Nb-0,32 (T <sub>1</sub> )	3	440		
Nb-5	3	340		
Nb-0,12 (T <sub>2</sub> )	3	400		
Nb-2 com tratamento	3	300	3:40	420
Nb-3 com tratamento	3	300	3:40	420
Nb-4 com tratamento	3	300	3:40	420
Nb-5 com tratamento	3	340	3:40	420
Nb-0,12 (T <sub>2</sub> )	3	400	5:40	430

Tabela 2.2 Temperaturas e tempos de tratamentos dos vidros de Nióbio.

\*) Estes vidros foram preparados por:

Oswaldo Luiz Alves (LQES - Instituto de Química, UNICAMP)

N. Aranha e L. C. Barbosa (Instituto de Física, UNICAMP)

## CAPITULO 3

### ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EM VIDROS NIÓBIO-FOSFATOS DOPADOS COM FERRO

#### 3.1 Introdução

Sabe-se que tanto o átomo quanto o núcleo, sofrem um **emitir** (ou absorver) um fóton. Tal fato implica que a **absorção** ressonante nuclear é, em geral extremamente difícil de **ocorrer**. Entretanto, Rudolf Mössbauer descobriu, em 1957, que em **certos** casos especiais ela é facilmente observada. Para isso é **conveniente** que a energia de transição seja inferior a 100 keV e o núcleo esteja preso a uma estrutura cristalina ou amorfa **sólida**.

Em poucas palavras, Mössbauer descobriu que para alguns **núcleos**, existe uma probabilidade de emissão sem recuo. Nesses **casos** o fóton será emitido com a energia do estado nuclear, e a **transição** ressonante nuclear ocorrerá facilmente.

A descoberta de Mössbauer causou enorme impacto na **comunidade** científica internacional, e imediatamente **transformou-se** numa potente técnica de análise, hoje denominada **espectroscopia** Mössbauer (EM). A importância de tal descoberta **deve** ser avaliada pela concessão do Prêmio Nobel de Física de 1961 **a** Rudolf Mössbauer pela explicação da absorção ressonante de **raios- $\gamma$**  livre de recuo, conhecido como efeito Mössbauer.

A realização prática da técnica consiste essencialmente em uma fonte com núcleos excitados emitindo raios- $\gamma$ , os quais serão ressonantemente absorvidos por núcleos idênticos contidos na amostra (absorvedor). A detecção dos fótons emergentes do absorvedor permitirá a investigação das interações hiperfinas (deslocamento isomérico, desdobramento quadrupolar e desdobramento magnético) ali existentes as quais poderão fornecer informações sobre a natureza química, estrutura cristalográfica e ordenamento magnético de amostras contendo isótopos Mössbauer (Fe, Sn, Eu, Nd, Sm, Gd, entre outros).

É muito grande as possibilidades de aplicação da Espectroscopia Mössbauer nas diversas áreas da Ciência, e isto tem incentivado a realização de pesquisas interdisciplinares alargando, portanto, o horizonte de várias pesquisas individuais. Na área do magnetismo é possível o estudo da temperatura e do tipo de ordenamento magnético; transições de fase; determinação da distribuição de sítios; campos internos; orientação de spins, etc. Na área da química, o deslocamento isomérico e o desdobramento quadrupolar têm sido bastante usados para se estudar estados de oxidação; ligações químicas; estrutura eletrônicas, etc. Na área de biofísica os estudos têm se concentrado nas proteínas que contêm ferro, tais como hemoglobina e mioglobina. Metalurgia física é outra área de inúmeras aplicações da EM. São encontrados na literatura trabalhos sobre distribuição atômica em soluções sólidas; efeitos de diversos tipos de tratamentos térmicos; transformações martensíticas; oxidação; difusão e defeitos

**cristalinos**. Destacam-se, ainda, as aplicações à mineralogia, tais análises químicas; estudos de granulção; propriedades **magnéticas** de rochas; determinação da relação  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ ; evolução **térmica** do sistema solar, etc. E finalmente, para não ir além, com **técnica** também tornou-se possível analisar amostras **implantadas** com diversos tipos de íons.

De particular interesse para esse trabalho é a **aplicação** da EM na medição da relação  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  em vidros de **Nióbio** dopados com íons de Ferro, antes e depois de **tratamentos** térmicos em atmosferas redutoras e oxidantes, **determinando** os valores das interações hiperfinas para se ter uma da coordenação do Nióbio.

A seguir apresenta-se de maneira resumida a teoria do **efeito** Mössbauer para o entendimento deste trabalho. O tratamento é particularizado ao isótopo  $^{57}Fe$ , se contudo perder **especificidade**.

## 2.2 O Efeito Mössbauer

O Efeito Mössbauer baseia-se no princípio da emissão e absorção ressonante de raios- $\gamma$  livres de recuo por núcleos **atômicos** em uma rede cristalina ou amorfa sólida.

Um núcleo fixo decaindo de um estado excitado de energia  $E_e$  para o estado fundamental de energia  $E_f$ , emite raio- $\gamma$  cuja energia é  $E_\gamma = E_e - E_f$ . Um núcleo idêntico que se encontre inicialmente no estado fundamental passará, ao absorver esta radiação gama, para o estado excitado. Decorrido um certo tempo,

transição, o núcleo poderá decair para o estado fundamental pela transferência direta da energia  $E_\gamma$  às camadas eletrônicas que o envolvem ou pela emissão de raio- $\gamma$ . O segundo processo é conhecido como fluorescência de ressonância nuclear.

A energia dos estados nucleares, exceto a do fundamental, não são bem definidos. Elas são caracterizadas por uma incerteza,  $\Gamma$ , relacionada com o tempo de vida do estado,  $\tau$ , pelo princípio de incerteza de Heisenberg

$$\Gamma \cdot \tau \geq \hbar \quad (3.1)$$

onde  $\Gamma$  é a largura natural de linha (figura 3.1(a)) e  $\hbar$  a constante de Planck dividida por  $2\pi$ .

Para um grande número de núcleos idênticos, fixos e excitados, o espectro de emissão, e também o de absorção, é representado esquematicamente pela figura 3.1(b), sendo a probabilidade de emissão (e absorção) com energia  $E_\gamma$  uma curva lorentziana dada por [9]

$$W = \frac{\Gamma^2 / 4}{(E - E_0)^2 + \Gamma^2 / 4} \quad (3.2)$$

onde  $E_0$  é o valor médio da energia de transição  $E_\gamma = E_e - E_f$ .

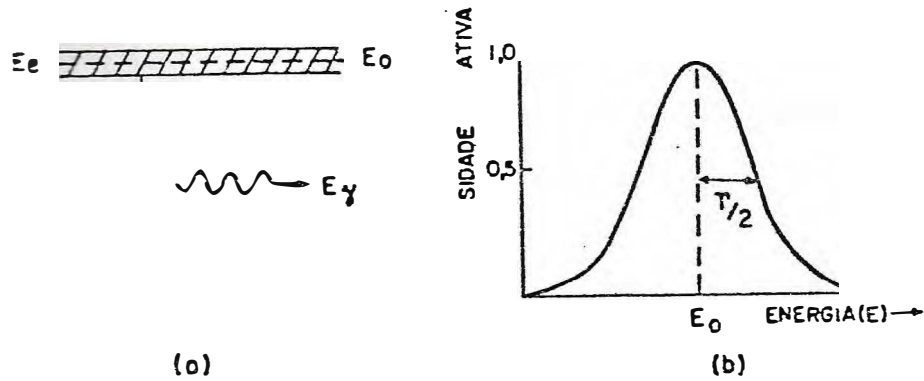


Figura 3.1 (a) Núcleo decaindo do estado excitado, de energia média  $E_o$ , para o estado fundamental, de energia  $E_f$ .  
 (b) Distribuição de energia do estado excitado.

Para  $E = E_o \pm \Gamma/2$  tem-se  $I(E) = 1/2 I(E_o)$ .

Um núcleo livre e em repouso ao emitir radiação gama recua para conservar o momento linear. Pelas leis de conservação de energia e momento linear tem-se que  $E_o = E_\gamma + E_R$  e  $p_N = p_\gamma$ , portanto, a energia de recuo é dada por [9]

$$2 E_R = E_\gamma^2 / m c^2 \quad (3.3)$$

onde  $E_\gamma$  é a energia da radiação gama emitida,  $m$  a massa do núcleo,  $c$  a velocidade da luz e,  $p_N$  e  $p_\gamma$  são os momentos lineares do núcleo e da radiação gama, respectivamente.

Um núcleo idêntico e no estado fundamental ao absorver a radiação também recuará. Para haver fluorescência de ressonância nuclear a radiação absorvida deverá ter energia  $E_o + E_R$ .

Centros das curvas de emissão e absorção ficam separados de  $2E_R$  como ilustrado na figura 3.2. Nesta figura a fluorescência de ressonância nuclear é representada pela área hachurada (superposição das curvas de emissão e absorção). Esta superposição depende da relação entre  $E_R$  e  $\Gamma$ . Se  $E_R \gg \Gamma$  não ocorrerá superposição. Por outro lado ocorrerá fluorescência de ressonância se  $\Gamma \geq 2 E_R$ .

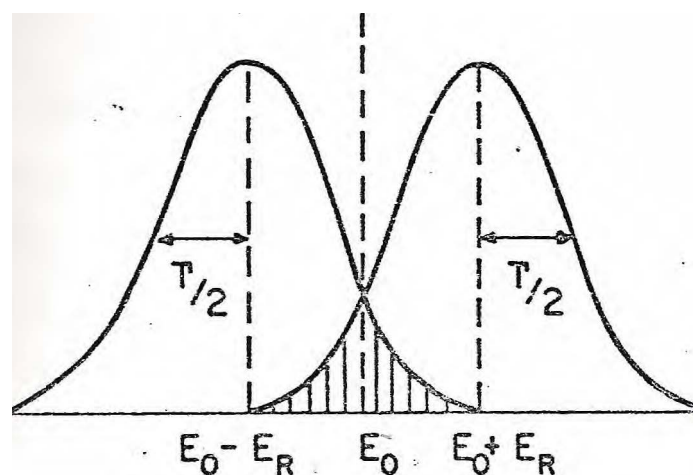


Figura 3.2 Efeito do recuo nas linhas de emissão e absorção. A área hachurada corresponde a fração de absorção ressonante.

Para sistemas atômicos a absorção ressonante é facilmente observável. Os valores típicos de  $\Gamma$  e  $E_R$ , em transições atômicas, são  $10^{-8}$  e  $10^{-10}$  eV, respectivamente. O mesmo não ocorre para transições nucleares onde tem-se uma energia de recuo grande comparada com a largura de linha. Na transição nuclear de 14,4 keV do núcleo  $^{57}\text{Fe}$  a energia de recuo é de  $11,6 \times 10^{-3}$  eV.

É o estado cuja vida média é  $1,40 \times 10^{-7}$  s, tem largura de linha  $4,65 \times 10^{-9}$  eV.

A fluorescência nuclear poderá ser restabelecida aproximando-se à fonte radiativa, uma velocidade, relativamente ao absorvedor, na direção da radiação gama, compensando assim a energia perdida com o recuo. Necessita-se de velocidades da ordem de  $10^5$  mm/s (valor típico). Para o  $^{57}\text{Fe}$ , em que  $E = 11,6 \times 10^{-3}$  eV, a velocidade necessária seria de  $0,84 \times 10^5$  mm/s.

O movimento dos núcleos devido a agitação térmica provoca um alargamento nas linhas de emissão e absorção. Esse alargamento (alargamento Doppler) cresce com o aumento da temperatura na fonte e absorvedor, assegurando a ressonância atômica e às vezes a fluorescência de ressonância nuclear. Embora a fonte e a região de superposição das linhas de emissão e absorção não estejam em movimento relativo, o efeito de absorção ressonante, para as transições nucleares, é de difícil observação.

Mössbauer utilizou a teoria de emissão e absorção livre de recuo, desenvolvida por Lamb em 1939, na absorção ressonante de neutrons lentos em cristais, para explicar a probabilidade de ocorrer transições nucleares sem recuo. Esta probabilidade conhecida como fator  $f$ . A expressão geral para o fator  $f$  é [10]

$$f = \exp \left[ - \frac{4\pi \langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \right] \quad (3.4)$$

onde  $\langle x^2 \rangle$  é a amplitude quadrática média de vibração do núcleo

em torno de sua posição de equilíbrio e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação gama.

Dois modelos de sólidos, o de Einstein e o de Debye, são utilizados para calcular a fração livre de recuo (o fator  $f$ ). No modelo de Einstein o sólido é descrito como um conjunto de osciladores harmônicos lineares de frequência sendo necessária mesma energia para a transição entre dois de seus níveis vizinhos. A equação para o fator  $f$ , neste modelo é [10]

$$f = \exp \left[ - \frac{E_{\gamma}^2}{2 M c^2 k \theta_E} \right] \quad (3.5)$$

onde  $M$  é a massa do sólido,  $c$  a velocidade da luz,  $k$  a constante de Boltzmann e  $\theta_E$  é a temperatura característica da rede cristalina que é dada por  $k \theta_E = \hbar \omega_E$ , onde  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . No modelo de Debye, que não utiliza a ideia de mesma frequência para todos os níveis de energia do sólido é descrito como um conjunto de osciladores cuja frequência varia continuamente desde zero até um valor máximo  $\omega_{\max}$ . Este valor é dado pela equação  $k \theta_D = \hbar \omega_{\max}$ , onde  $\theta_D$  é a temperatura de Debye característica do sólido e está relacionada com a rigidez da rede cristalina. Para baixas temperaturas a expressão do fator  $f$ , é dada por [10]

$$f = \exp \left[ - \frac{E_{\gamma}^2}{2 M c^2 k \theta_D} \left( \frac{3}{2} \left( \frac{\pi T}{\theta_D} \right)^2 \right) \right], \quad T \ll \theta_D \quad (3.6)$$

Das equações (3.5) e (3.6) conclui-se que, o fator  $f$ :

- (a) diminui para transições cujas energias são altas;
- (b) cresce com a diminuição da temperatura absoluta  $T$ ;
- (c) é tanto maior quanto maior for a temperatura de Debye característica do sólido.

A figura 3.3(a) mostra esquematicamente os componentes básicos necessários à obtenção de um espectro Mössbauer: fonte radiativa, absorvedor dispositivo de controle de velocidade, detetor e acumulador de contagens. Numa experiência Mössbauer conta-se a radiação gama detetada como uma função da velocidade da fonte relativa ao observador. Para uma fonte movendo-se com velocidade  $v$  a radiação gama emitida, na direção do movimento, tem energia  $E_{\gamma}(1+v/c)$ , deslocando o centro da linha de emissão de  $E_{\gamma}v/c$ . Desde que as curvas de emissão e absorção se superpõem completamente para núcleos emissores e absorvedores idênticos e de mesma vizinhança, a energia  $E_{\gamma}v/c$  restaura a absorção ressonante para núcleos idênticos com vizinhanças diferentes. A reemissão da radiação gama absorvida pode ocorrer em qualquer direção diminuindo a taxa de contagem no detetor. Quando isso ocorre o espectro apresenta uma linha de absorção como vista na figura 3.3(b). A velocidade fornecida à fonte, ao contrário daquela necessária para compensar o recuo, é, em geral, de alguns mm/s. Esta velocidade é suficiente para varrer toda a região de ressonância, isto é, deslocar a curva de emissão sobre a de absorção, ambas de largura  $\Gamma$ , resultando um espectro de transmissão que é uma lorentziana de largura  $2\Gamma$ .

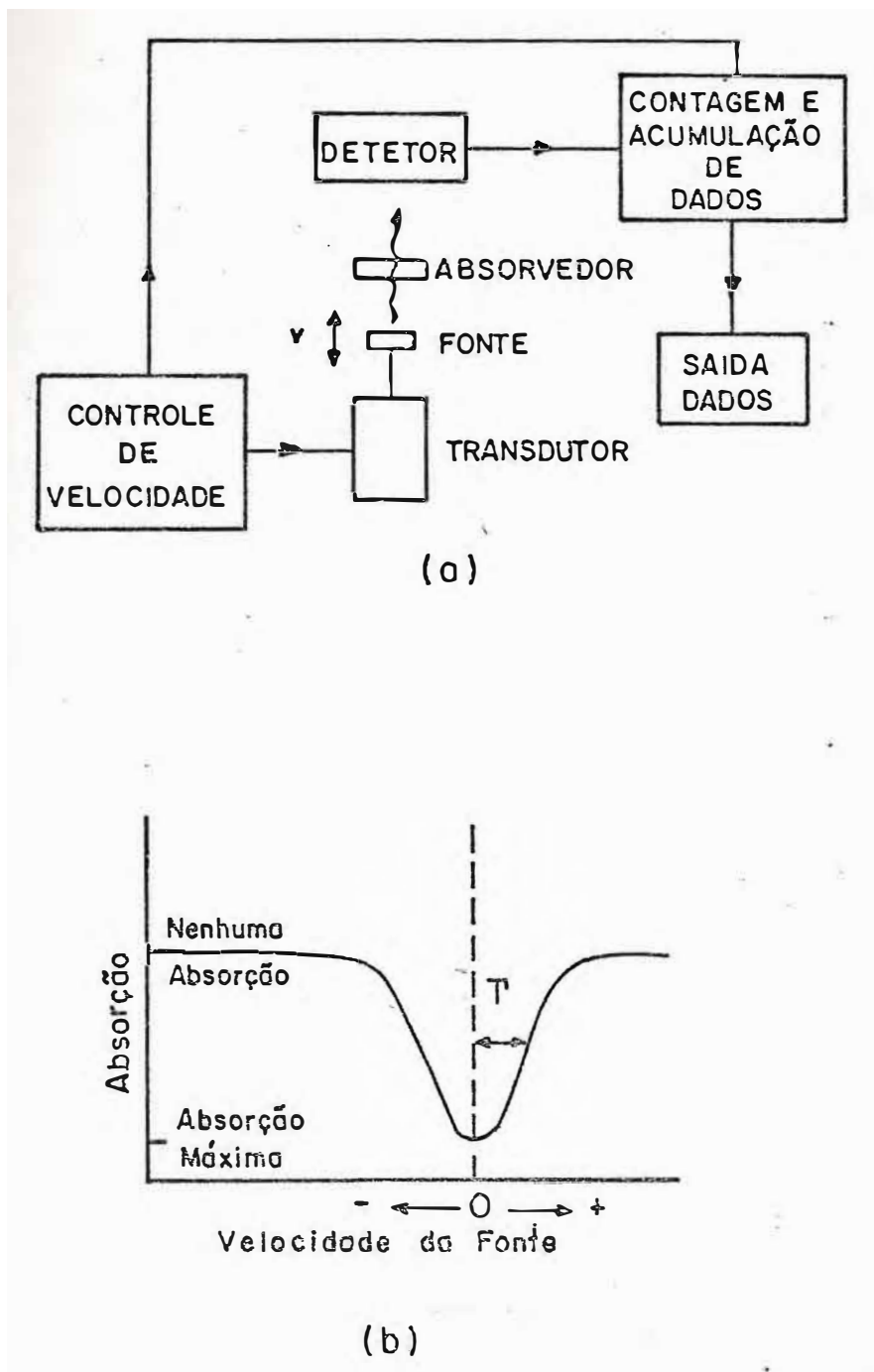


Figura 3.3 (a) Diagrama de bloco de um espectrômetro Mössbauer na geometria transmissão;  
 (b) Linha de absorção Mössbauer resultante.

### 3.3 Interações Hiperfinas

Interações hiperfinas são interações coulombianas existentes entre o núcleo e os elétrons da sua vizinhança. Tais interações envolvem energias bastante pequenas.

As interações hiperfinas observadas entre os momentos elétricos e magnéticos do núcleo do íon Mössbauer em seus estados fundamental e excitado e os campos produzidos por sua vizinhança são de três tipos: monopolar elétrica chamada Deslocamento Isomérico,  $\delta$ ; quadrupolar elétrica chamada Desdobramento Quadrupolar,  $\Delta$ ; e dipolar magnética chamada Desdobramento Magnético.

#### 3.3.1 Deslocamento Isomérico ( $\delta$ )

O deslocamento Isomérico está ligado à interação coulombiana direta entre a carga nuclear e os elétrons que envolvem o núcleo e possuem uma probabilidade finita de penetrá-lo. Ele tem o efeito de deslocar a posição do nível de ressonância, figura 3.4(a)



Figura 3.4 (a) Espectro Mössbauer mostrando o deslocamento do nível de ressonância  
(b) Esquema do nível de energia no núcleo absorvedor do ferro ressonante correspondente ao espectro em (a).

A diferença de energia numa transição nuclear entre os estados excitado e fundamental que diferem por seus raios nucleares é dada por [11]

$$\Delta E = (2\pi/5) Z e^2 |\psi(0)|^2 (R_e^2 - R_f^2) \quad (3.7)$$

onde  $R_e$  e  $R_f$  são os raios nucleares dos estados excitados e fundamental, respectivamente,  $|\psi(0)|^2$  é a densidade esfericamente simétrica de elétrons no núcleo. Da equação (3.7) tira-se que configurações eletrônicas ou vizinhanças atômicas distintas poderão provocar diferentes valores de  $\Delta E$ . De um modo geral as diferenças de energia nas transições nucleares não serão as mesmas na fonte e no absorvedor. No experimento Mössbauer compara-se a diferença entre a energia de transição nuclear (equação 3.7) na fonte com aquela no absorvedor. O Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) é definido por esta diferença [11], ou seja:

$$\delta = \Delta E_a - \Delta E_e = (2\pi/5) Z e^2 (R_e^2 - R_f^2) (|\psi(0)|_a^2 - |\psi(0)|_e^2) \quad (3.8)$$

onde os sub-índices  $a$  e  $e$  referem-se a núcleos absorvedores e emissores, respectivamente (figura 3.4(a)).

Desde que o Deslocamento Isomérico depende da matriz na qual o isótopo Mössbauer está difundido, é prática comum expressar seu valor em relação a um absorvedor padrão. Para o  $^{57}\text{Fe}$  os valores de  $\delta$  são, em geral, expressos relativamente ao centro do espectro do ferro metálico.

### 3.3.2 Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ )

Anteriormente foi tratado da interação entre o núcleo e a carga eletrônica, considerando que o núcleo tinha simetria esférica. No entanto, qualquer núcleo com spin nuclear  $I > 1/2$  tem uma distribuição de carga não esférica, o que implica na existência de um momento quadrupolar. O sinal depende da forma tomada pelo núcleo. Um momento quadrupolar negativo indica que o núcleo é achatado, enquanto que um positivo, o núcleo é alongado. Se a energia de interação eletrostática do núcleo com os elétrons, for expandida em harmônicos esféricos, obtém-se um termo referente ao quadrupolo elétrico.

A interação do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo elétrico, fará com que os níveis nucleares sejam desdobrados. O gradiente de campo elétrico é devido às cargas externas ao átomo e aos elétrons do próprio átomo.

Para o  $^{57}\text{Fe}$ , no estado fundamental, tem-se  $I=1/2$  e  $Q=0$ , não havendo portanto desdobramento quadrupolar. No entanto o estado excitado ( $I=3/2$ ) é desdobrado em dois níveis, com  $m = \pm 3/2$  e  $m = \pm 1/2$  (figura 3.5 (a)). O espectro Mössbauer resultante consiste de duas linhas separadas de um dublete quadrupolar, com seu centro deslocado de  $\delta$  em relação ao zero de velocidade, conforme a figura 3.5(b).

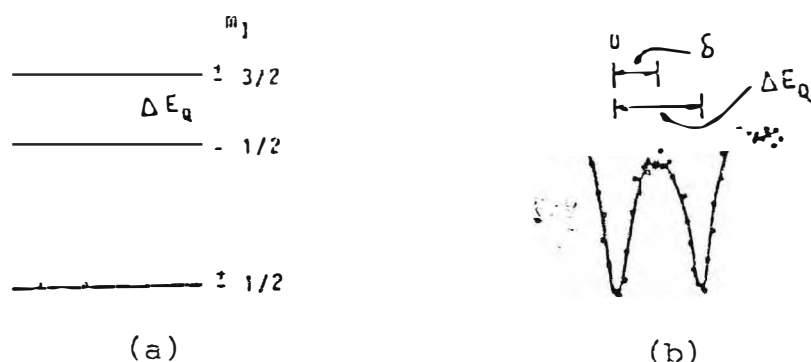


Figura 3.5 (a) Esquema dos dois níveis nucleares;  
 (b) Deslocamento Isomérico ( $\delta$ ) e Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta E_Q$ ).

O desdobramento quadrupolar pode ser usado para caracterizar o estado de valência, a simetria e as vizinhanças do átomo Mössbauer ressonante.

### 3.3.3 Interação Magnética

A interação hiperfina magnética é observada quando o íon estudado ordena-se magneticamente. Esta interação ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo,  $\mu$ , e o campo magnético hiperfino resultante no núcleo,  $H_{hf}$ . A degenerescência dos estados nucleares é completamente levantada e o número de transições permitidas (linhas de absorção no espectro Mössbauer) é governado pelos spins que interagem no processo de absorção e pelas regras de seleção do número quântico magnético  $\Delta m_1 = 0, \pm 1$  correspondentes a uma interação do tipo dipolar magnética.

Para o caso do  $^{57}\text{Fe}$  é observado um espectro Mössbauer com seis linhas referentes às seis transições permitidas das oito possíveis como ilustra a figura 3.6.

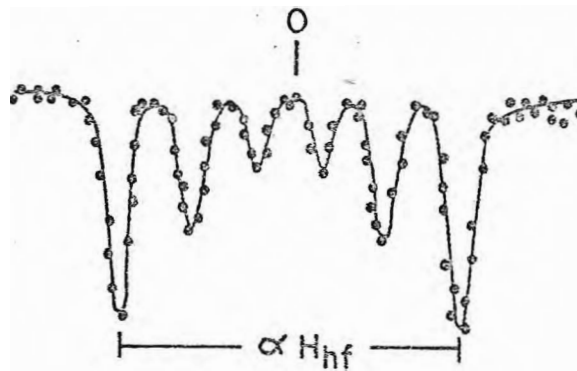
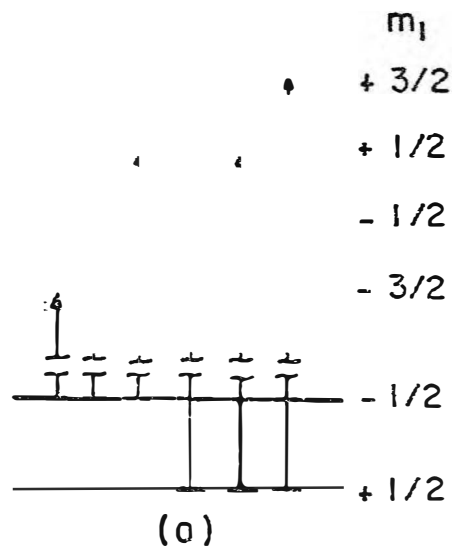


Figura 3.6 (a) Esquemas dos níveis de energia permitidos no núcleo absorvedor do ferro ressonante com o (b) correspondente espectro Mössbauer.

### 3.4 Procedimento Experimental

Os espectros Mössbauer foram obtidos por um equipamento Mössbauer convencional de aceleração constante. O diagrama de blocos é mostrado na figura 3.7, composto dos seguintes elementos:

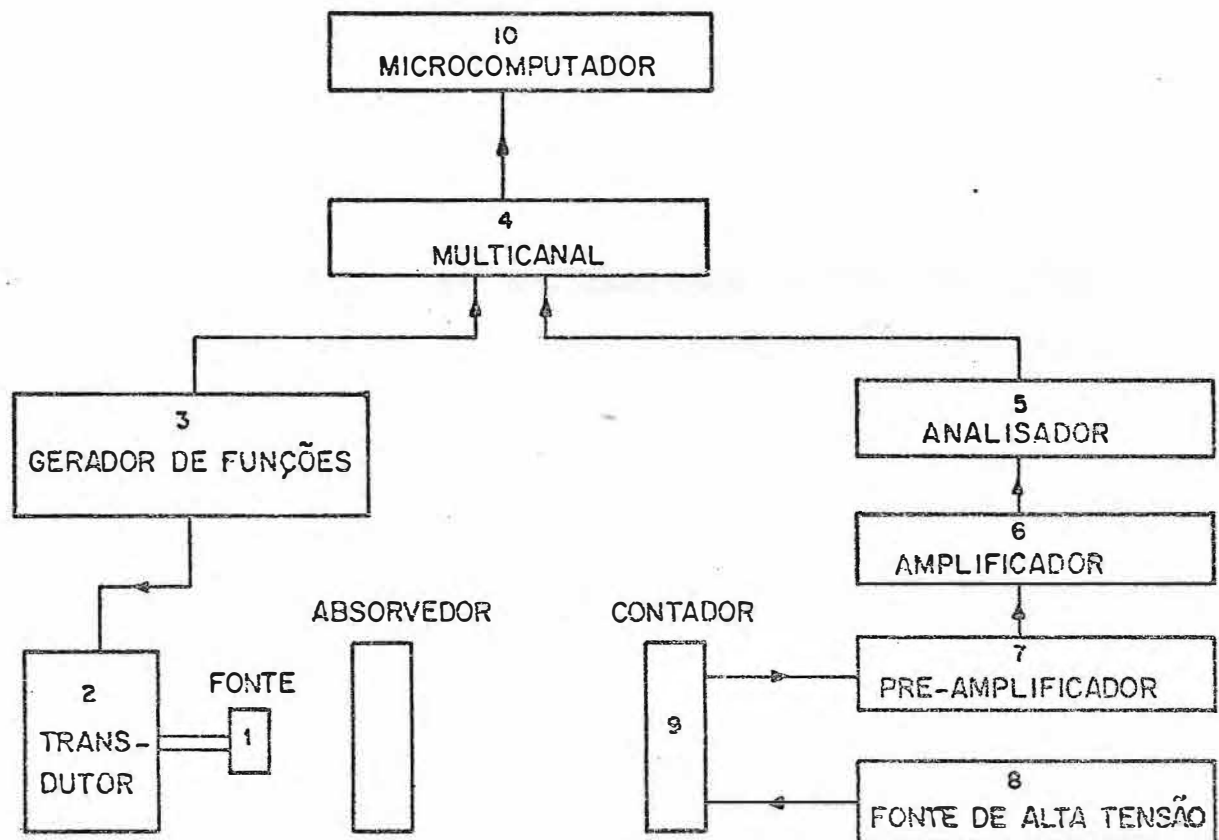


Figura 3.7 Diagrama de blocos do equipamento Mössbauer.

- 1 - Fonte de  $^{57}\text{Co}$ , numa matriz de Ródio
- 2 - Transdutor MWE, modelo MR 250
- 3 - Gerador de funções MWE, modelo FG 2
- 4 - Multicanal TRACOR NORTHERN, modelo TN 1705
- 5 - Analisador ELSCINT, modelo SCA-N-3
- 6 - Amplificador ELSCINT, modelo CAV-N-1
- 7 - Pré-amplificador ELSCINT, modelo CA-N-1
- 8 - Fonte de alta tensão ELSCINT, modelo HV-N-1A
- 9 - Contador proporcional com mistura gasosa
- 10 - Microcomputador PC - 286 acoplado, de comunicação paralela

Como já foi dito antes, para se obter um espectro Mössbauer, a fonte de raios gama precisa mover-se, de modo que, a energia  $E_\gamma$  da radiação gama desloque-se de uma quantidade  $E_\gamma v/c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz. O movimento que é vibratório e com aceleração constante, é feito por um transdutor eletromecânico acoplado à fonte e comandado por um gerador de funções operando no modo triangular. O multicanal opera com 512 canais no modo MULTY-CHANNEL-SCALING com o avanço de canais sincronizado com o movimento da fonte. Na geometria de transmissão, a radiação gama não absorvida pela amostra atinge o contador cujo gás é ionizado, gerando pulsos que são duplamente amplificados e enviados ao analisador monocanal. O analisador é munido de um discriminador cujas janela e linha de base são ajustadas, de modo que, deixa passar somente os gamas de energia 14,4 keV que irão para o

multicanal que está sincronizado com a fonte. Os dados são levados do multicanal ao microcomputador por um cabo interfacial de comunicação paralela e armazenados em disquetes para posterior ajuste.

Os espectros foram ajustados utilizando uma versão do programa MOSPEC de A. J. Stone, H. J. Aagard e J. Finger adaptado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, e um micro-computador PC-286.

Os dados experimentais são processados fazendo-se um FOLDIN, isto é, a superposição das partes espectro e imagem correspondente às velocidades positivas e negativas da fonte. A curva teórica é obtida através de uma soma de lorentzianas, onde os parâmetros iniciais: intensidades, larguras e posições das linhas, são fornecidos. O ajuste é feito utilizando-se o método iterativo dos mínimos quadráticos que é baseado na minimização da soma dos quadrados dos afastamentos da curva teórica em relação ao espectro experimental. Processado o programa, todos os parâmetros de entrada devidamente ajustados e com seus respectivos erros, são impressos, bem como os espectros teórico e experimental.

As amostras Mössbauer em forma de pó são acondicionadas em cápsulas circulares as quais são levemente pressionadas a fim de obtê-las o mais uniforme possível.

Para a obtenção dos espectros as amostras do vidro Nb-3 foram divididas em três grupos de acordo com a percentagem do ferro dopante:

1º grupo	-	Nb-3 Fe(0,5)
2º grupo		Nb-3 Fe(3,0)
3º grupo		Nb-3 Fe(5,0)

O espectro da amostra do primeiro grupo não apresentou efeito, certamente, devido à pequena concentração de ferro presente na amostra.

As amostras dos segundo e terceiro grupos apresentaram efeito no espectro Mössbauer, e foi fixado um número de contagem em um pouco mais um milhão pois com essa contagem os espectros ficavam bem definidos.

Foram obtidos os espectros na temperatura ambiente destes dois grupos de amostras seguindo sempre a seqüência:

Para uma primeira amostra

Sem tratamento térmico-

- . Tratada em atmosfera de O<sub>2</sub> a 200<sup>o</sup>C
- . Tratada em atmosfera de O<sub>2</sub> a 400<sup>o</sup>C
- . Tratada em atmosfera de O<sub>2</sub> a 600<sup>o</sup>C
- . Tratada em atmosfera de H<sub>2</sub> a 600<sup>o</sup>C

Para uma segunda amostra

Sem tratamento térmico

- . Tratada em atmosfera de H<sub>2</sub> a 200<sup>o</sup>C
- . Tratada em atmosfera de H<sub>2</sub> a 400<sup>o</sup>C
- Tratada em atmosfera de H<sub>2</sub> a 600<sup>o</sup>C
- Tratada em atmosfera de O<sub>2</sub> a 600<sup>o</sup>C

Os tratamentos térmicos foram feitos num forno tubular com orifício da MARSHALL, modelo 1203 que compõe o sistema de tratamento de amostra conforme o esquema da figura 3.8.

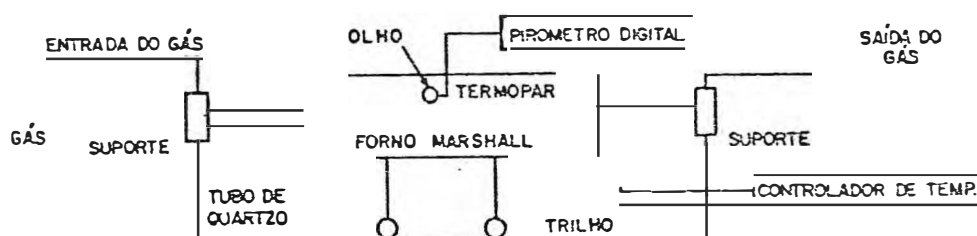


Figura 3.8 Esquema do sistema de tratamento térmico.

As amostras em pó foram colocadas numa barqueta de quartzo e introduzida no tubo, também de quartzo de modo que ela estacionasse no centro do forno bem abaixo do *olho* onde estava colocado o termopar. Depois de atingida a temperatura desejada o tratamento continuou por três horas ao fim do qual o forno foi desligado e deixado acontecer o resfriamento lento até a temperatura ambiente.

### 3.5 Resultados Experimentais e Discussão

Os espectros foram arranjados em série de modo a possibilitar uma análise dos parâmetros Mössbauer resultantes dos processos de oxidação e redução da amostra.

A figura 3.9 mostra os espectros Mössbauer na temperatura ambiente, da série Nb-3 Fe(5,0) desde o seu estado de preparação original (sem tratamento térmico), passando por tratamentos térmicos, em atmosfera de oxigênio com baixa pressão, em temperatura de 200<sup>o</sup>C, 400<sup>o</sup>C e 600<sup>o</sup>C. O espectro da amostra no seu estado de preparação original mostra claramente a existência de íons Fe<sup>+2</sup> e Fe<sup>+3</sup> (Figura 3.9(a)).

Já os espectros da amostra submetida a tratamentos em atmosfera de oxigênio (figura 3.9 (b), (c) e (d)) mostram que a presença de íons Fe<sup>+2</sup> vai diminuindo e a de íons Fe<sup>+3</sup> vai aumentando até atingir 100% de Fe<sup>+3</sup>, a medida que temperatura de tratamento aumenta de 200<sup>o</sup>C para 400<sup>o</sup>C e 600<sup>o</sup>C. Vê-se uma alta eficiência na conversão Fe<sup>+2</sup> → Fe<sup>+3</sup> mostrando que o oxigênio em temperaturas acima de 200<sup>o</sup>C se difunde totalmente pela amostra e que após o tratamento na temperatura de 600<sup>o</sup>C leva oxigênio a todos os sítios de Fe<sup>+2</sup> existentes.

A figura 3.10 mostra os espectros na temperatura ambiente da série Nb-3 Fe(5,0) desde o seu estado de preparação original, passando agora por tratamentos em atmosfera de hidrogênio em temperaturas de 200<sup>o</sup>C, 400<sup>o</sup>C e 600<sup>o</sup>C. Vê-se que do estado de preparação original, a presença de íons Fe<sup>+3</sup> diminui e

a de íons  $\text{Fe}^{+2}$  aumenta até atingir 100% deste íon a medida que se aumenta a temperatura de tratamento. Neste caso a conversão  $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$  também se mostrou um processo muito eficiente.

A figura 3.11 mostra a eficiência do processo de conversão  $\text{Fe}^{+2} \rightleftharpoons \text{Fe}^{+3}$ , quando a amostra original (figura 3.11(a)) é submetida a uma oxidação a  $600^{\circ}\text{C}$  (figura 3.11(b)) seguida de uma redução a  $600^{\circ}\text{C}$  (figura 3.11(c)) e novamente oxidada a  $600^{\circ}\text{C}$  (figura 3.11(d)). Estes processos ocorrem de acordo com a equação [12]

$$2\text{Fe}^{+3} + \text{O}^{-2} \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{+2} + 1/2 \text{O}_2.$$

O sítio de simetria ocupado pelos íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  em compostos de Nióbio é muito discutido na literatura. É bem aceito que o íon  $\text{Fe}^{+3}$  ocupe o lugar de um  $\text{Nb}^{+5}$  no  $\text{NbO}_6$  octaédrico [4,20]. Para compensar a diferença de carga são criadas vacâncias de  $\text{O}^{-2}$ .

Para os íons  $\text{Fe}^{+3}$ , com grandes valores de Desdobramento Quadrupolar ( $\Delta$ ), é suposto que estejam numa coordenação tetraédrica. Enquanto que para os íons  $\text{Fe}^{+2}$ , com maiores valores de  $\Delta$ , é suposto que estejam em coordenação octaédrica, e os de menores valores de  $\Delta$ , em coordenação tetraédrica [22].

Tendo em vista as considerações acima, onde os íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  têm diferentes possibilidades de coordenação, os espectros foram ajustados usando até quatro Lorentzianas.

De acordo com os dados da tabela 3.1 o Desdobramento Quadrupolar sugere que a amostra no estado original apresenta  $\text{Fe}^{+2}$  numa coordenação octaédrica ( $\Delta = 2,18 \text{ mm/s}$ ), já o  $\text{Fe}^{+3}$  em coordenação octaédrica ( $\Delta = 0,44 \text{ mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta = 0,92 \text{ mm/s}$ ) [22].

Depois do processo de redução, em que a banda de  $\text{Fe}^{+3}$  diminui até desaparecer e a de  $\text{Fe}^{+2}$  aumenta até 100%, tem-se, então o  $\text{Fe}^{+2}$  em coordenações octaédrica ( $\Delta = 2,25 \text{ mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta = 1,9 \text{ mm/s}$ ).

No processo de oxidação, em que se tem o inverso, a situação final apresenta  $\text{Fe}^{+3}$  em coordenações octaédrica ( $\Delta = 0,56 \text{ mm/s}$ ) e tetraédrica ( $\Delta = 1,06 \text{ mm/s}$ ).

Depois destes tratamentos térmicos, as amostras em pó foram submetidas à difração de raios-x. As figuras 3.12 e 3.13 mostram que houve formação de micro-cristais, como era esperado.

Os espectros Mössbauer das amostras de Nb-3 Fe(3,0) foram semelhantes aos das amostras de Nb-3 Fe(5,0).

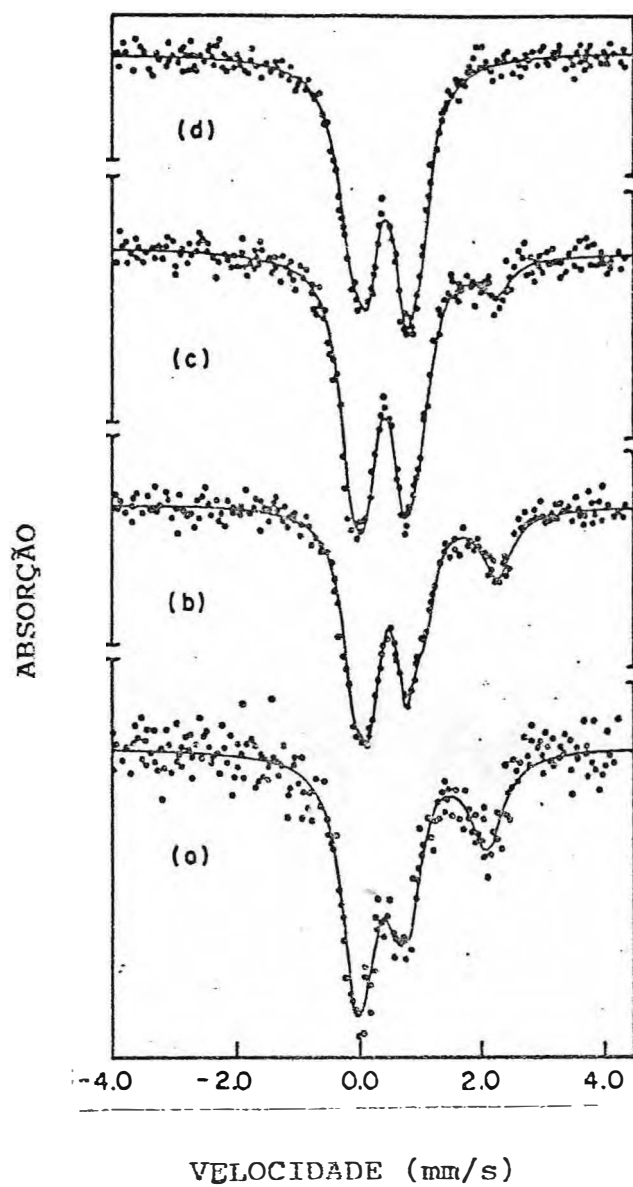


Figura 3.9 Espectros Mössbauer da amostra Nb-3 Fe(5,0)

- (a) sem tratamento térmico;
- (b) tratada em atmosfera de  $O_2$  a  $200^\circ C$ ;
- (c) tratada em atmosfera de  $O_2$  a  $400^\circ C$ ;
- (d) tratada em atmosfera de  $O_2$  a  $600^\circ C$ .

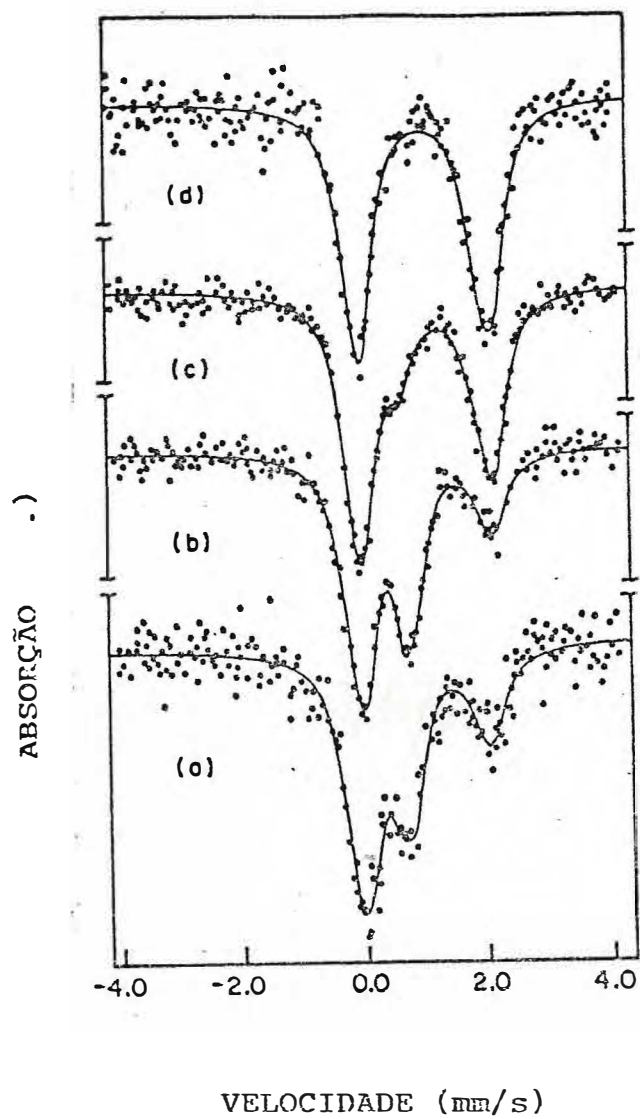


Figura 3.10 Espectro Mössbauer da amostra Nb-3 Fe(5,0)

- (a) sem tratamento térmico;
- (b) tratada em atmosfera de  $H_2$  a  $200^\circ C$ ;
- (c) tratada em atmosfera de  $H_2$  a  $400^\circ C$ ;
- (d) tratada em atmosfera de  $H_2$  a  $600^\circ C$ .

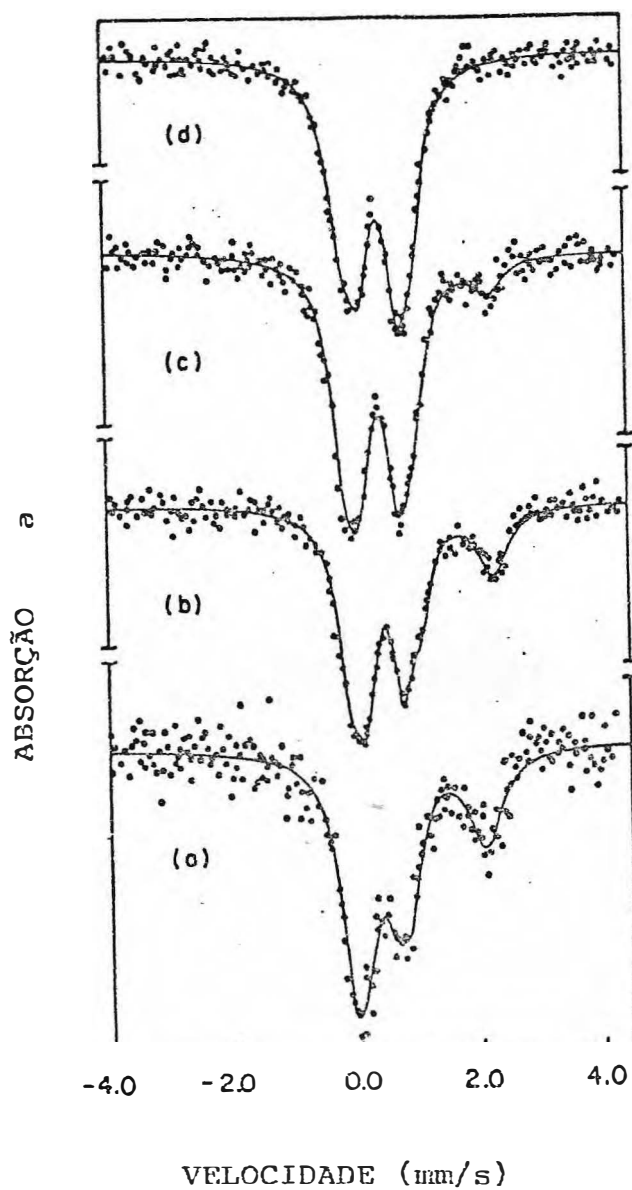


Figura 3.11 Espectro Mössbauer da amostra Nb-3 Fe(5,0)

- (a) sem tratamento térmico;
- (b) oxidada a 600°C;
- (c) depois de oxidada, reduzida a 600°C;
- (d) depois de reduzida, oxidada a 600°C.

FERRO III								FERRO II								
Tetraédrico				Octaédrico				Tetraédrico				Octaédrico				
$\delta_1$	$\Delta_1$	$\Gamma_1$	$A_1$	$\delta_2$	$\Delta_2$	$\Gamma_2$	$A_2$	$\delta_3$	$\Delta_3$	$\Gamma_3$	$A_3$	$\delta_4$	$\Delta_4$	$\Gamma_4$	$A_4$	
ESTADO ORIGINAL																
	0.38	0.92	0.45	32.76	0.38	0.44	0.45	27.19	0.99	2.18	0.65	40.05				
OXIDAÇÃO																
200°C	0.42	1.12	0.39	23.62	0.39	0.58	0.39	45.93	0.98	2.32	0.58	30.46				
400°C	0.36	1.07	0.45	37.60	0.36	0.60	0.45	49.03	0.92	2.45	0.58	13.37				
600°C	0.34	1.06	0.53	59.06	0.36	0.56	0.42	40.94								
REDUÇÃO																
200°C	0.41	0.95	0.39	29.79	0.39	0.53	0.39	35.97	0.96	2.31	0.58	34.24				
400°C					0.41	0.51	0.52	24.94	1.06	2.24	0.52	56.12	0.97	1.88	0.52	18.94
600°C									1.12	2.25	0.52	55.49	1.07	1.90	0.52	44.51
OXIDAÇÃO - REDUÇÃO																
600°C									1.09	2.24	0.52	21.53	1.07	1.73	0.52	78.47
REDUÇÃO - OXIDAÇÃO																
600°C	0.34	1.06	0.39	47.73	0.36	0.45	0.39	52.27								

TABELA 3.1 - Parâmetros Mössbauer da amostra Nb-3 Fe(5,0)

 $\delta$  - Deslocamento Isomérico em mm/s $\Gamma$  - Largura de Linha em mm/s $\Delta$  - Desdobramento Quadrupolar em mm/s

A - Área (%)

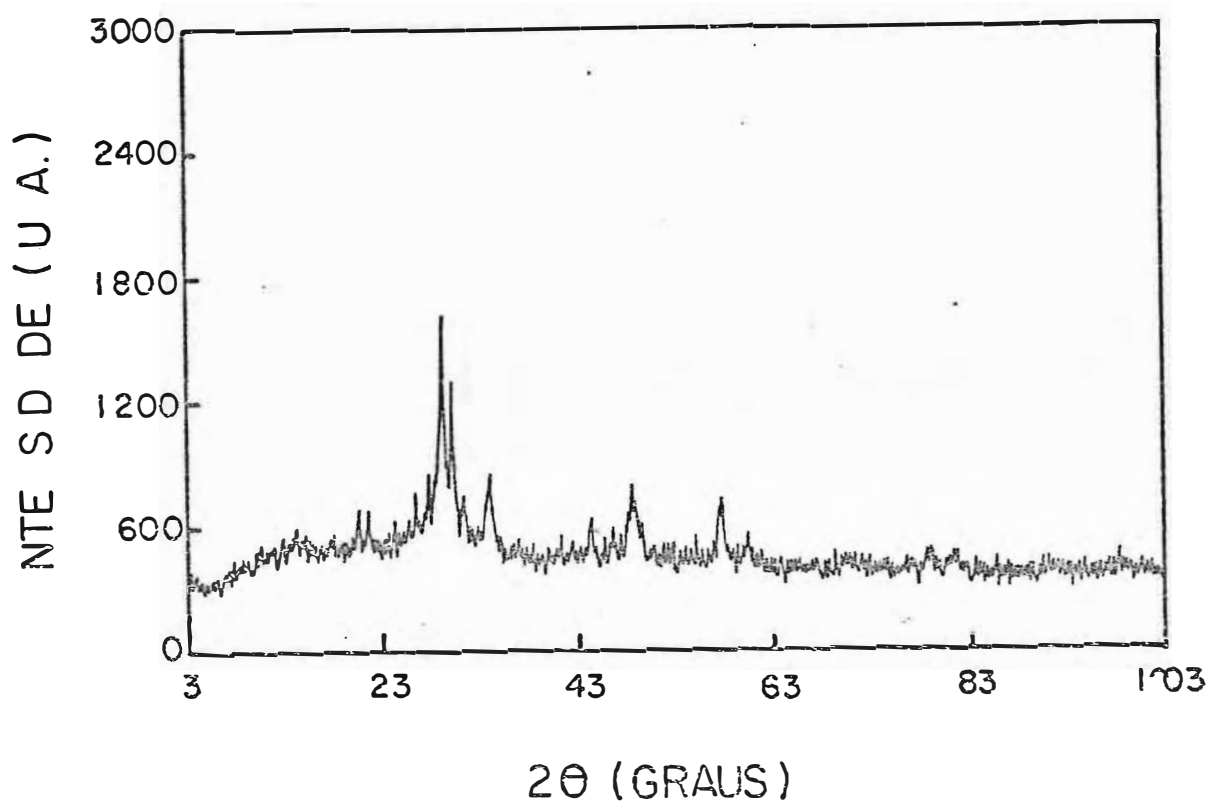


Figura 3.12 Difratoograma de raios-x da amostra Nb-3 Fe(5,0) depois do tratamento térmico em  $O_2$  a  $600^{\circ}C$ .

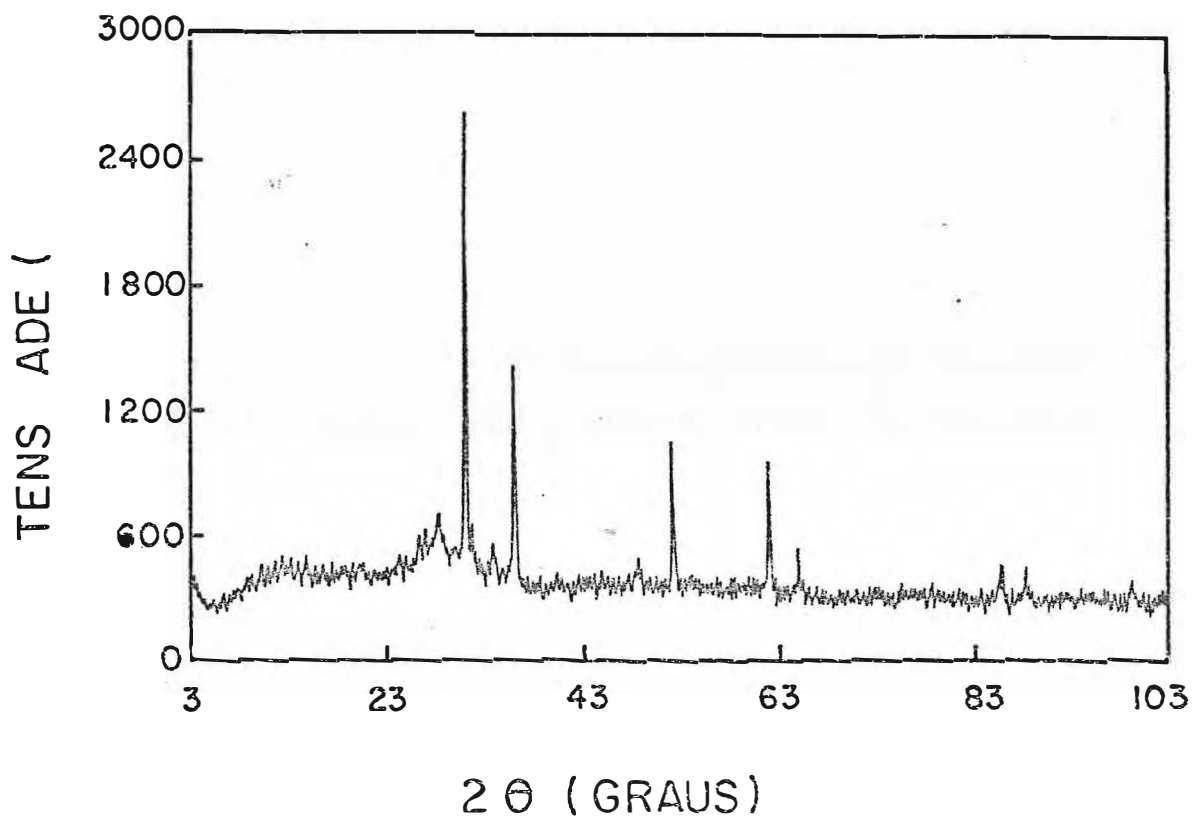


Figura 3.13 Difratoograma de raios-x da amostra Nb-3 Fe(5,0) depois do tratamento térmico em H<sub>2</sub> a 600°C.

## CAPITULO 4

### CORRENTE DE DEPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADA EM VIDROS NIÓBIO-FOSFATOS DOPADOS COM FERRO

#### 4.1 Introdução

Sabe-se que a introdução de impurezas iônicas em cristais ou sólidos amorfos provoca o surgimento de vacâncias de íons, devido a condição de neutralidade da carga elétrica no sólido [13,14]. A interação coulombiana obriga as vacâncias a ocuparem posições próximas aos íons introduzidos, formando um complexo de impurezas-vacâncias. Estas dopagens dão aos sólidos propriedades dipolares elétricas estáveis mesmo em temperaturas acima da ambiente. Tais propriedades têm sido bem estudadas, recentemente, usando-se técnicas como perda dielétrica, corrente termo-iônica, relaxação dielétrica, etc.

Uma técnica bastante usada nas investigações de movimentos de íons alcalinos é a Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada [13,14,15]. Nesta técnica uma amostra é polarizada por um campo elétrico aplicado  $E_0$ , durante um tempo  $t_0$  numa temperatura de polarização  $T_0$ , e depois, levada a uma temperatura bem baixa,  $T_f$ , capaz de fixar os dipolos orientados pelo campo elétrico. A seguir o campo  $E_0$  é removido e a temperatura da amostra é elevada, a uma razão constante  $\beta = dT/dt$ . Aí, então, a relaxação de alguma polarização é detetada como um pico de corrente induzida.

Deve-se a Bucci e Fiesch [16,17] a introdução da Corrente Termo Iônica (ITC) que é a precursora da técnica TSDC, para estudo de processos de relaxação. Esta técnica tem se tornado bastante popular devido a sua sensibilidade na investigação da relaxação de dipolos elétricos em cristais e sólidos amorfos.

Muitos dos vidros de silicatos alcalinos [6] apresentam um ou dois picos de ressonância e um *background* de alta temperatura (HTB) [18].

Os picos de TSDC e o HTB são associados ao movimento de íons alcalinos, sendo este último associado ao movimento translacional iônico responsável pela condutividade DC.

A polarização causada pela condução DC do íon alcalino ou polarização orientacional do íon alcalino com oxigênios não ligantes (NBO), ou alcalino com dipolos mais complexos como  $\text{NbO}_6$  dão os mesmos resultados teóricos para a relaxação.

Neste trabalho a técnica TSDC foi usada para estudar vidros de nióbio-fosfatos dopados com ferro para se conhecer as variações da energia de ativação, tempo de relaxação e temperatura de depolarização destes vidros depois de submetidos a tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes e redutoras.

A seguir é feito um breve resumo teórico da técnica TSDC, necessário para se compreender os resultados experimentais.

#### 4.2 Corrente de Depolarização Termicamente Estimulada (TSDC)

No tratamento teórico do TSDC é considerado um sistema

constituído por elementos discretos conforme a figura 4.1.

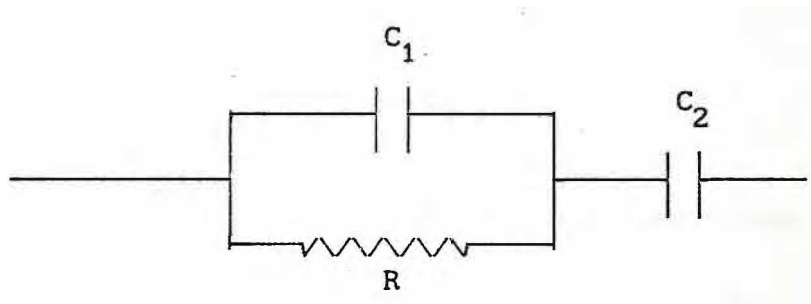


Figura 4.1 Circuito equivalente usado para representar a amostra de vidro no experimento TSDC, onde C é a capacitância e R resistências elétricas.

A amostra é caracterizada por sua capacitância C<sub>1</sub> e resistência R. As cargas interfaciais presentes entre o eletrodo e a amostra são representadas pelo capacitor C<sub>2</sub>.

Este efeito de cargas interfaciais está presente em dielétricos heterogêneos estando associado ao efeito Maxwell-Wagner [19].

$$\text{A resistência elétrica é } R = \frac{d}{\sigma \cdot A} \quad \text{com}$$

$$\sigma(T) = \sigma \cdot \exp \left[ - \frac{E}{kT} \right] \quad (4.1)$$

onde d é a espessura da amostra, A é a área do eletrodo, E a energia de ativação associada a energia para vencer um potencial e T é a temperatura.

Durante o experimento TSDC, o tempo t e a temperatura T são variados simultaneamente, com uma razão de aquecimento linear

$$\frac{dT}{dt} = b \quad (4.2)$$

A corrente como função da temperatura é dada por [20]

$$I(T) = \frac{C_2}{C_1 + C_2} \frac{U.A}{d} \left[ \frac{\sigma_0}{T} \exp(-E/kT) \right] \left[ - \frac{A \cdot \sigma_0}{bd(C_1 + C_2)} \times \right. \\ \left. \times \int_{T_f}^T \frac{1}{T} \exp(-E/kT) dT \right] \quad (4.3)$$

onde  $T_f$  é a temperatura que fixa os dipolos,  $b$  é a taxa de aquecimento e  $U/d$  é o campo polarizador.

O pico da corrente de depolarização é para uma temperatura  $T_p$  tal que :

$$\frac{E}{kT_p} - 1 = \frac{\sigma_0 \cdot A}{bd(C_1 + C_2)} \exp\left(-\frac{E}{kT_p}\right) \quad (4.4)$$

Da equação (4.4) o tempo de relaxação  $\tau_m$  para uma temperatura de pico  $T_m$  dada por  $R(C_1 + C_2)$ , é

$$\tau_m = \frac{T_m}{[b(E/kT_m - 1)]} \quad (4.5)$$

### 4.3 Procedimento Experimental

Os espectros TSDC foram obtidos por um equipamento cujo esquema está mostrado na figura 4.2, composto dos seguintes elementos:

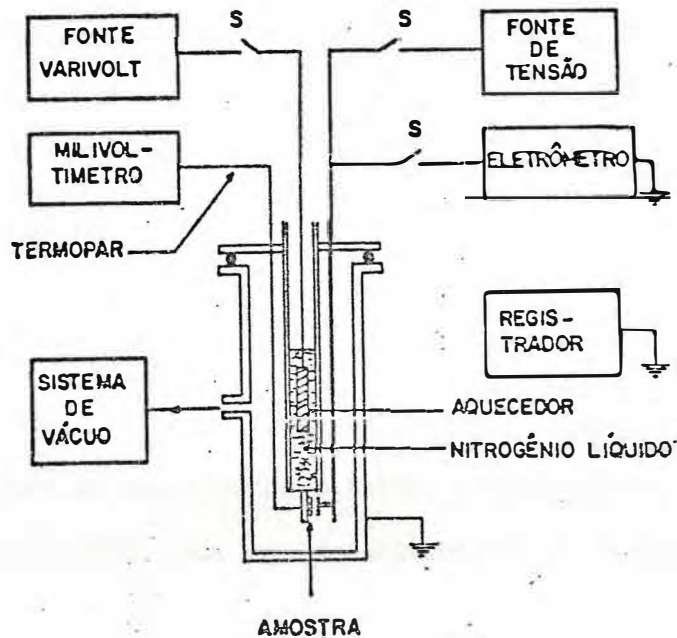


Figura 4.2 Esquema do equipamento para experimentos TSDC

- Fonte Varivolt, tipo VM - 215;
- Multímetro digital HEWLETT-PACKARD, modelo 3564 A;
- Termopar Níquel-cromo;
- Sistema de vácuo composto de bomba EDWARDS, modelo SB63/M5m acoplado a um *trap*;
- Fonte de tensão KEITHLEY, modelo 245 Alta Voltagem;
- Eletroímetro KEITHLEY, modelo 610 C;
- Registrador HEWLETT-PACKARD, modelo 7100BM-12;
- Aquecedor de resistência;
- Criostato construído no Departamento de Física da UFC.

Para se obter o espectro TSDC foram usadas amostras em placas, de aproximadamente  $1,00 \text{ cm}^2$  de área e  $0,5 \text{ mm}$  de espessura, bem polidas e limpas com um solvente orgânico (em geral acetona pura) para evitar qualquer contaminação. Depois de limpas, as amostras foram pintadas nas faces com pó de níquel dissolvido em óleo de banana, tendo o cuidado de não deixar nenhuma condução entre as faces através das bordas. Daí, então, a amostra é colocada dentro do criostato (figura 4.2) onde é feito um vácuo de  $10^{-5}$  milibar. A seguir é aplicada uma d.d.p. nas faces durante uma hora, a fim de polarizar a amostra com o campo  $E_0$ . Passado este tempo ainda com o campo aplicado, é colocado nitrogênio líquido dentro do criostato para fixar a orientação dos dipolos na amostra. Depois de algum tempo o campo é removido e a amostra é aquecida (foi escolhida uma taxa de aquecimento de  $7 \text{ K/min}$ ). Neste momento, estão ligados o eletrômetro (onde é lido a corrente), o milivoltímetro (onde é lido a tensão correspondente a temperatura medida pelo termopar) e o registrador (onde é configurado o espectro).

Os espectros experimentais obtidos foram ajustados em um programa de computador que calcula os vários parâmetros relacionados com o processo de relaxação.

Uma vez fornecido ao computador os valores de temperatura e corrente, o programa ajusta, aos dados experimentais, a melhor curva teórica, usando o método de mínimos quadrados. O algoritmo usado para o ajuste foi desenvolvido pelo Prof. Francisco Alcides Germano do Departamento de Física da UFC. Como valor inicial para a energia de ativação foi usada a

expressão [21]

$$E = 2,446 T^2 / \Delta T \quad (4.6)$$

onde  $T_m$  é a máxima temperatura e  $\Delta T$  a largura de linha.

O resultado desses ajustes fornece, não só os valores da energia de ativação, tempo de relaxação, área de cada pico já descontado o background e temperatura de pico, como também imprime os espectros experimental e teórico.

O tratamento térmico dado às amostras foi em atmosferas oxidante e redutora em temperaturas de 200°C, 400°C e 600°C durante três horas, com posterior resfriamento lento.

Inicialmente o tratamento térmico dado a uma primeira amostra foi em atmosfera de oxigênio. Sempre depois de um tratamento era feita uma medida de TSDC. Para uma segunda amostra, foi dado um tratamento em atmosfera de hidrogênio e, então levada para a medida de TSDC. Depois estas amostras sofreram tratamentos trocados. A que tinha sido oxidada foi reduzida e a reduzida foi oxidada e novamente levadas para a medida de TSDC.

As medidas de TSDC foram feitas para campos aplicados na amostra, correspondentes a zero, 400V, 800V e 1200V.

#### 4.4 Resultados experimentais e Discussão

Os espectros TSDC das amostras de Nb-3 Fe(x), (com x sendo o percentual em massa do dopante que variou de 0,0%, 0,5%, 3,0% e 5,0%), foram arranjados em série de modo a possibilitar a análise dos parâmetros.

A figura 4.3 mostra os espectros da série Nb-3 Fe(x), no

no seu estado de preparação original (sem tratamento térmico), submetidos a uma d.d.p. aplicada de 800V. Nesta figura vê-se claramente que a energia de ativação  $E$ , diminui à medida que se aumenta a concentração do ferro dopante.

A tabela 4.1 mostra a variação da energia de ativação,  $E$ , à medida que se aumenta a concentração do ferro dopante.

Considerada a possibilidade de o processo de relaxação estar associado ao dipolo potássio-vacância, o efeito do ferro dopante no processo de ressonância está presente. Este efeito está associado ao aumento do número de vacâncias e ao mesmo tempo à diminuição da distância dipolar. Tais efeitos provocam uma diminuição na energia de ativação.

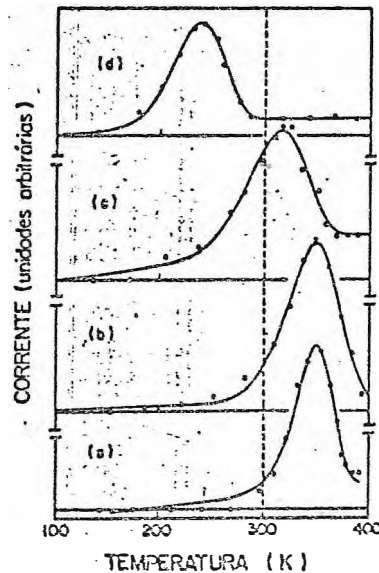


Figura 4.3 Espectro TSDC da série Nb-3 Fe(x) sem tratamento térmico com d.d.p. aplicada de 800V

- (a)  $x = 0,0\%$ ;      (c)  $x = 3,0\%$ ;  
(b)  $x = 0,5\%$ ;      (d)  $x = 5,0\%$ .

U = 800V				
x	T	E	$\tau_p$	$\Delta T$
0,0%	355	0,54	$3,0 \times 10^{-6}$	
0,5%	343	0,38	$4,1 \times 10^{-4}$	12
3,0%	313	0,27	$1,0 \times 10^{-2}$	42
5,0%	233	0,16	$6,4 \times 10^{-2}$	122

Tabela 4.1 Parâmetros TSDC da série Nb-3 Fe(x) com d.d.p. aplicada de 800V.

U - d.d.p. aplicada (V)

x - Concentração de Ferro (%)

T - Temperatura de pico (K)

E - Energia de Ativação (eV)

$\tau$  - Tempo de Relaxação (s)

A figura 4.4 mostra os espectros de uma amostra Nb-3 sem dopagem, inicialmente no estado original, seguido de um tratamento redutor a 600°C e posterior oxidação também a 600°C, com uma d.d.p. aplicada de 800V. Vê-se que depois do tratamento de redução, houve uma diminuição na energia de ativação e depois do processo de oxidação esta energia sobe na direção do estado original (veja também a tabela 4.2). Esta diminuição da energia de ativação pode ser associada à redução do Nióbio ( $Nb^{+5} \rightarrow Nb^{+3}$ ) que cria vacâncias produzindo uma diminuição na energia de ativação.

Observa-se também na tabela 4.2 que este comportamento não é geral para todos os campos.

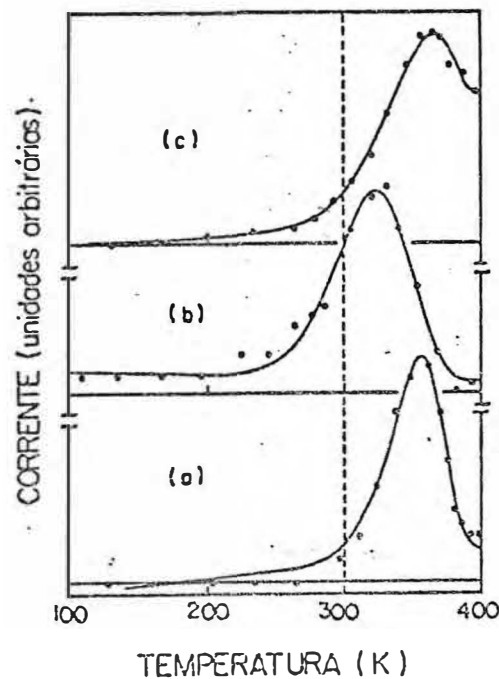


Figura 4.4 Espectro TSDC do Nb-3 não dopado com d.d.p. de 800V. (a) Estado original; (b) Reduzida a 600°C; (c) Depois de reduzida, oxidada a 600°C.

Este efeito também está presente nas amostras dopadas com ferro, (tabela 4.2 e figura 4.5)

Tomando inicialmente uma amostra dopada no estado original (4.5 a) que de acordo com os resultados de Mössbauer apresentam íons de  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  e submetendo-a a um tratamento redutor, observa-se uma diminuição da energia de ativação associada ao aumento da largura de linha. Acredita-se que este efeito esteja associado ao fato de que a presença do íon  $\text{Fe}^{+2}$  substitucional ao  $\text{Nb}^{+5}$  e  $\text{Nb}^{+3}$  na malha é mais eficiente na geração de vacâncias comparada ao  $\text{Fe}^{+3}$ .

No caso da amostra reduzida a energia de ativação passa de 0,25 eV para 0,14 eV e após a oxidação retorna ao valor de 0,25eV (figura 4.5 (b) e (c)) e (tabela 4.2). Esta é uma forte indicação de que os íons de  $\text{Fe}^{+2}$  teriam uma distribuição de sítios bastante alargada se comparada com íons  $\text{Fe}^{+3}$ .

Para as amostras dopadas, este efeito é observado sistematicamente para todos os campos aplicados. Embora nas amostras não dopadas este comportamento não seja geral.

Outro efeito observado nos resultados experimentais é que a temperatura de pico  $T_p$  e a intensidade do pico TSDC dependem da voltagem inicialmente aplicada. Este efeito foi reportados por outros autores [13] e está associado às cargas interfaciais formadas em dielétricos não-homogêneos associados ao efeito Maxwell-Wagner [19]. Ele é bastante pronunciado em dielétricos heterogêneos e especialmente em vidros.

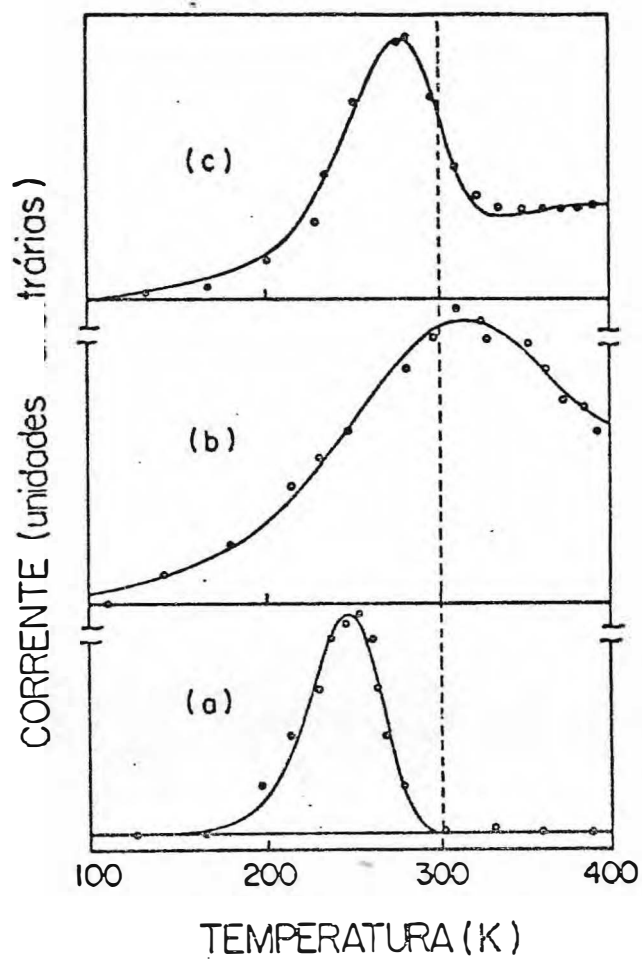


Figura 4.5 Espectro TSDC da amostra de Nb-3 Fe(5,0) com d.d.p. aplicada de 400V.

- (a) sem tratamento térmico;
- (b) reduzida a 600°C e
- (c) oxidada depois reduzida a 600°C.

X = 0%		Sem tratamento	Reduzida	$\Delta T$	Oxidada	$\Delta T$
U = 400V	T <sub>P</sub>	357	334	23	359	- 2
	E	0.63	0.35		0.28	
	$\tau$	$1.7 \times 10^{-7}$	$1.2 \times 10^{-3}$		$3.1 \times 10^{-2}$	
	A	16	9.94		38.6	
U = 800V	T <sub>P</sub>	355	322	33	363	- 8
	E	0.54	0.31		0.35	
	$\tau$	$3.10 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-3}$		$2.6 \times 10^{-3}$	
	A	8.23	9.76		47.1	
U = 1200V	T <sub>P</sub>	348	342	6	358	-10
	E	0.42	0.46		0.26	
	$\tau$	$2 \times 10^{-4}$	$3 \times 10^{-5}$		$6.7 \times 10^{-2}$	
	A	8.75	5.04		13.36	
X = 5%						
U = 400V	T <sub>P</sub>	253	297	-44	277	-24
	E	0.25	0.14		0.25	
	$\tau$	$1.49 \times 10^{-3}$	2.14		$4.3 \times 10^{-3}$	
	A	4.49	6.23		30.3	
U = 800V	T <sub>P</sub>	233	312	-79	279	-46
	E	0.16	0.14		0.25	
	$\tau$	$6.4 \times 10^{-2}$	2.62		$5.6 \times 10^{-3}$	
	A	27.5	7.34		54.9	
U = 1200V	T <sub>P</sub>	258	338	-80	282	-24
	E	0.25	0.16		0.29	
	$\tau$	$1.5 \times 10^{-3}$	1.64		$9.7 \times 10^{-4}$	
	A	4.8	4.84		10.5	

Tabela 4.2 - Parâmetros TSDC do Nb-3 não dopados e dopados seguidos de tratamentos redutores e oxidantes com diferentes d.d.p. aplicadas

X - Concentração de Ferro (%)

$\tau$  - Tempo de Relaxação (s)

U - d.d.p. aplicada (V)

A - Amplitude máxima ( $\times 10^{-13}$ A)

E - Energia de Ativação (eV)

T<sub>P</sub>- Temperatura de pico (K)

Deve ser citado que o tratamento na amostra em pó é mais efetivo se comparado ao tratamento das amostras em placas. O espectro Mössbauer da mesma amostra submetida ao mesmo tratamento térmico mas em forma de placas é equivalente ao da figura 3.9 c de forma que este tratamento não leva a formação de microcristais conforme difratograma de raio-x desta mesma amostra (figura 4.6).

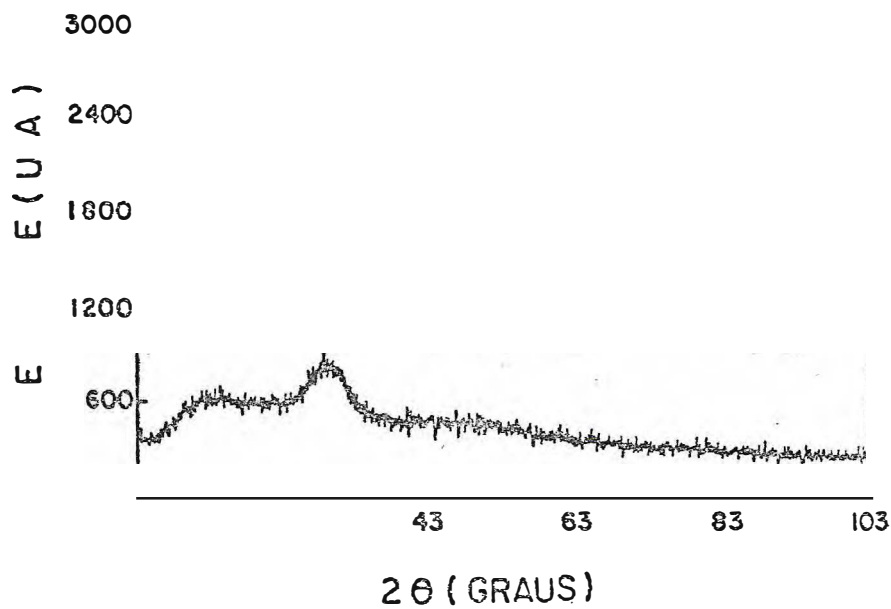


Figura 4.6 Difratograma de raio-x do Nb-3 Fe(5,0) tratada em placas em atmosfera de oxigênio a 600°C.

## CAPITULO 5

### CONCLUSÕES

Os resultados de TSDC mostraram que o processo de geração de vacâncias está associado ao ferro dopante tendo o íon  $\text{Fe}^{+2}$  apresentado uma grande largura de linha inomogênea que proporcionou um aumento médio de três ordens de grandezas nos tempos de relaxação comparativamente ao íon  $\text{Fe}^{+3}$ .

Observou-se também efeito de variação de dopagem de ferro, bem como efeito de campo de polarização associados às cargas superficiais via efeito de Maxwell-Wagner.

O espectro Mössbauer sugere que os íons  $\text{Fe}^{+2}$  e  $\text{Fe}^{+3}$  podem, cada um, ocupar sítios de valência octaédrica e tetraédrica, sendo os parâmetros bastante característicos de uma estrutura vítrea. As larguras de linha das distribuições de sítios para o  $\text{Fe}^{+2}$  apresentam-se maiores, comparativamente ao  $\text{Fe}^{+3}$  o que está de acordo com os resultados de TSDC.

Acredita-se que uma maior compreensão destes materiais poderão advir de um estudo que abordasse pontos como:

- Espectroscopia Mössbauer e TSDC para temperaturas mais elevadas.
- Outras composições com variações nos percentuais de Nióbio, Potássio e maiores concentrações de Ferro.
- Estudo do efeito da temperatura de preparação ( $T_m$ ) na ressonância TSDC.
- Estudo de espectroscopia Ramam e Infravermelho para

uma perfeita compreensão dos modos vibracionais associados aos diversos complexos existentes no vidro.

- Acompanhamento da formação de microcristais no vidro, via Difração de raios-x, com temperatura de tratamento variável.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] VOGEL, E. M. J. Am. Ceram. Soc. 72, 719 (1989).
- [2] VOGEL, E. M., KONSINSKI, & POWER, J. D., J. Non-Cryst. Solids, 107, 244 (1989).
- [3] TATSUMISAGO, M., HAMADO, A. MINAMI, T., J. Am. Ceram. Soc. 66,117 (1983).
- [4] KOVSKAYA, G. E. Rach & BOBKOVA, N. M., J. Non-Cryst. Solids, 90, 617 (1983).
- [5] HUAN XIU, G., ZHON Geai, W. & SHIZHUI, W., J. Non-Cryst. Solids, 122, 332 (1989).
- [6] SCHOLZE, H. - Le verre - natura, structure et propriétés, Paris, Institut du Verre, (1980).
- [7] STRNAD, Z. - Glass-ceramic materials, vol. 8, Amsterdam, Elsevier, (1980).
- [8] WEINBERG, M. C.; UHLMANN, D. R.; ZANOTTO, E. D. - J. Am. Ceram. Soc. 72, 2054 (1989).
- [9] GOLDANSKI, V. I. and MAKAROV, E. F., "Fundamentals of Gamma-Ressonance Spectroscopy" in Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy, ed. by V. I. Goldanski and R. H. Herber (Academic Press, N. York (1971).
- [10] GREENWOOD, N. N. and GIBB, T. C., Mössbauer Spectroscopy (Chapman and Hall Ltd., London (1971).
- [11] WERTHEIM, G. K., Mössbauer Effect: Principles and Applications (Academic Press, N. York (1964).
- [12] BARBOSA, P. C., PAIVA, J. A. C., MENDES FILHO, J., HERNANDES, A. C., ANDREETA, J. P. and SOMBRA, S. B., Phys. Stat. Sol.

- 125, 723 (1991).
- [13] LIDIARD, A. B., *Hanbuch de Physik*, ed. S.Flügge, vol. 20 (1955).
- [14] LIDIARD, A. B., *Proceedings of the Bristol Conference on Defects in Cristaline Solids*, The Physical Society, London, (1955).
- [15] HONG, C. M., DAY, D. E., *J. Mater. Sci.*, 14, 2493 (1979).
- [16] BUCCI AND FIESCHI, *Phys. Rew. Lett.*, 12, 16 (1964).
- [17] LÜTY, F. *Phy. Rew.*, B10, 3677 (1974).
- [18] DOI, A. and DAY, d.e., *J. Appl. Phys.*, 52, 3433 (1981).
- [19] HIPPEL, Von A. R., *Dielectric and Waves* , MIT Press, Cambridge Mass., 100 (1966).
- [20] VANDERSCHUEREM, J. & GASIOT, J., *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, ed. P. Brawnlich Springer, Berlin, cap. 4 (1979).
- [21] GERMANO, F. H., *Estudo de Cristais Halogenetos Alcalinos Impurificados com íons cianetos e íons divalentes*, Tese de Mestrado, UFC, (1981).
- [22] MONTENERO, A. FRIGGERI, M., GIORI, D. C. BELKHIRIA, N. & PYE, L. D., *J. Non. Crys. Sol.* 84, 45 (1986).