

# Medida de pequenas concentrações de gadolínio em céria ( $\text{CeO}_2$ ) e magnésia ( $\text{MgO}$ ) usando ressonância magnética eletrônica\*

R. S. de Biasi\*\* e M.L.N. Grillo\*\*\*

## RESUMO

As larguras de linha de ressonância magnética eletrônica do  $\text{Gd}^{3+}$  em céria e magnésia foram medidas em amostras dopadas com pequenas concentrações (até 1,0 mol%) de Gd. Constatou-se que a largura de linha varia de forma previsível com a concentração de Gd. Os resultados experimentais mostram que a técnica pode ser usada para medir, de forma rápida e não-destrutiva, pequenas concentrações de Gd em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$ .

## INTRODUÇÃO

A céria ( $\text{CeO}_2$ ) e a magnésia ( $\text{MgO}$ ) são materiais cerâmicos com muitas aplicações comerciais cujas propriedades elétricas e mecânicas podem ser consideravelmente afetadas pela presença de aditivos como o gadolínio.<sup>1-4</sup> Em muitas aplicações, portanto, é importante conhecer a concentração de Gd como impureza nesses materiais. Este contaminante pode estar presente na matéria-prima ou ser introduzido durante o processo de fabricação.

Os métodos usuais para determinar a concentração de Gd são a análise química e a es-

pectroscopia de absorção atômica. Embora sejam precisos, os dois métodos são destrutivos e relativamente lentos. O presente trabalho examina a possibilidade de usar a ressonância magnética eletrônica (RME), um método essencialmente não destrutivo, para medir pequenas concentrações de Gd em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$ .

A intensidade do espectro de absorção é o parâmetro de RME que está relacionado mais de perto à concentração de uma impureza. Depende, porém, de vários parâmetros instrumentais que são difíceis de determinar com precisão, como, por exemplo, a potência de micro-ondas e o fator de preenchimento da cavi-

\* Tradução do artigo: R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, Measurement of Small Concentrations of Gadolinium in Ceria ( $\text{CeO}_2$ ) and Magnesia ( $\text{MgO}$ ) Using Electron Magnetic Resonance, J. Am. Ceram. Soc. 91 (2008) 3469.

\*\* Engenheiro Eletrônico (PUC/RJ), Mestre em Ciências em Engenharia Eletrônica (PUC/RJ) e Ph.D. em Engenharia Eletrônica (Universidade de Washington, Seattle, EUA). É Professor Titular do IME.

\*\*\* Bacharel em Física (UERJ), Mestre em Ciências em Física (PUC) e Doutora em Física (UFRJ). É Professora Adjunta da UERJ.

dade. A largura de linha do espectro de absorção é outro parâmetro que está relacionado à concentração da impureza e que, dentro de certos limites, não depende dos parâmetros instrumentais. Por essa razão, o presente estudo investigou a possibilidade de usar a largura de linha de RME como parâmetro para medir concentrações absolutas. Supusemos que todos os íons de Gd estavam presentes como  $Gd^{3+}$ , que é o estado de valência mais estável<sup>5,6</sup> em  $CeO_2$  e  $MgO$ .

## TEORIA

### RME de $Gd^{3+}$ em monocristais de $CeO_2$ e $MgO$

O espectro de RME de  $Gd^{3+}$  em sítios substitucionais de  $CeO_2$  monocristalino é bem conhecido<sup>7</sup> e pode ser interpretado usando o hamiltoniano de spin

$$\mathcal{H} = g\beta(H_x S_x + H_y S_y + H_z S_z) + B_4[O_4^0 + 5O_4^4] + B_6[O_6^0 - 21O_6^4] \quad (1)$$

onde  $g$  é o fator de desdobramento espectroscópico;  $\beta$  é o magneton de Bohr;  $H_x$ ,  $H_y$  e  $H_z$  são as componentes do campo magnético aplicado;  $S_x$ ,  $S_y$  e  $S_z$  são as componentes do operador spin eletrônico;  $O_4^0$ ,  $O_4^4$ ,  $O_6^0$  e  $O_6^4$  são os operadores de campo cristalino; e  $B_4$  e  $B_6$  são parâmetros determinados experimentalmente. Os valores à temperatura ambiente<sup>4</sup> de  $g$ ,  $B_4$  e  $B_6$  são  $g = 1,991$ ,  $B_4 = -860 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  e  $B_6 = -2,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ .

A análise do espectro de RME em monocristais de óxido de magnésio dopados com gadolínio<sup>6</sup> mostra que íons de gadolínio trivalentes substituem os íons de magnésio na rede cristalina. O espectro à temperatura ambiente pode ser descrito pelo hamiltoniano de spin dado pela Eq. (1) com  $g = 1,9920$ ,  $B_4 = -56 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  e  $B_6 = 1,7 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ .

### RME de $Gd^{3+}$ em policristais de $CeO_2$ e $MgO$

A largura de linha de RME de  $Gd^{3+}$  em amostras policristalinas pode ser expressa na forma<sup>8</sup>

$$\Delta H_{pp} = \Delta H_o + \Delta H_d \quad (2)$$

onde  $\Delta H_o$  é a largura de linha intrínseca e  $\Delta H_d$  é o alargamento produzido por interações dipolares. Para uma dada impureza paramagnética e uma dada transição,  $\Delta H_o$  é constante e  $\Delta H_d$  é função da concentração de impurezas.

O fato de que  $\Delta H_d$  é função da concentração de impurezas significa que a largura de linha de RME pode ser usada para medir, de forma não destrutiva, pequenas concentrações de impurezas paramagnéticas em amostras policristalinas. Na verdade, o método já foi usado para medir pequenas concentrações de Cr e Mn na magnésia,<sup>9</sup> de Cr e Fe na alumina<sup>10</sup> e no rutilo<sup>11</sup> e de Mn na cal.<sup>12</sup> No presente trabalho, o mesmo método foi aplicado aos sistemas  $Gd^{3+}:CeO_2$  e  $Gd^{3+}:MgO$ .

## MÉTODO EXPERIMENTAL

As amostras usadas neste trabalho foram preparadas por técnicas cerâmicas convencionais usando  $CeO_2$ ,  $MgO$  e  $Gd_2O_3$  de alta pureza. As amostras foram dopadas com diferentes concentrações de Gd na faixa de 0,10 a 1,00 mol%. A sinterização final foi realizada por 24 horas a 1.200 °C em atmosfera ambiente. Os espectros de difração de raios X (um espectro típico é mostrado na Fig. 1) corresponderam, dentro do erro experimental, aos espectros da céria e da magnésia. Nenhuma outra fase foi observada.

Os espectros de RME foram obtidos a 300 K e 9,50 GHz, usando pequenas quantidades do material (cerca de 1 g) em forma de pó. O campo de modulação usado foi 0,01 mT. O campo

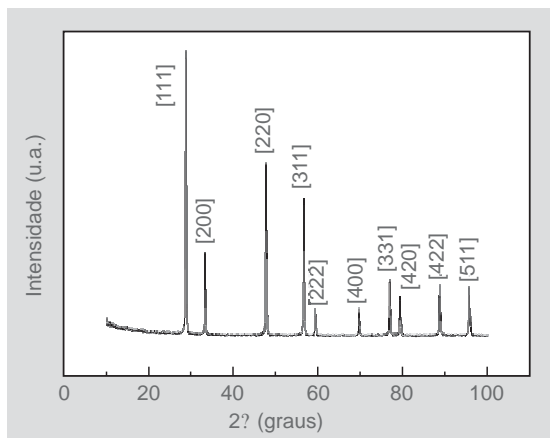


Fig. 1 – Espectro de difração de raios X de uma amostra de  $\text{CeO}_2$  dopada com 1,0 mol% Gd. Os índices foram extraídos do JCPDS nº 43-1002.

magnético foi calibrado com um gaussímetro de ressonância de prótons.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectros de RME

A Fig. 2 mostra o espectro de uma amostra de  $\text{CeO}_2$  típica. Todas as linhas podem ser identificadas como pontos de retorno do hamiltoniano de spin dado pela Eq. (1). Em princípio, os

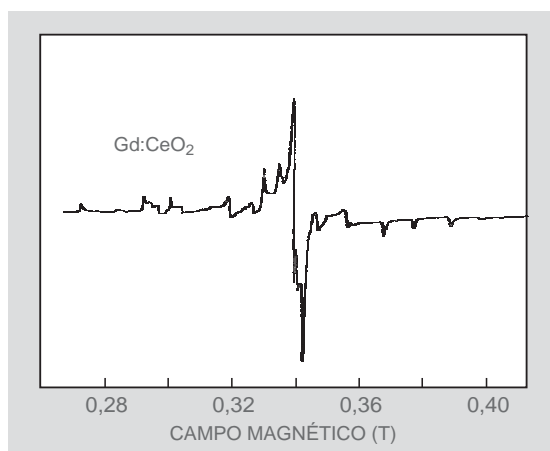


Fig. 2 – Espectro de ressonância magnética eletrônica de uma amostra de  $\text{CeO}_2$  dopada com 0,01 mol% Gd. A seta mostra a linha usada para medir a largura de linha do espectro.

dados de concentração podem ser extraídos de qualquer uma das linhas do espectro do pó. Escolhemos a linha indicada por uma seta na Fig. 2, que corresponde à transição  $+3/2 \leftrightarrow +1/2$ ,  $\theta = 45^\circ$ , porque tem uma amplitude razoável e está bem separada das outras linhas.

A Fig. 3 mostra o espectro de uma amostra de MgO típica. Apenas a linha correspondente a transição  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  é observada; as linhas associadas às outras transições são provavelmente largas demais no espectro do pó para serem vistas separadamente. O valor de  $g$  desta linha é  $1,9920 \pm 0,0005$ , em boa concordância com o valor medido por Abraham *et al.*<sup>6</sup>

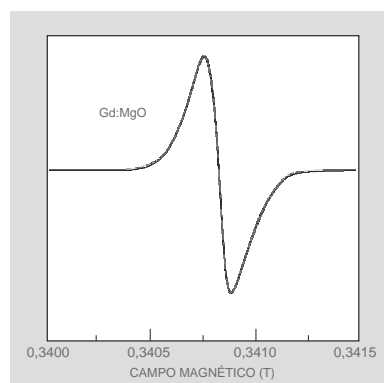


Fig. 3 – Espectro de ressonância magnética eletrônica de uma amostra de MgO dopada com 0,8 mol% Gd.

### Varição da largura de linha com a concentração

A Fig. 4 mostra a largura de linha da transição  $3/2 \leftrightarrow +1/2$ ,  $\theta = 45^\circ$  em  $\text{CeO}_2$  dopado com Gd em função da concentração de Gd. Os dados experimentais se ajustam bem à equação teórica<sup>13</sup>

$$\Delta H_{pp} = 0.55 + 400 f (1 - f)^{78} \quad (3)$$

onde  $\Delta H_{pp}$  é a largura de linha em mT e  $f$  é a concentração de Gd em mol%.

A Fig. 5 mostra a largura de linha da transição  $+1/2 \leftrightarrow -1/2$  em MgO dopado com Gd em

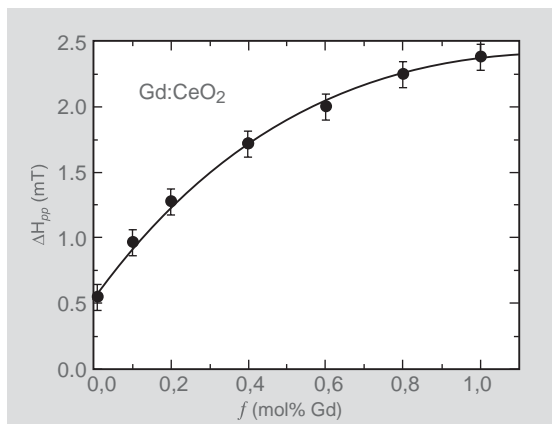


Fig. 4 – Variação com a concentração da largura de linha,  $\Delta H_{pp}$ , em amostras de  $\text{CeO}_2$  dopadas com Gd. A curva é teórica (veja a Eq. (3)); os pontos representam dados experimentais.

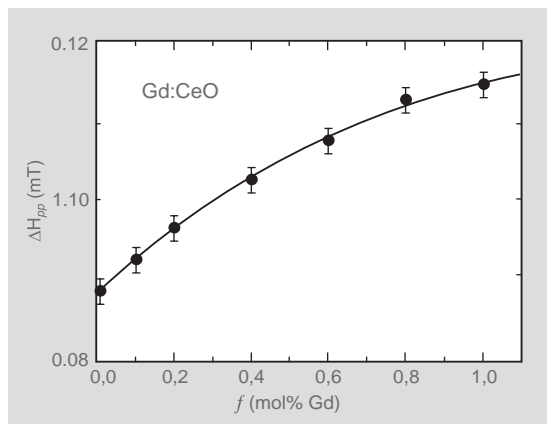


Fig. 5 – Variação com a concentração da largura de linha,  $\Delta H_{pp}$ , em amostras de  $\text{MgO}$  dopadas com Gd. A curva é teórica (veja a Eq. (4)); os pontos representam dados experimentais.


função da concentração de Gd. Os dados experimentais se ajustam bem à equação teórica<sup>14</sup>

$$\Delta H_{pp} = 0.089 + 4.5 f (1 - f)^{54} \quad (4)$$

onde  $\Delta H_{pp}$  é a largura de linha em mT e  $f$  é a concentração de Gd em mol%.

Usando as Eqs. (3) e (4), é possível determinar a concentração de Gd em uma amostra de  $\text{CeO}_2$  ou  $\text{MgO}$  a partir do valor experimental da largura de linha de RME do gadolínio.

## 5. CONCLUSÃO

Um método rápido e não destrutivo, baseado na medida da largura de linha de RME do  $\text{Gd}^{3+}$ , é proposto para determinar pequenas concentrações de Gd em  $\text{CeO}_2$  e  $\text{MgO}$ . Sua utilidade, em comparação com métodos mais tradicionais como análise química, parece ser limitada apenas pelo fato de que requer equipamentos sofisticados. 

## REFERÊNCIAS

- [1] E. Ruiz-Trejo e J. Maier, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) B583.
- [2] V.V. Ivanov, V.R. Khurstov, Yu.A. Kotov, A.I. Medvedev, A.M. Murzakaev, S.N. Shkerin e A.V. Nikonov, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007) 1041.
- [3] N. Saito, D. Nakata, A. Umemoto e K. Nakashima, *J. Jpn. Inst. Met.* 69 (2005) 152.
- [4] L. Chen, C.L. Chen, X. Chen, W. Donner, S.W. Liu, Y. Lin, D.X. Huang e A.J. Jacobson, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4737.
- [5] M. Figaj e K.D. Becker, *Solid State Ionics* 141 (2001) 507.
- [6] M.M. Abraham, L.A. Boatner, Y. Chen, J.L. Kolopus e R.W. Reynolds, *Phys. Rev. B* 4 (1971) 2853.
- [7] V. Vinokurov, Z.N. Zonn e V.A. Ioffe, *Soviet Phys. Solid State* 7 (1965) 814.
- [8] R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, *J. Alloys Comp.* 282 (1999) 5.
- [9] R.S. de Biasi e A.A.R. Fernandes, *J. Am. Ceram. Soc.* 67 (1984) C-173.
- [10] R.S. de Biasi e D.C.S. Rodrigues, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) 409.
- [11] R.S. de Biasi, A.A.R. Fernandes e M.L.N. Grillo, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 223.
- [12] R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, *J. Am. Ceram. Soc.* 86 (2003) 195.
- [13] R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1973.
- [14] R.S. de Biasi e M.L.N. Grillo, *J. Phys. Chem. Solids* 65 (2004) 1207.