



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



**Tese de Doutorado**

**"Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por Espectrometria de Massa de Íons Secundários "**



**Autor: Antônio Márcio J. Mucci Daniel**  
**Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni**



**Dezembro de 2009**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Antônio Márcio J. Mucci Daniel

"Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
por Espectrometria de Massa de Íons Secundários"

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais  
Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni

Ouro Preto, dezembro de 2009

D184e

Daniel, Antônio Márcio J. Mucci.

Estudo da difusão do oxigênio em cerâmicas à base de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por espectrometria de massa de íons secundários [manuscrito] / Antônio Márcio J. Mucci Daniel. – 2009.

xiv, 108 f.: il. color., grafs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Antônio Claret Soares Sabioni.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Difusão - Teses. 2. Oxigênio - Teses. 3. Contorno de grão - Teses.  
4. Difusão em sólidos - Teses. I. Universidade Federal de Ouro Preto. II. Título.

CDU: 543.51

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**UFOP - CETEC - UEMG**  
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO-Bi2O3  
por Espectrometria de Massa de Íons Secundários”**

**Autor: Antônio Márcio J. Mucci Daniel**

Dissertação defendida e aprovada, em 21 de dezembro de 2009, pela banca  
examinadora constituída pelos professores:

Prof. Antônio Claret Soares Sabioni (Doutor) – Orientador  
Universidade Federal de Ouro Preto / REDEMAT / DEFIS

Prof. Demétrio Artur Werner Soares (Doutor)  
Universidade Federal de Itajubá

Prof. Wilmar Barbosa Ferraz (Doutor)  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN

Profª Ana Maria Matilde dos Santos (Doutora)  
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear/CNEN

Profª Maria Auxiliadora Neves Nogueira (Doutora)  
Universidade Federal de Ouro Preto / DEFIS

Ao meu pai (in memorium), minha mãe,  
esposa, filhos, irmãos e amigos.

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente, os meus agradecimentos a Deus pela força espiritual.

Aos professores da REDEMAT pelo esforço e empenho a que me foi dedicado durante todo este trajeto.

Ao professor e orientador Dr. Antônio Claret Soares Sabioni, contemporâneo e amigo, pela tolerância, paciência e dedicação em todos os momentos, principalmente aqueles mais difíceis. Ao professor os meus sinceros agradecimentos.

Ao Dr. Wilmar Barbosa Ferraz pela colaboração com os trabalhos referentes à prensagem e sinterização das amostras e pela participação nesta banca examinadora.

Ao Dr. Demétrio Artur Werner Soares pela participação em banca examinadora e colaborações pertinentes a este trabalho.

À Dra. Ana Maria Matilde dos Santos em aceitar o convite para fazer parte dessa comissão examinadora.

À Professora Dra. Maria Auxiliadora Neves Nogueira pela grande amizade, incentivo e participação também em banca examinadora.

À Fundação de Amparo à Pesquisa no Estado de Minas Gerais-FAPEMIG, pelo suporte dado a este projeto de pesquisa.

Aos funcionários do Laboratório de Microanálises do Departamento de Geologia da UFOP pelas trabalhos prestados referentes às análises de microscopia e EDS das amostras.

À Ana, secretária da REDEMAT, pela amizade e os serviços prestados.

Aos meus colegas do Laboratório de Difusão em Materiais pelas amizades e pelas contribuições no âmbito deste trabalho.

Ao Instituto Federal de Educação Tecnológica de Ouro Preto (IFET-OP), no qual leciono há vários anos, pela minha liberação, em alguns momentos, durante o trajeto desse curso.

Ao colega Rafael Witter Dias Pais, ou melhor, amigo, parceiro em todos os momentos, que dividiu comigo uma parte desse trabalho no qual eu pude seguir com firmeza e perseverança.

A João Nepomuceno Veiga de Souza pelo apoio, incentivo e a amizade durante toda a trajetória dessa pesquisa.

Aos meus pais que tanto me apoiaram e também oraram por mim, ofereço a eles este trabalho.

Aos meus filhos, pelo carinho e estímulos, e a minha esposa pelo companheirismo e compreensão nos momentos da minha ausência.

Enfim, a todos aqueles que diretamente e indiretamente contribuíram para que este trabalho de tese fosse concluído.

# SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	iv
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	ix
<b>LISTA DE TABELAS</b>	xii
<b>RESUMO</b>	xiii
<b>ABSTRACT</b>	xiv
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2 – OBJETIVOS</b>	3
<b>3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	4
<b>3.1 – Defeitos pontuais em cerâmicas</b>	4
<b>3.1.1 – Reações de formação de defeitos</b>	7
<b>3.1.2 – Concentração de defeitos em equilíbrio</b>	9
<b>3.2 – Teoria da sinterização</b>	11
<b>3.2.1 – Introdução</b>	11
<b>3.2.2 – Tipos de sinterização</b>	12
<b>3.2.3 – Descrição dos estágios de uma sinterização convencional</b>	12
<b>3.3 – Varistores</b>	13
<b>3.3.1 – Introdução</b>	13
<b>3.3.2 – Característica (I-V) de um varistor</b>	14
<b>3.3.3 – Circuito eletrônico típico com varistor</b>	15
<b>3.3.4 – Varistores à base de ZnO</b>	16
<b>3.3.5 – Varistores de ZnO dopados com Bi</b>	17
<b>3.3.5.1 – Considerações gerais</b>	17
<b>3.3.5.2 – Crescimento de grão</b>	18
<b>3.3.5.3 – Estado da arte da fabricação de varistores baseados em ZnO</b>	19
<b>3.3.6 – Processo de degradação</b>	21
<b>3.3.7 – Métodos de prevenção da degradação</b>	22



3.3.8 – Efeitos de aditivos	23
3.3.9 – Barreira de Schottky	23
3.3.10 – Camada de depleção	27
3.4 – Difusão em sólidos	29
3.4.1 – Considerações gerais	29
3.4.2 – Leis de Fick	30
3.4.3 – Mecanismos da difusão	32
3.4.4 – Relação entre defeitos pontuais e difusão	34
3.4.5 – Influência da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a difusão em óxidos	35
3.4.6 – Difusão em volume	38
3.4.7 – Solução da segunda lei de Fick para difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante	38
3.4.8 – Difusão em contornos de grãos	39
3.4.9 – Cinéticas de difusão	40
3.4.10 – Modelos para determinação de coeficientes de difusão intergranular	42
3.4.11 – Difusão aparente	45
3.4.12 – Efeito do tamanho de grão	46
3.4.13 – Técnicas experimentais de estudo da difusão em sólidos	47
3.4.13.1 – Espectrometria de massa de íons secundários	47
3.4.13.2 – Princípio de funcionamento	48
3.4.13.3 – Instrumentação	49
3.4.13.4 – Medida de perfis de difusão em profundidade	50
3.4.13.5 – Perfis de concentração em estudos de autodifusão	51
3.5 – Estado da arte da difusão do oxigênio no ZnO	53
3.5.1 – Defeitos pontuais no ZnO	53
3.5.2 – Difusão do oxigênio no ZnO	59
3.5.3 – Evaporação do ZnO a temperaturas elevadas	64
4 – MATERIAIS E MÉTODOS	65
4.1 – Materiais	65
4.2 – Métodos experimentais	65

4.2.1 – Fabricação dos policristais de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66
4.2.2 – Caracterização dos poliscristais de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do varistor comercial	68
4.2.3 – Pré-tratamento térmico de difusão do <sup>18</sup> O no ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	74
4.2.4 – Tratamento térmicos de difusão do <sup>18</sup> O no ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	74
4.2.5 – Determinação dos perfis de difusão do <sup>18</sup> O no ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	76
4.2.6 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos	77
4.2.6.1 – Determinação dos coeficientes de difusão em volume	77
4.2.6.2 – Determinação dos coeficientes de difusão em contornos de grãos	77
<b>5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	78
5.1 – Difusão do oxigênio em cerâmica de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78
5.1.1 – Microestruturas das amostras de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	78
5.1.2 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos	81
5.1.3 – Comparação das difusividades do oxigênio no ZnO puro e no ZnO-0,5%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85
5.1.4 – Efeito do bismuto sobre o coeficiente de difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos	87
5.2 – Difusão do oxigênio no varistor comercial à base de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88
5.2.1 – Microestrutura do varistor comercial	88
5.2.2 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos	89
5.2.3 – Efeito das impurezas sobre a difusão do oxigênio no varistor comercial	95
5.2.4 – Comparações das difusividades do oxigênio no ZnO puro, no ZnO-0,5%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	96
<b>6 – CONCLUSÕES</b>	100
<b>7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	102

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 3.1:</b> Representação esquemática do defeito tipo Frenkel em um sólido iônico do tipo (MO)	7
<b>Figura 3.2:</b> Representação esquemática do defeito tipo Schottky em um sólido iônico do tipo (MO)	7
<b>Figura 3.3:</b> Estágios da sinterização convencional: a e b-inicial, c-intermediário e d-final	13
<b>Figura 3.4:</b> Características corrente-voltagem de um varistor	15
<b>Figura 3.5:</b> Circuito eletrônico típico com varistor	16
<b>Figura 3.6:</b> Circuito de proteção para linhas de telefone	17
<b>Figura 3.7:</b> Microestrutura do varistor comercial utilizado neste trabalho	21
<b>Figura 3.8:</b> Modelo de barreira tipo Schottky no contorno de grão do ZnO	24
<b>Figura 3.9:</b> Modelo de defeito atômico no contorno de grão do ZnO	24
<b>Figura 3.10:</b> Difusão de defeitos e reações químicas em contornos de grãos durante tratamento térmico de difusão em atmosfera oxidante	26
<b>Figura 3.11:</b> Ilustração esquemática da barreira de potencial eletrostático em cerâmicas vastoriais: (a) sob a condição de não polarização tem-se o estabelecimento das camadas de depleção em cada grão de ZnO e, na junção entre grãos, da dupla camada elétrica caracterizada por uma elevada impedância que restringe o movimento dos portadores de carga; (b) quando da aplicação de tensão próxima a tensão de ruptura do dispositivo, os elétrons tornam-se capazes de <i>tunelar</i> a barreira (“passar através dela”)	28
<b>Figura 3.12:</b> Obtenção da segunda lei de Fick	31
<b>Figura 3.13:</b> Mecanismos da difusão: (1) Troca direta; (2) Anel; (3) Lacunar; (4) Intersticial; (5) Intersticial indireto; (6) Intersticial estendido ou Cordão	33
<b>Figura 3.14:</b> Energia potencial associada ao salto de um átomo	35
<b>Figura 3.15:</b> Cinética de Difusão do Tipo A	40
<b>Figura 3.16:</b> Cinética de Difusão do Tipo B	41
<b>Figura 3.17:</b> Cinética de Difusão do Tipo C	42
<b>Figura 3.18:</b> Modelo de Fisher para contorno de grão através de uma curva de isoconcentração	43

<b>Figura 3.19:</b> Representação esquemática do princípio da técnica SIMS	48
<b>Figura 3.20:</b> Esquema de um SIMS CAMECA 5F	49
<b>Figura 3.21:</b> a) Espectro SIMS típico para a difusão do ferro na hematita, após tratamento térmico de difusão; b) Cratera formada sobre a superfície da hematita após análise SIMS	51
<b>Figura 3.22:</b> (a) Método do corte oblíquo para análise SIMS; (b) Perfil de um corte oblíquo	51
<b>Figura 3.23:</b> (a) Estrutura cristalina do ZnO; (b) Localização dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura do ZnO	54
<b>Figura 3.24:</b> Formação de defeitos pontuais no óxido de zinco	54
<b>Figura 3.25:</b> Níveis de energia no óxido de zinco	55
<b>Figura 4.1:</b> Metodologia utilizada na fabricação da cerâmica de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
<b>Figura 4.2:</b> Metodologia utilizada na caracterização das cerâmicas de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e do varistor comercial e nos tratamentos térmicos de difusão do oxigênio	66
<b>Figura 4.3:</b> Prensa uniaxial de dupla-ação (Ciola)	68
<b>Figura 4.4:</b> Forno tubular com resistência de liga cerâmica de M <sub>0</sub> Si <sub>2</sub> (Super-Kanthal)	68
<b>Figura 4.5:</b> Máquina de corte equipada com serra circular diamantada (Buehler)	70
<b>Figura 4.6:</b> Politriz semi-automática com disco de acrílico (Metlap-Buehler)	70
<b>Figura 4.7:</b> Difratoograma da amostra de ZnO-0,5%Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72
<b>Figura 4.8:</b> Fotografia de uma instalação típica do conjunto MEV-EDS	72
<b>Figura 4.9:</b> Fotomicrografia da superfície de fratura da amostra de ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 600MPa; 1500°C; 0,5h	73
<b>Figura 4.10:</b> Análises EDS da superfície de fratura da amostra de ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : (a) de uma fase intergranular; (b) de um grão	73
<b>Figura 4.11:</b> Esquema do sistema de troca isotópica sólido-gás desenvolvido para as experiências de difusão do oxigênio	75
<b>Figura 4.12:</b> Fotografia do sistema de troca isotópica sólido-gás para medidas de coeficientes de difusão do oxigênio	76
<b>Figura 5.1:</b> Fotomicrografias de superfícies de fratura do ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) – 600MPa, 1393°C, 2h;; (a) região no modo elétrons secundários (SEI); (b) a mesma região em elétrons retroespalhados (BEC)	79

<b>Figura 5.2:</b> Fotomicrografias de superfícies polidas de ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> contendo: (a) 0,1% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) 0,3% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e (c) %0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – 600MPa; 1393°C, 2h	80
<b>Figura 5.3:</b> Análise SIMS mostrando os sinais <sup>16</sup> O <sup>-</sup> e <sup>18</sup> O <sup>-</sup> após difusão do oxigênio no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> a 1000°C	81
<b>Figura 5.4:</b> Perfil de difusão do <sup>18</sup> O no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , após difusão a 1000°C, para a determinação do coeficiente de difusão em volume	82
<b>Figura 5.5:</b> Perfil de difusão do <sup>18</sup> O no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , após difusão a 1000°C, para a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos	83
<b>Figura 5.6:</b> Diagrama de Arrhenius para difusão em volume (D) e em contornos de grãos (D'δ) do <sup>18</sup> O no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	85
<b>Figura 5.7:</b> Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio no ZnO puro e no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	86
<b>Figura 5.8:</b> Efeito do teor de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> sobre a difusão do oxigênio no ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	88
<b>Figura 5.9:</b> (a) Fotomicrografia do varistor analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (b) Análises EDS de um grão (ZnO) e de uma fase intergranular	89
<b>Figura 5.10:</b> Análise SIMS mostrando os sinais iônicos secundários negativos dos isótopos <sup>16</sup> O <sup>-</sup> e <sup>18</sup> O <sup>-</sup> após difusão do oxigênio no varistor comercial a 992°C	90
<b>Figura 5.11:</b> Comparação dos perfis de difusão do oxigênio no ZnO puro e no varistor comercial a 892°C	91
<b>Figura 5.12:</b> Perfil de difusão do <sup>18</sup> O no varistor comercial, após difusão a 992°C, para a determinação do coeficiente de difusão em volume	92
<b>Figura 5.13:</b> Perfil de difusão do <sup>18</sup> O no varistor comercial, após difusão a 992°C, para a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos	93
<b>Figura 5.14:</b> Diagrama de Arrhenius para difusão em volume (D) e em contornos de grãos (D'δ) do <sup>18</sup> O no varistor comercial	95
<b>Figura 5.15:</b> Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio em volume no ZnO puro, no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	97
<b>Figura 5.16:</b> Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio em contornos de grãos no ZnO puro, no no ZnO-0,5% Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e no varistor comercial	98

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 3.1:</b> Notação de Kroger e Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede do tipo MO)	5
<b>Tabela 3.2:</b> Expoente da pressão arterial de oxigênio para alguns tipos de defeito	59
<b>Tabela 5.1:</b> Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos do isótopo $^{18}\text{O}$ no ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	84
<b>Tabela 5.2:</b> Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos do isótopo $^{18}\text{O}$ no varistor comercial	94

## RESUMO

A fim de verificar a influência do bismuto sobre a difusividade do oxigênio em policristais de ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e o efeito das impurezas sobre a difusividade do oxigênio em um varistor comercial baseado em ZnO, em relação à difusividade do oxigênio em policristais de ZnO puro, foram determinados coeficientes de difusão do oxigênio, em volume e em contornos de grãos, nesses materiais, por meio do método da troca isotópica sólido-gás utilizando o isótopo <sup>18</sup>O como traçador do oxigênio. Os experimentos com o ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizados com amostras sinterizadas de ZnO contendo 0,1, 0,3 e 0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os tratamentos térmicos de difusão do oxigênio no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial foram realizados entre 850 e 1100°C em uma atmosfera de Ar+<sup>18</sup>O<sub>2</sub> sob uma pressão parcial de oxigênio igual a 2.10<sup>4</sup>Pa. Após os tratamentos térmicos de difusão, os perfis de difusão do <sup>18</sup>O foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Os resultados mostram um aumento da difusão do oxigênio no ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial quando comparados com a difusão do oxigênio em policristais de ZnO puro, sob as mesmas condições experimentais, em volume e em contornos de grãos. Além disso, foi observado que a difusão do oxigênio no ZnO, em volume e em contornos de grãos, aumenta ligeiramente com a concentração de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes resultados sugerem que a incorporação do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao ZnO aumente a concentração do oxigênio intersticial o qual concorda com um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. O aumento da difusão em volume no varistor concorda com um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio nesse material dopado com impurezas metálicas com valências iguais ou superiores à do zinco como no presente trabalho. Os resultados mostram também que os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão do oxigênio no ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial nas mesmas condições experimentais utilizadas neste estudo. Entretanto, o aumento da difusão do oxigênio em contornos de grãos do varistor parece ser dependente de vários parâmetros, microestrutural e químico, e não permite uma interpretação simples.

**Palavras-chave:** Difusão do oxigênio, ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, varistor, difusão em volume, difusão em contornos de grãos.

## ABSTRACT

In order to check the influence of Bi on oxygen diffusivity in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO polycrystals and the effect of the impurities on the oxygen diffusivity in a ZnO-based commercial varistor, in relation to the pure ZnO polycrystals oxygen diffusivity, oxygen diffusion coefficients, both in bulk and in grain boundary, were determined in these materials by means of the gas-solid exchange using the isotope <sup>18</sup>O as the oxygen tracer. The experiments with the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were performed on ZnO sintered samples containing 0,1, 0,3 and 0,5 mol % Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The oxygen diffusion annealings in ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and in commercial varistor were performed between 850 and 1100°C, in an Ar+<sup>18</sup>O<sub>2</sub> atmosphere under an oxygen partial pressure of 2x10<sup>4</sup>Pa. After the diffusion annealings, the <sup>18</sup>O diffusion profiles were established by secondary ion mass spectrometry (SIMS). The results show an increase in the oxygen diffusion in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO and in the commercial varistor, when compared to the oxygen diffusion in the pure ZnO polycrystal under the same experimental conditions, both in bulk and in grain boundaries. Moreover, it was observed that the oxygen diffusion, both in bulk and in grain boundary, slightly increase with the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. These results suggest that the incorporation of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in ZnO increases the interstitial oxygen concentration which agrees with an interstitial mechanism for the oxygen diffusion both in bulk and in grain-boundaries in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The increase of the oxygen bulk diffusion in the varistor agrees with an interstitial mechanism for the oxygen diffusion in this material doped with metallic impurities with valences equal or greater than to that of zinc as in this work. The results also show that the grain boundaries are fast path for the oxygen diffusion in the Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO and in the commercial varistor under the same experimental conditions used in this study. However, the increase of the oxygen diffusion in the grain boundaries of the varistor seems to depend on several chemical and microstructural parameters and does not allow simple interpretation.

**Keywords:** Oxygen diffusion, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO, bulk diffusion, varistor, grain boundary diffusion.



# 1 – INTRODUÇÃO

O conhecimento da estrutura de defeitos e da autodifusão do oxigênio no ZnO é importante para o entendimento e modelamento de varistores baseados em ZnO com características corrente-tensão não-lineares, tão bem quanto a sua degradação em serviço<sup>[1]</sup>.

Vários estudos sobre a difusão do oxigênio no ZnO têm sido realizados nas últimas décadas e estes trabalhos prévios foram compilados por Erhart et al.<sup>[2]</sup>.

Os estudos mais recentes<sup>[2-5]</sup> sugerem um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO. De acordo com Haneda et al.<sup>[3]</sup> e Sabioni et al.<sup>[4]</sup>, a difusão do oxigênio no ZnO ocorre por meio do oxigênio intersticial ionizado com dupla carga negativa. Além disso, Sabioni<sup>[5]</sup> sugere também a possibilidade de um mecanismo intersticial com o oxigênio intersticial tendo uma carga efetiva nula ou negativa (-1).

A difusão do oxigênio intersticial com carga efetiva nula ou negativa, sugerido por Sabioni<sup>[5]</sup>, têm sido suportado por cálculos teóricos de mecanismos de migração e difusão do oxigênio no óxido de zinco registrados por Erhart and Albe<sup>[2]</sup>.

Sabe-se que o comportamento elétrico de varistores baseados em ZnO é influenciado pela incorporação do oxigênio nesse material, particularmente através da difusão ao longo dos contornos de grãos. Como a química dos defeitos e os dados de difusão utilizados para descreverem o comportamento de varistores baseados em ZnO têm sido medidos no ZnO puro, torna-se necessário obter tais dados no ZnO contendo impurezas utilizadas em varistores comerciais.

As características corrente-voltagem (I-V) não-lineares de varistores baseados em ZnO são apenas alcançadas por dopagem do ZnO com íons de tamanhos maiores como o Bi e o Pt<sup>[1]</sup>. Além dos segregantes, outros elementos dopantes, como por exemplo o Mn, o Co e o Ni, são utilizados para aumentar a não-linearidade do varistor. Em adição, um tratamento térmico oxidante é importante para a não-linearidade por causa do suprimento de excesso de oxigênio que modifica a química dos contornos de grãos<sup>[1]</sup>.

A primeira parte desse trabalho refere-se à medida de difusão do oxigênio em cerâmicas de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtidas por sinterização da mistura de pós tais como nos varistores comerciais<sup>[6]</sup>. Foram preparadas amostras de ZnO com teores de 0,1 a 0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

O objetivo desse estudo foi verificar o possível efeito do Bi sobre a difusividade do oxigênio no ZnO. Com base em considerações prévias, e levando-se em conta a valência do

bismuto, é de se esperar que o bismuto incorporado ao ZnO aumente a difusão do oxigênio por meio de mecanismo intersticial.

A segunda parte desse trabalho trata-se de medidas de difusão do oxigênio em amostras de um varistor comercial de ZnO contendo além do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , outras impurezas como  $\text{CoO}$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , fornecido pela Université Lyon cujo processo de obtenção encontra-se na referência [7]. O objetivo principal dessa segunda parte foi verificar a influência das impurezas sobre a difusão do oxigênio no ZnO, visto que as propriedades de transporte desse material têm sido utilizadas para modelagem do comportamento de varistores à base de ZnO.

Os tratamentos térmicos de difusão do oxigênio no ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e no varistor comercial foram realizados usando o isótopo  $^{18}\text{O}$  como traçador do oxigênio e o perfil em profundidade estabelecido por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS).

Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos foram então discutidos e comparados com os dados disponíveis na literatura para a difusão do oxigênio no ZnO puro nas mesmas condições experimentais.

## 2 – OBJETIVOS

Esse trabalho tem como objetivos:

- Fabricar e caracterizar policristais densos de óxido de zinco dopado com óxido de bismuto por sinterização;
- Determinar experimentalmente os coeficientes de difusão, em volume, do oxigênio no óxido de zinco dopado com bismuto e em um varistor comercial á base de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;
- Determinar experimentalmente os coeficientes de difusão do oxigênio, em contornos de grãos, no óxido de zinco dopado com bismuto e em varistor comercial;
- Verificar a influência do bismuto sobre a difusão do oxigênio no ZnO dopado com bismuto;
- Verificar o efeito das impurezas sobre a difusividade do oxigênio no varistor comercial em relação à difusividade do oxigênio no ZnO puro.

## 3 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 3.1 – Defeitos pontuais em cerâmicas

Os defeitos pontuais ocorrem em todos os materiais cristalinos, e, diferentes propriedades físicas utilizadas em cerâmica, como por exemplo, a condutividade elétrica, a difusividade de íons e a não-estequiometria, são fortemente dependentes desses tipos de defeitos<sup>[8]</sup>.

A descrição qualitativa e quantitativa dos defeitos pontuais depende principalmente da estrutura cristalina do sólido, da sua composição química, das ligações químicas e da temperatura em que está sendo realizado o estudo. Acima de 0K todo sólido tem algum tipo de defeito pontual em sua estrutura<sup>[8]</sup>.

A presença dos defeitos pontuais aumenta a entropia configuracional do sólido (aleatoriedade), portanto, diminuindo a energia livre total do sistema. São ocasionados por desvios que os arranjos atômicos dos sólidos apresentam em relação aos seus arranjos atômicos perfeitos<sup>[9]</sup> e podem ser assim classificados<sup>[10]</sup>:

- (a) Lacuna: ausência de um átomo em um sítio regular da rede cristalina;
- (b) Intersticial: átomo em um sítio intersticial da estrutura cristalina;
- (c) Átomos de impurezas: átomos diferentes dos constituintes do composto;
- (d) Defeitos complexos: defeitos formados pela associação de defeitos simples;
- (e) Elétrons excitados;
- (f) Buracos eletrônicos;
- (g) Defeitos carregados: são defeitos pontuais, simples ou complexos, apresentando uma carga efetiva em relação à rede cristalina.

A carga efetiva do defeito corresponde ao excesso ou deficiência de carga em relação à carga real localizada em algum sítio da estrutura do cristal.

As principais convenções estabelecidas para a nomenclatura de defeitos pontuais em sólidos iônicos propostos por Kroger e Vink<sup>[11]</sup> são descritos a seguir:

- (a) Os símbolos **M**, **O** e **V** designam, respectivamente, a condição de cátion, ânion e lacuna de um átomo de um elemento na estrutura cristalina;
- (b) Os símbolos subscritos **M**, **O** e **i** designam o tipo de sub-rede (sítio) considerada: cátion, ânion e intersticial, respectivamente;

(c) Os símbolos sobrescritos representam a “carga efetiva” dos elementos na sub-rede considerada, em que:

(i)  $x$  indica carga efetiva nula;

(ii)  $\bullet$  indica uma carga efetiva positiva (+1);

(iii)  $'$  indica uma carga efetiva negativa (-1).

(d) As cargas livres, elétrons e buracos eletrônicos, são representadas, respectivamente, por  $e'$  e  $h\bullet$ .

A Tabela 3.1 apresenta as principais notações de defeitos, resultantes da combinação dos diferentes símbolos descritos anteriormente.

**Tabela 3.1:** Notação de Kroger e Vink para defeitos em sólidos iônicos (baseado em uma rede do tipo MO)

Simbologia	Definição
$M_M^X$	Cátion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$O_O^X$	Ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
$V_M^X$	Lacuna catiônica com carga efetiva nula
$V_M^{\alpha'}$	Lacuna catiônica ionizada $\alpha$ vezes negativamente
$V_O^X$	Lacuna aniônica com carga efetiva nula
$V_O^{\beta\bullet}$	Lacuna aniônica ionizada $\beta$ vezes positivamente
$M_i^X$	Cátion em sítio intersticial com carga efetiva nula
$M_i^{\delta\bullet}$	Cátion intersticial ionizado $\delta$ vezes positivamente
$O_i^X$	Ânion em sítio intersticial com carga efetiva nula
$O_i^{\gamma'}$	Ânion intersticial ionizado $\gamma$ vezes negativamente

A formação de defeitos pontuais nos óxidos pode ocorrer através de diferentes mecanismos. No caso de óxidos estequiométricos puros, os defeitos são formados no cristal em consequência de agitação térmica, como nos casos dos defeitos de Frenkel e de Schottky. Estes defeitos são denominados defeitos intrínsecos e a sua concentração depende da temperatura.

No caso de óxidos não-estequiométricos puros, os defeitos são formados na superfície do cristal em consequência de uma reação de oxidação ou redução entre o sólido e a atmosfera. A concentração desses defeitos depende da temperatura,  $T$ , e da pressão parcial de oxigênio,  $P_{O_2}$ .

Os dois tipos de defeitos considerados mais importantes, encontrados em óxidos são os de Frenkel e os de Schottky.

O defeito Frenkel envolve um par constituído por uma lacuna de cátion e um cátion intersticial. Este defeito pode ser considerado pela formação de um cátion (ânion) que deixa a sua posição regular na rede cristalina e se move para um sítio intersticial (Figura 3.1). Não há alteração na carga, pois, o cátion (ânion) mantém a mesma carga positiva (negativa) como um íon intersticial.

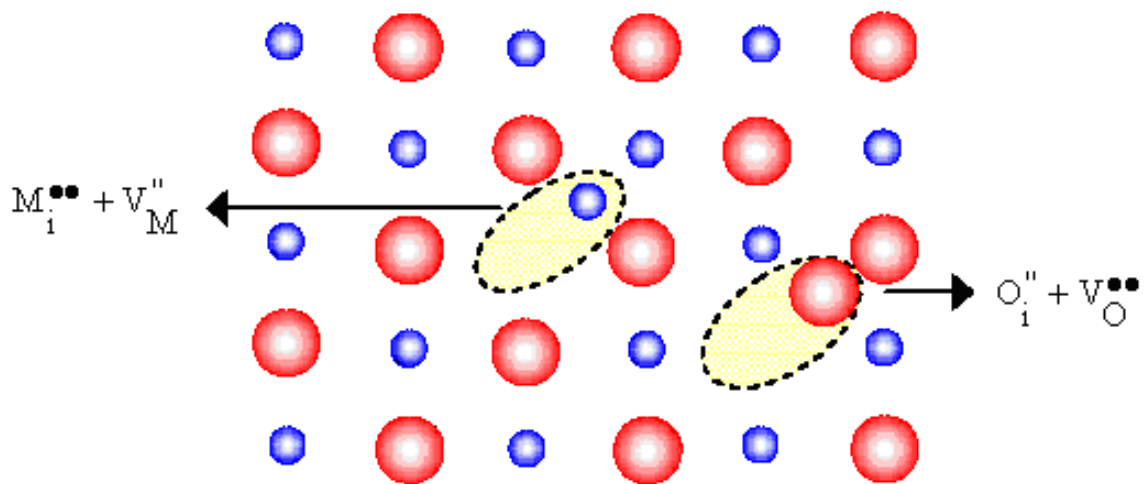
Os defeitos tipo Frenkel são formados tipicamente em estruturas mais abertas, onde há disparidade entre os tamanhos dos cátions e ânions. Como exemplos, temos:  $CaF_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $UO_2$  e os haletos de Ag e Cu.

O defeito tipo Schottky consiste em um par formado por uma lacuna de cátion e uma lacuna de ânion. Esses tipos de defeitos surgem em virtude das migrações de íons (cátions e ânions) do interior do cristal para a sua superfície externa (Figura 3.2).

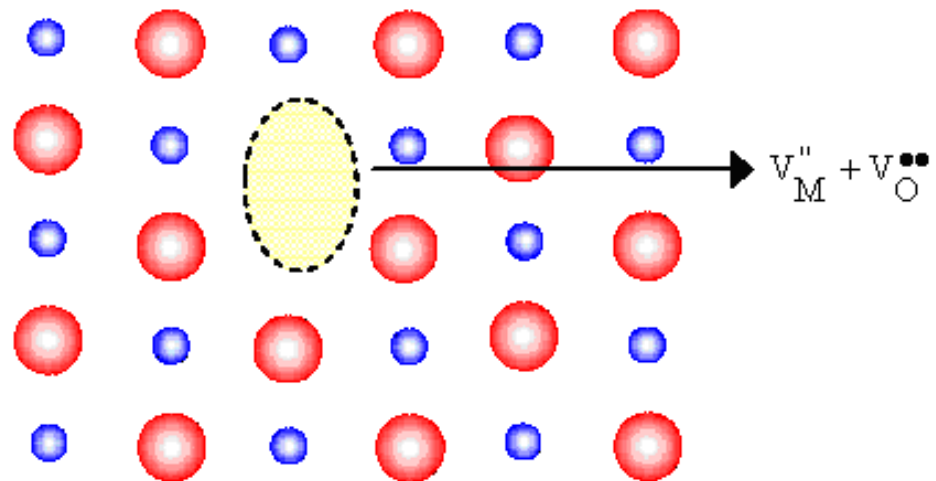
Os defeitos de Schottky são formados em estruturas fechadas (cúbica de face centrada, hexagonal) tais como os haletos de metais alcalinos, óxidos tipo MO e alumina ( $Al_2O_3$ ), desde que tais estruturas não acomodem facilmente íons intersticiais<sup>[9]</sup>.

Se os óxidos não são puros, a natureza e a concentração dos defeitos pontuais poderão ser impostas pelas impurezas heterovalentes, se estas estão presentes em concentrações superiores às dos defeitos intrínsecos.

A igualdade na concentração dos diferentes defeitos só é aplicada em materiais estequiométricos idealmente puros. Desvios dessas concentrações podem, contudo, ser causados por alterações na estequiometria e por dopagem com íons de valência diferente. Neste caso, tais tipos de defeitos são denominados de defeitos extrínsecos<sup>[10]</sup>.



**Figura 3.1:** Representação esquemática do defeito tipo Frenkel em um sólido iônico do tipo (MO)<sup>[9]</sup>.



**Figura 3.2:** Representação esquemática do defeito tipo Schottky em um sólido iônico do tipo (MO)<sup>[9]</sup>.

### 3.1.1 – Reações de formação de defeitos

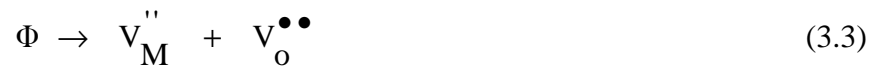
A formação de defeitos pontuais nos óxidos pode ser descrita através de reações similares às reações químicas e obedecendo-se as mesmas leis da Química.

Considerando, a título de exemplo, a formação de lacunas V<sub>M</sub>' e V<sub>O</sub><sup>••</sup> para um óxido MO, temos as seguintes possibilidades:

**(a) Mecanismo de Frenkel**



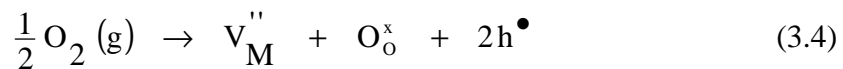
**(b) Mecanismo de Schottky**



onde  $\Phi$  designa um cristal perfeito.

**(c) Mecanismo de oxidação**

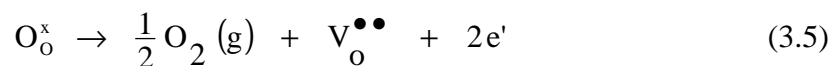
Em um óxido (MO) não-estequiométrico deficiente em metal, as lacunas catiônicas podem ser formadas através da reação do oxigênio da atmosfera com o óxido:



onde  $h^{\bullet}$  representa um buraco eletrônico carregado positivamente.

**(d) Mecanismo de redução**

Para um óxido não-estequiométrico, deficiente em oxigênio, a lacuna de oxigênio é formada pela transferência de um átomo de oxigênio de um sítio regular da rede cristalina para o estado gasoso:



onde  $e'$  representa um elétron.

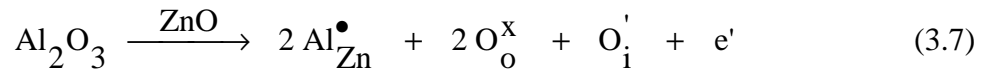
Os defeitos eletrônicos ( $h^{\bullet}$  e  $e'$ ) que aparecem em algumas reações podem ser diretamente criados por agitação térmica. Existe um equilíbrio intrínseco descrito por:





(e) Incorporação de impurezas

Impurezas heterovalentes podem impor formação de determinados defeitos carregados a fim de assegurar a neutralidade elétrica do sólido, conforme mostra a seguinte equação de formação dos defeitos<sup>[4]</sup>:



Na equação (3.7), o solvente está representado sobre a seta.

### 3.1.2 – Concentração de defeitos em equilíbrio

Vamos mostrar agora a dependência da concentração de defeitos pontuais com a temperatura e a pressão parcial de oxigênio.

Retomando a equação (3.4) e aplicando a lei de ação das massas, vem:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{M}}''] [\text{h}^{\bullet}]^2}{(P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (3.8)$$

A condição de eletroneutralidade da equação (3.4) é:

$$[\text{h}^{\bullet}] = 2 [\text{V}_{\text{M}}''] \quad (3.9)$$

e substituindo na equação (3.8) resulta:

$$K = \frac{[\text{V}_{\text{M}}'']^3 \cdot 4}{(P_{\text{O}_2})^{1/2}} \quad (3.10)$$

Para a reação descrita pela equação (3.4), a variação da energia livre de Gibbs é dada por:

$$\Delta G_f = -RT \ln K \quad (3.11)$$

onde  $\Delta G_f$  é a energia livre de Gibbs de formação do defeito.

Colocando-se a equação (3.11) na forma:

$$K = \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{RT}\right)$$

e substituindo na equação (3.10), obtém-se para a concentração de lacunas:

$$\left[V_M''\right] = \frac{1}{4^{1/3}} \left(P_{O_2}\right)^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta G_f}{3RT}\right) \quad (3.12)$$

A equação (3.12) mostra a dependência da concentração de lacuna metálica ionizada duas vezes negativamente com a temperatura e pressão de oxigênio elevada ao expoente 1/6.

$$\text{mas,} \quad \Delta \tilde{G}_f = \frac{\Delta G_f}{3} \quad (3.13)$$

sendo  $\Delta \tilde{G}_f$  a energia livre aparente de Gibbs de formação do defeito.

Substituindo (3.13) em (3.12), resulta:

$$\left[V_M''\right] = \frac{1}{4^{1/3}} \left(P_{O_2}\right)^{1/6} \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.14)$$

Genericamente, pode-se escrever a equação (3.14) da seguinte maneira:

$$[d] = A \left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \quad (3.15)$$

Na equação (3.15), d é a concentração de defeitos pontuais, A é uma constante, n é também uma constante que depende do tipo de defeito podendo ser positivo, negativo ou nulo e  $\Delta \tilde{G}_f$ , conforme já foi mencionado, é a energia livre aparente de Gibbs de formação do

defeito. A equação (3.15) mostra que a concentração de defeitos pontuais em um óxido é função da temperatura e da pressão de oxigênio.

## **3.2 – Teoria da sinterização**

### **3.2.1 – Introdução**

As cerâmicas são frágeis e de ponto de fusão elevado. Logo, os métodos de fabricação e conformação em metalurgia não se aplicam aos materiais cerâmicos. A quase totalidade dos materiais cerâmicos é fabricada por sinterização; quando um pó compacto é aquecido a alta temperatura, porém abaixo do ponto de fusão, as partículas do pó unem-se, com redução dos vazios entre elas e, eventualmente, um sólido denso, pode ser obtido. Este fenômeno é chamado sinterização.

Para a sinterização ocorrer deve haver uma força motriz (excesso de energia superficial, gradiente de defeitos, gradientes de pressão, etc). Para promover a sinterização, energia (calor) deve ser fornecida ao sistema, e a temperatura de sinterização deve corresponder praticamente a 80% da temperatura de fusão.

A densidade máxima de uma cerâmica corresponde à sua densidade teórica. A densidade do corpo verde é aproximadamente igual a 50-55% da densidade teórica.

Quando a densidade do corpo sinterizado for menor que 95% da densidade teórica, este pode apresentar porosidades aberta e fechada; nos casos em que a densidade sinterizada for superior a 95% da densidade teórica, pode-se observar apenas porosidades fechadas (os poros não estão em contato com a superfície externa da partícula).

São diversos os fatores que podem afetar, de um modo geral, o processo de sinterização, tais como: tamanho e distribuição de partículas, temperatura, tempo, taxas de aquecimento e resfriamento, atmosfera, impurezas, densidade do compacto a verde e outros.

Todos estes fatores devem portanto ser controlados a fim de se obter uma cerâmica com as melhores características microestrutural e química.

### 3.2.2 – Tipos de sinterização

A sinterização pode ser realizada sob diferentes tipos, a saber<sup>[12]</sup>:

Sinterização convencional – Às vezes chamada de natural, é o tratamento térmico de um produto conformado a frio previamente, sem que intervenha durante o tratamento térmico, reação química ou aplicação de qualquer pressão externa.

Sinterização em fase sólida – A densificação do sistema ocorre sem a aparição de uma fase líquida – Ex.:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , etc.

Sinterização com fase líquida – Aparece no seio do material uma fase líquida oriunda da reação entre os grãos de fases diferentes, e que apresentam um diagrama de fases o qual permite a aparição de uma fase líquida à temperatura considerada. Esta fase também pode ser formada pela fusão de um aditivo do sistema. A fase líquida é minoritária – Ex.: WC/Co,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , etc.

Sinterização reativa – Neste processo, materiais são produzidos utilizando de maneira simultânea processos de densificação e aqueles de reação envolvendo sólido/sólido, sólido/líquido e sólido/gás. Ex.: SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , etc.

Sinterização sob pressão uniaxial – Conhecido como prensagem a quente (Hot Pressing – HP). Consiste em acelerar a sinterização convencional aplicando uma pressão elevada no produto durante a sinterização.

Sinterização sob pressão isostática a quente (Hot Isostatic Pressing – HIP) – Neste tipo de sinterização, o compacto verde é encapsulado (utilizam-se cápsulas metálicas ou de vidro) e posteriormente colocado em um vaso de pressão sob a ação de alta temperatura e pressão.

### 3.2.3 – Descrição dos estágios de uma sinterização convencional

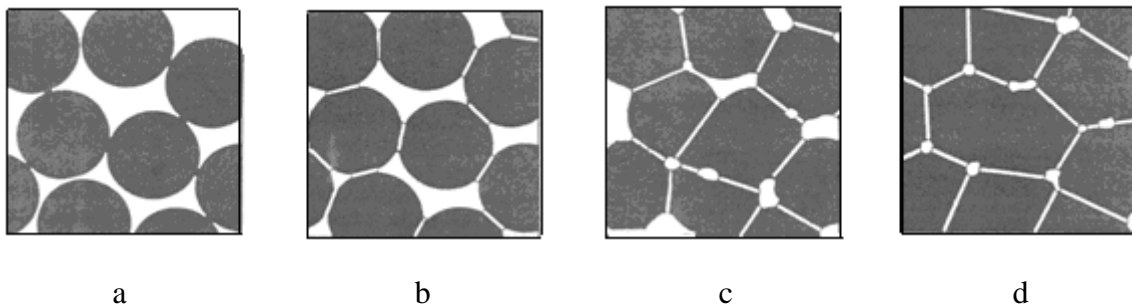
É comum dividir o processo de sinterização em três estágios distintos de densificação<sup>[12]</sup>:

Estágio inicial: Formação de pescoço entre as partículas através do contato entre elas. Este processo ocorre enquanto a razão entre o tamanho do pescoço e o diâmetro da partícula, é aproximadamente 0,2. O aumento da densidade neste estágio é pequeno (5 a 10%), de modo que no final dele as partículas ainda conservam as suas identidades. Neste estágio, os mecanismos de transportes superficiais atuam mais intensamente (Figura 3.3-a e b).

Estágio intermediário: o espaço vazio ao redor das partículas é reduzido a uma rede de canais interligados. É durante esse estágio que o volume de poros diminui por difusão de lacunas e dos poros em relação à rede cristalina, ou seja, nesse estágio ocorre a maior parte da densificação do material. Ao término desse estágio a amostra atinge aproximadamente 70 a 92% de sua densidade teórica (Figura 3.3-c).

Estágio final: seu início é marcado pelo aparecimento de poros isolados nos contornos de grãos que podem migrar para o interior dos grãos quando há um crescimento excessivo destes, o que dificulta a densificação total do material (Figura 3.3-d).

Crescimento do pescoço: A concentração de lacunas em superfícies curvas é maior do que em planas. Devido a este gradiente de concentração, as lacunas migram da região do pescoço para outras regiões com menor concentração, ou, equivalentemente, átomos difundem de várias regiões da partícula (a superfície e o contorno de grão) para o pescoço, fazendo-o crescer.



**Figura 3.3:** Estágios da sinterização convencional: a e b-inicial, c-intermediário e d-final<sup>[12]</sup>.

### 3.3 – Varistores

#### 3.3.1 – Introdução

Os varistores são corpos cerâmicos altamente densos, com características não-ôhmicas. Estes materiais atuam como dispositivos de proteção em equipamentos eletrônicos, cuja função é restringir sobretensões transitórias, ou seja, têm como principal função manter o valor da tensão elétrica quando ocorrer um grande aumento na intensidade do campo elétrico aplicado (sobretensões). Os varistores são também conhecidos como resistores não-lineares ou limitadores de tensão. Resistores não-ôhmicos (varistores) são materiais

cerâmicos densos, caracterizados por uma resistência elétrica que diminui com o aumento da voltagem aplicada, ou seja, são materiais que não obedecem a lei de Ohm: a relação não-linear (I-V) pode ser descrita pela equação:

$$I = \left( \frac{V}{C} \right)^\alpha \quad (3.16)$$

onde: I = corrente elétrica; V = voltagem; C = resistência não-ohmica e  $\alpha$  = coeficiente de não-linearidade.

O coeficiente  $\alpha$  é obtido através da equação:

$$\alpha = \frac{d \log I}{d \log V} \quad (3.17)$$

Este coeficiente  $\alpha$  indica a qualidade do varistor; quanto maior o seu valor, mais sensível será o dispositivo referente a pequenas flutuações na voltagem elétrica aplicada, e portanto, melhor é o varistor. Além disso, eles devem possuir uma grande capacidade de absorção de energia que os tornem capazes de serem utilizados, por exemplo, como dispositivos de proteção contra surtos de sobrevoltagem.

As propriedades desses materiais são altamente dependentes da sua microestrutura resultante; dessa maneira, são dependentes também da sua composição química e das condições de tratamento térmico (sinterização) a que são submetidos<sup>[13]</sup>.

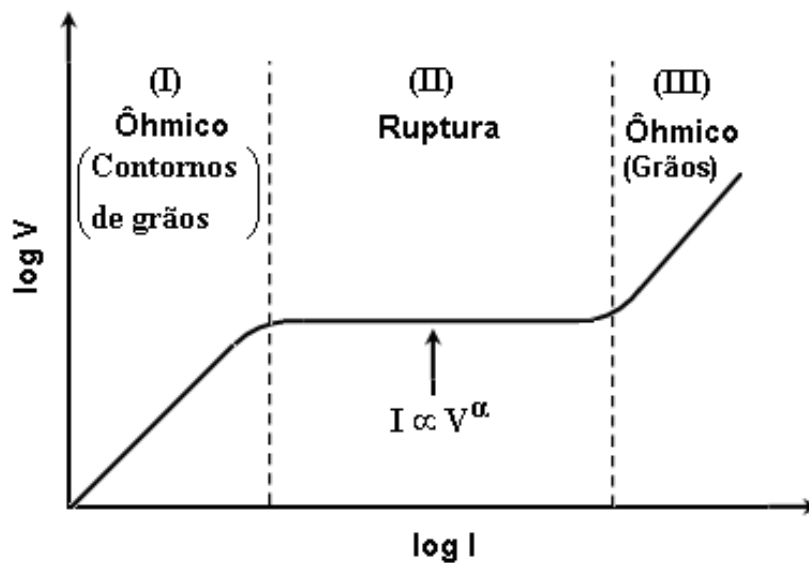
### 3.3.2 – Características (I-V) de um varistor

As características fundamentais (I-V) de cada região do varistor de ZnO (Figura 3.4) são: (I) região linear de baixa corrente, que se caracteriza por seu comportamento ôhmico.

A corrente alternada nesta região é composta de uma corrente capacitiva e de uma resistiva, que são controladas pela impedância dos contornos de grãos; (II) região não-linear, na qual a corrente varia amplamente e a voltagem correspondente tem pouca variação. A corrente varia com a voltagem aproximadamente como a lei da potência:

$$I \propto V^\alpha \quad (3.18)$$

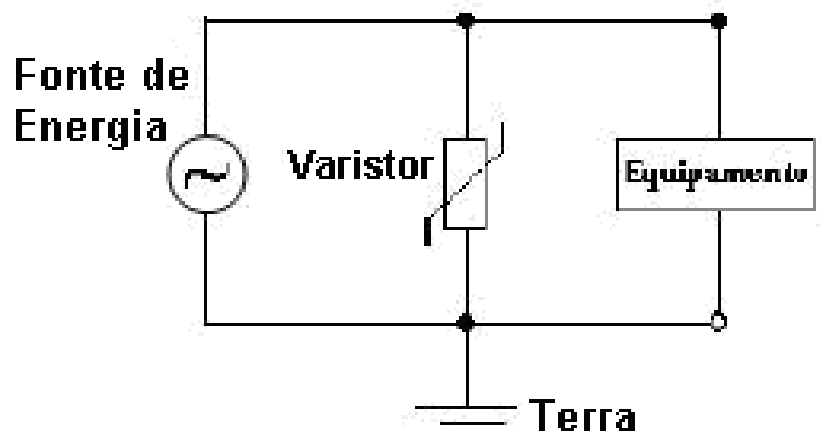
Esta região é caracterizada pela difusão do zinco, do oxigênio e dos elementos dopantes durante o processo de operação do varistor, dando origem à formação da barreira de potencial nos contornos de grãos. A característica de não-linearidade (I-V) no varistor é atribuída aos fenômenos que ocorrem nos contornos de grãos. Além do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , outros óxidos, como por exemplo,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , etc, são adicionados ao material, com o objetivo de melhorar a característica de não linearidade (I-V), sendo este sinterizado na presença de oxigênio. No decorrer do tempo, esses elementos difundem-se através do cristal e esta incorporação modifica as características elétricas e microestruturais do varistor; (III) região linear de alta corrente, na qual o comportamento é similar ao da região (I). Esta região é controlada pela impedância do grão de  $\text{ZnO}$ <sup>[14]</sup>.



**Figura 3.4:** Características corrente-voltagem de um varistor<sup>[14]</sup>.

### 3.3.3 – Circuito eletrônico típico com varistor

Um circuito elétrico simples, que representa a atuação de cerâmicas varistoras como dispositivo eletrônico, é mostrado na Figura 3.5. O varistor é associado em paralelo com o sistema de alimentação de energia e o equipamento. Em voltagens superiores à capacidade da fonte, o varistor é acionado, acumulando uma descarga elétrica e posteriormente descarregando ao sistema de conexão terra<sup>[14]</sup>.



**Figura 3.5:** Circuito eletrônico típico com varistor<sup>[14]</sup>.

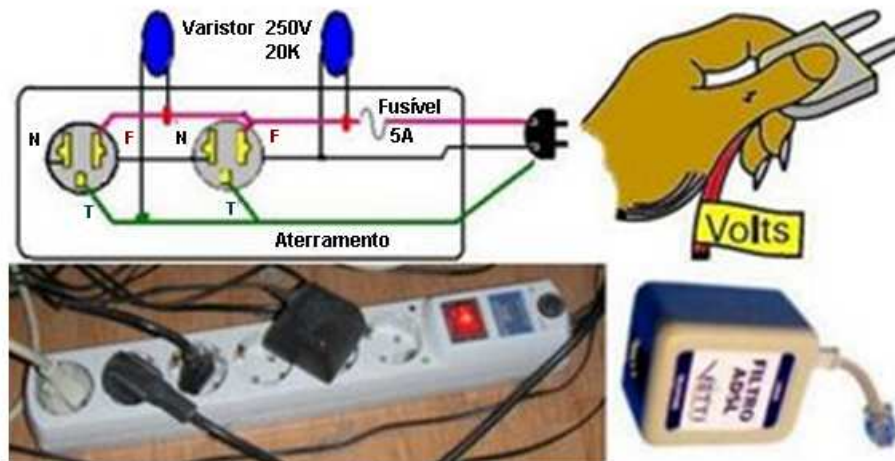
### 3.3.4 – Varistores à base de ZnO

Os varistores de ZnO foram desenvolvidos no Japão em 1968, por Matsuoka e seu grupo de pesquisadores, e comercializados no ano seguinte. Nas décadas posteriores, as microestruturas e as propriedades físicas foram identificadas e melhoradas, além de um maior desenvolvimento no processamento do material cerâmico, garantindo melhores propriedades aos varistores. Em 1968, praticamente todos os pára-raios do Japão eram produzidos com varistores de ZnO<sup>[15]</sup>. Os varistores comercialmente mais usados ainda são à base de óxido de zinco (ZnO), mas varistores de dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) e dióxido de titânio (TiO<sub>2</sub>) possuem um grande potencial tecnológico que ainda não foi utilizado<sup>[13]</sup>.

Os varistores à base de ZnO são utilizados em muitas aplicações como por exemplo: painéis de comando, motores, circuitos eletrônicos, pára-raios de baixa e alta tensão, quadros de medição e distribuição, contadoras, sensores à gases e outras<sup>[15]</sup>.

A Figura 3.6 mostra um circuito eletrônico contendo dois varistores comerciais de ZnO para proteção de linhas de telefone.





**Figura 3.6:** Circuito de proteção para linhas de telefone<sup>[16]</sup>.

### 3.3.5 – Varistores de ZnO dopados com Bi

#### 3.3.5.1 – Considerações gerais

O bismuto é o mais importante aditivo que contribui com a formação da dupla barreira de Schottky. Os átomos de Bi, na forma de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , podem acumular nas junções triplas entre os grãos de ZnO, nos materiais varistores, como também podem difundir pelo material ficando incorporados nos contornos de grãos. Estes átomos de Bi aparecem como átomos isolados revestindo o contorno de grão ou como uma fina camada de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  dependendo do processo de resfriamento. Tem sido mostrado na literatura qual desses dois tipos de configuração do Bi dá origem à não-linearidade (a mais pronunciada)<sup>[17]</sup>.

A composição de um varistor comercial consiste principalmente de ZnO com pequenas adições de outros óxidos metálicos tais como  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ , etc<sup>[18]</sup>.

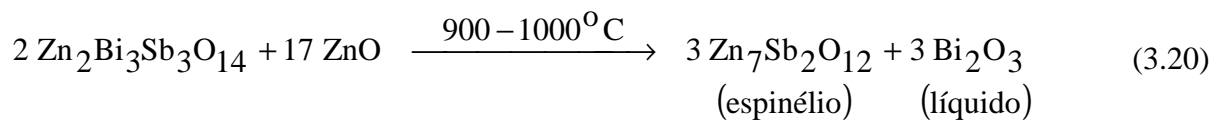
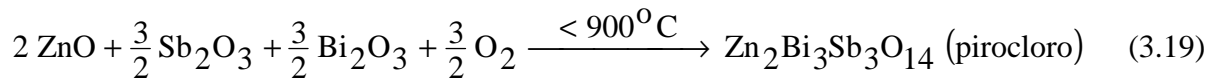
O óxido de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) possui a estrutura do coríndon ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Os íons  $\text{O}^{2-}$  são dispostos segundo os sítios de uma célula unitária hexagonal compacta, com os íons do  $\text{Bi}^{3+}$  preenchendo  $2/3$  dos sítios octaédricos.

O ponto de fusão do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  puro é  $825^\circ\text{C}$ , e a sua densidade teórica é de  $8,9\text{g/cm}^3$ . A sinterização de composições do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  acima de sua temperatura de fusão, procede-se na presença de uma fase líquida rica em bismuto<sup>[19]</sup>.

A microestrutura de um varistor comercial sinterizado compreende uma matriz de alta condutividade de grãos de ZnO com duas fases majoritárias secundárias: uma fase rica em Bi

ao redor dos grãos de ZnO e promovendo a formação de barreiras de potencial para a condução elétrica em homojunções do ZnO e uma fase do tipo espinélio  $Zn_7Sb_2O_{12}$  (eletricamente isolante) localizada principalmente nos contornos de grãos e pontos triplos. Os grãos de espinélio têm como função controlar o tamanho de grão do ZnO<sup>[18]</sup>.

As principais reações que ocorrem durante a sinterização do varistor e que conduzem à microestrutura final, são descritas a seguir<sup>[18]</sup>:



A formação da fase espinélio e o aparecimento da fase líquida estão subordinadas à formação e posteriormente à decomposição da fase pirocloro intermediária. Entretanto, a temperatura na qual estas reações são realizadas, conduzem a diferentes tamanhos de grãos, e diferentes propriedades elétricas são obtidas quando estes materiais varistores são produzidos.

### 3.3.5.2 – Crescimento de grão

O crescimento de grão do ZnO na presença de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , pode ser considerado como um exemplo clássico de um modelo de sistema de crescimento de grão durante a sinterização da fase líquida de um óxido cerâmico. Durante a sinterização nesta fase, os seguintes mecanismos podem ser considerados: **(i)** os grãos menores dissolvem dentro da fase líquida e então precipitam sobre as superfícies dos grãos maiores; **(ii)** para o sistema ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , todos os grãos de ZnO sólido são envolvidos por uma contínua fase líquida rica em  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Assim, o crescimento de grão do ZnO em sistemas cerâmicos binários ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$  pode ser controlado pela transferência de ZnO proveniente dos grãos menores para os grãos maiores através do processo solução-precipitação<sup>[19]</sup>.

### 3.3.5.3 – Estado da arte da fabricação de varistores baseados em ZnO

Existe um grande número de trabalhos envolvendo sistemas binários (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZnO-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sistemas ternários (ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e efeitos de aditivos sobre sistemas multicomponentes (sistemas ternários acrescidos de óxidos de metais de transição), entretanto, um menor número desses trabalhos aborda o desenvolvimento microestrutural em varistores à base de ZnO<sup>[20]</sup>. A homogeneidade microestrutural é parâmetro fundamental para a capacidade de absorção de energia desses varistores, não podendo otimizar tal parâmetro sem o conhecimento das etapas, ao menos as principais, envolvidas no desenvolvimento da microestrutura<sup>[20]</sup>. Densificação e crescimento de grão no sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, têm sido investigados por vários autores. Foi mostrado que a concentração da relação Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determina a temperatura para a formação da fase líquida no sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A formação de um líquido eutético rico em bismuto controla a densificação e crescimento de grão no sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com reação de contorno de fase, sendo o mecanismo controlado pela concentração de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[20]</sup>.

El-Meliegy et al.<sup>[21]</sup> verificaram a densificação em suas amostras após a sinterização do ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes autores notaram que as propriedades físicas, microestruturais e coeficientes não-lineares foram melhoradas com a adição de 1,0% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

A evolução de fases nas cerâmicas baseadas em ZnO foi amplamente investigada em 1980 e 1983. Nestes estudos, o sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é considerado como uma composição básica, sendo a presença dos três componentes responsáveis pela microestrutura, desde que são vinculados à formação de fases. Entretanto, nestas cerâmicas, diversos óxidos aditivos, tais como CoO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e MnO<sub>2</sub> são adicionados em proporções menores<sup>[20]</sup>.

Senda e Bradt<sup>[19]</sup> determinaram o crescimento de grão no ZnO com vários teores de pureza; foram investigadas cinco composições, incluindo o ZnO puro e o ZnO com 0,5, 1, 2 e 4% em peso de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As densidades dessas amostras foram superiores a 98% da densidade teórica ( $\rho_T = 5,61 \text{ g/cm}^3$ ). Foi verificado que o tamanho médio de grão do ZnO com adições de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior do que aquele do ZnO puro nas mesmas condições experimentais. Foi observado, consistentemente nas microestruturas, porosidades dentro dos grãos e em contornos de grãos das cerâmicas ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Estes autores concluíram que geralmente o nível de porosidade aumenta com o aumento do teor de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para tempos de sinterização mais longos em temperaturas mais altas.

A vaporização do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante a sinterização de cerâmicas dopadas com este óxido, foi investigada recentemente<sup>[22,23]</sup>. Rubia et al.<sup>[22]</sup> utilizaram composições molares de

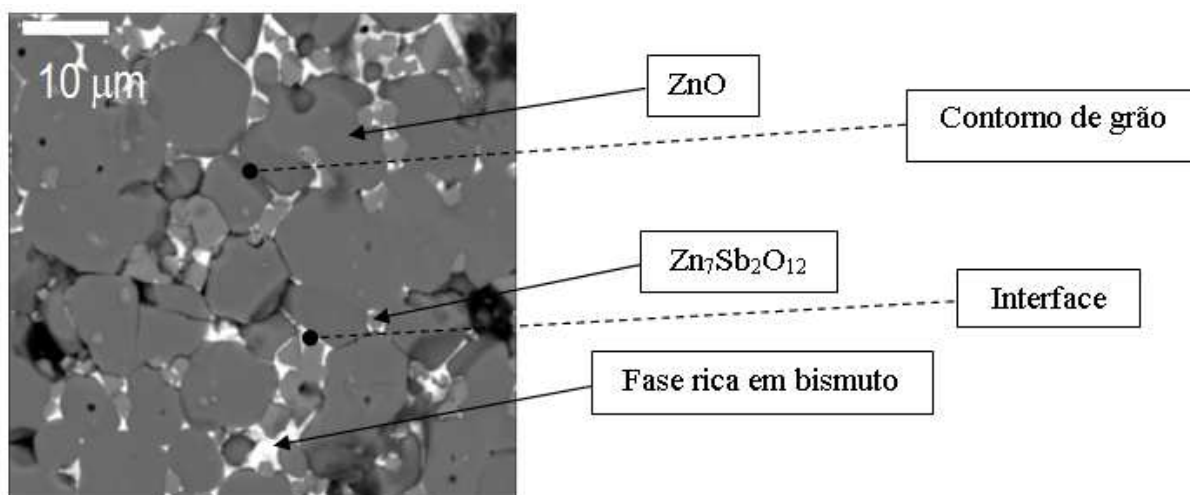
varistores comerciais e comumente registrados na literatura: ZnO (97,2%); Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5%); Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1%); MnO<sub>2</sub> (0,5%); Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,5%) e CoO (0,3%). Estes autores puderam observar que a perda de bismuto depende da área da superfície em contato direto com a atmosfera; uma superfície maior pode conduzir a uma oxigenação bem melhor, mas pode aumentar também a perda de Bi.

Peiteado et al.<sup>[23]</sup> observaram também as perdas de massa em suas amostras, após a sinterização, devidas à vaporização do óxido de bismuto. Estes autores concluíram que a vaporização do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> não é homogênea por todo o corpo cerâmico; para manter o equilíbrio entre a fase líquida e a atmosfera, as áreas mais próximas da superfície possuem teores mais baixos de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do que a interior, com um caminho portanto mais longo para o escapamento desse óxido.

A vaporização do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modifica a natureza da fase líquida rica em Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em tais caminhos que a cinética desse mecanismo de difusão torna-se mais lenta e o crescimento de grão é então reduzido. Assim, a fase líquida mais rica em Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vaporiza e o tamanho de grão é reduzido. Todas estas alterações nas composições da perda de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podem afetar obviamente a microestrutura do material sinterizado.

Em trabalho mais recente, Kim et al.<sup>[24]</sup> pesquisaram a evolução de fases, a microestrutura e as propriedades elétricas de sistemas de varistores ZnO-ZrO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (M= Co, Mn). Eles adicionaram ZrO<sub>2</sub> (zircônia) a este sistema com teores acima de 10% em volume e temperaturas de sinterização entre 900 e 1300°C. A adição de zircônia foi no sentido de melhorar a característica não-linear (I-V) desse varistor, acima de 1100°C, quando comparado com os varistores comerciais de ZnO contendo Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Em 1998, Puyané et al.<sup>[7]</sup> fabricaram varistores com alta densidade e de uso comercial com a seguinte composição química (% molar): ZnO (95,23%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,15%), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,10%), MnO<sub>2</sub> (0,73%), NiO (1,05%), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,20%) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,54%). Este material foi fornecido pela Université Lyon 1 ao Laboratório de Difusão em Materiais/DEFIS/ICEB para o estudo da difusão do oxigênio o qual faz parte também desse trabalho. A Figura 3.7 exibe a micrografia de uma amostra do varistor comercial sinterizado a 1100°C, em ar.



**Figura 3.7:** Microestrutura do varistor comercial utilizado neste trabalho<sup>[7]</sup>.  
(Gentilmente cedida por Renaud Metz – Université Lyon 1)

A microestrutura consiste de grãos de ZnO com uma segunda fase rica em bismuto nas junções triplas. As estruturas com cristais de espinélio são de vários micrometros em tamanho com formas octaédricas mais ou menos regulares. Estas fases são incrustadas em grupos na fase rica em bismuto e ocasionalmente isoladas entre os grãos de ZnO ou no interior dos grãos. Nas regiões escuras, existem macroporos (gerados durante a preparação da amostra); os grãos de tonalidade cinza escuro referem-se ao ZnO e os cristais com tonalidade cinza, aciculares, são associados às fases espinélio (com a fórmula genérica  $Zn_7Sb_2O_{12}$ ) e eventualmente as fases ricas em bismuto aparecem em branco.

### 3.3.6 – Processo de degradação

A ocorrência da degradação de um varistor está associada ao fenômeno da migração de íons, com predominância da migração do zinco intersticial (doador), seguida por lacunas de oxigênio situadas na camada de depleção. Esses doadores carregados positivamente distribuem-se em ambos os lados dos contornos adjacentes ao grão e são compensados por uma camada de receptores carregados negativamente (lacunas de zinco), situados na interface dos contornos de grãos. Estas concentrações de íons nos contornos de grãos criam barreiras de energias, sendo o modelo de barreira do tipo Schottky o mais adequado para explicar os defeitos nos contornos de grãos da microestrutura do ZnO. Estas barreiras de energia, macroscopicamente, dependem da aplicação da voltagem elétrica, da microestrutura e da temperatura. Quando a voltagem é retirada, as zonas de polarização desaparecem devido ao

fenômeno de difusão, recuperando o varistor o seu estado natural. Entretanto, este estado pode ser alterado com a ocorrência da degradação devido a altas voltagens aplicadas ou a altas temperaturas de exposição. Durante o processo de operação do varistor, ocorre a difusão do zinco e das lacunas de oxigênio. Segundo os estudos experimentais, na faixa de 100°C a 175°C, ocorre a difusão do zinco intersticial, das lacunas de zinco e das lacunas de oxigênio na rede. Neste caso, a concentração do zinco intersticial é muito maior do que o das lacunas de oxigênio, devido ao coeficiente de difusão do zinco intersticial ser muito superior ao das lacunas de oxigênio. Segundo a análise da literatura, a degradação significa que o varistor não recupera seu estado natural quando se interrompe a aplicação da voltagem elétrica e/ou da temperatura. Microscopicamente, implica que o estado de polarização dos íons e das lacunas que geram a barreira de energia nos contornos de grãos, não desaparece completamente quando é retirada a voltagem elétrica e/ou a temperatura. Este fenômeno de degradação está diretamente relacionado ao fenômeno de difusão do zinco intersticial e das lacunas de oxigênio nos contornos de grãos<sup>[25]</sup>.

O zinco intersticial, como defeito pontual no ZnO, tem sido o defeito-chave no modelamento de varistores de ZnO. Acredita-se que esse defeito é formado durante o processo de fabricação, por sinterização, sendo “congelado” na estrutura durante o resfriamento<sup>[1]</sup>.

### 3.3.7 – Métodos de prevenção da degradação

Conforme mostrado previamente, os defeitos existentes nos contornos de grãos do ZnO são responsáveis pela instabilidade do material. Dessa forma, a remoção dos íons de Zn nas bordas dos contornos de grãos torna o varistor mais estável e com uma vida útil maior.

Esta remoção pode ser feita de duas maneiras<sup>[13]</sup>:

**1) Térmica:** Aquecendo-se o varistor a uma temperatura de 600-800°C, durante várias horas, as cargas na camada de depleção se difundem, aumentando a estabilidade do varistor.

**2) Química:** Através da incorporação de elementos dopantes, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, ou mais recentemente, Ag<sup>+</sup> na estrutura do varistor, de forma a ocupar os espaços na estrutura atômica do ZnO, diminuindo os defeitos atômicos, e evitando assim o fluxo de carga nos contornos de grãos, que causa a neutralização e conseqüentemente a degradação do varistor.

### 3.3.8 – Efeitos de aditivos

A adição de elementos pesados, como Bi, Pr, Ba e Nd, com grande raio atômico, faz com que o coeficiente não-linear ( $\alpha$ ) aumente, tornando as propriedades dos varistores melhoradas. Estes elementos criam uma barreira de potencial nos contornos de grãos do ZnO, tornando-o mais estável. Além desses elementos, outros metais de transição, como Co, Mn e Ni são adicionados ao varistor, contribuindo também nas características não-lineares (I-V). A adição de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  auxilia na contenção do aumento de grão, durante o processo de sinterização, tornando o material mais rígido e resistente<sup>[13]</sup>.

### 3.3.9 – Barreira de Schottky

Vários modelos têm sido propostos, a fim de esclarecer as propriedades dos varistores de ZnO. O principal modelo é o modelo barreira Schottky, o qual considera a existência de uma dupla camada de depleção nos contornos de grãos<sup>[25]</sup>.

A Figura 3.8 mostra o contorno de grão, que apresenta várias zonas; entre estas, estão uma camada desordenada situada no contorno de grão (entre grãos), a camada de carga superficial negativa que é constituída principalmente pelas lacunas de Zn ( $V_{\text{Zn}}'$  e  $V_{\text{Zn}}''$ ) e está situada na interface da camada desordenada e o grão (Figuras 3.8 e 3.9). A camada de depleção positiva, constituída principalmente por lacunas de oxigênio ( $V_{\text{O}}^\bullet$  e  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ), lacunas de dopantes de Zn ( $D_{\text{Zn}}^\bullet$ ) e zinco intersticial ( $\text{Zn}_i^\bullet$  e  $\text{Zn}_i^{\bullet\bullet}$ ) situa-se na parte interior do grão adjacente ao contorno de grão (Figuras 3.9 e 3.10).

Esse tipo de configuração do contorno de grão corresponde ao modelo de barreira de Schottky. Segundo esse modelo, o íon zinco intersticial e as lacunas de oxigênio deslocam-se em direção à camada de depleção (Figura 3.8).

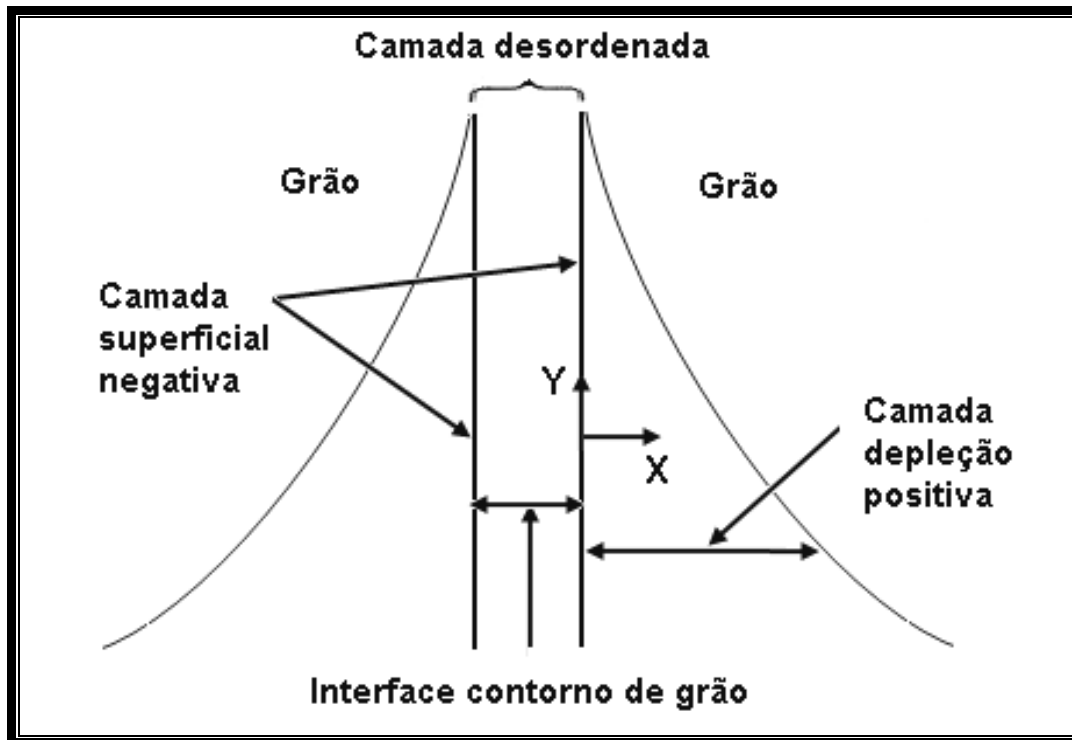


Figura 3.8: Modelo de barreira tipo Schottky no contorno de grão do ZnO<sup>[25]</sup>.

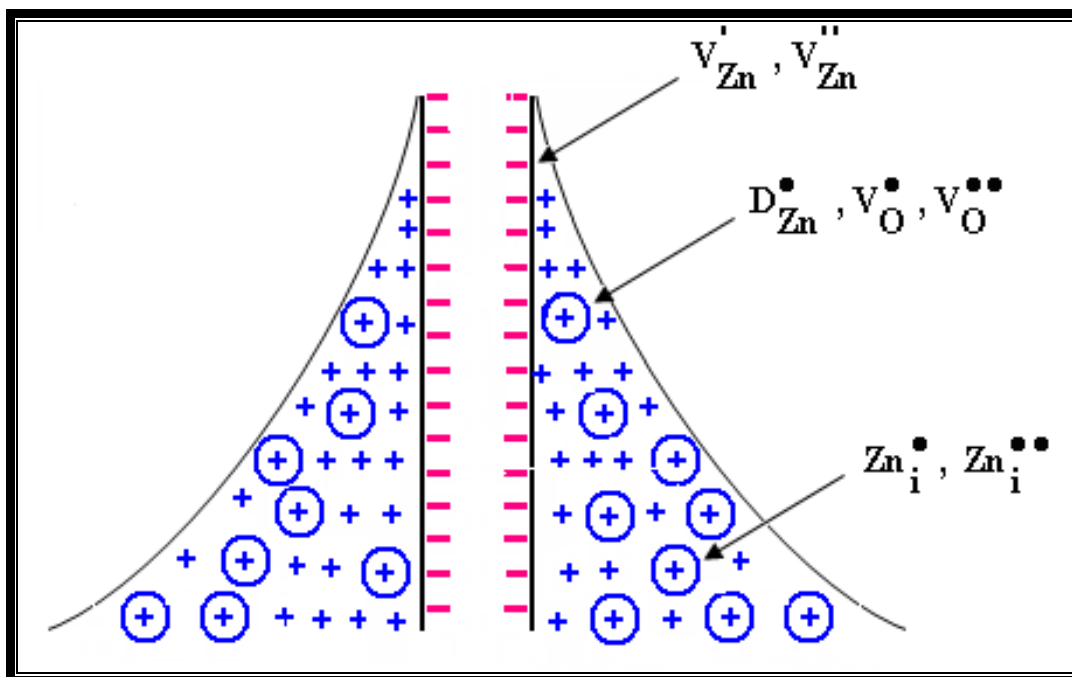
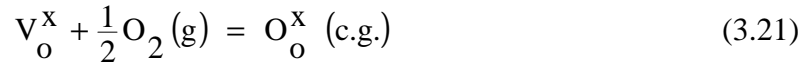


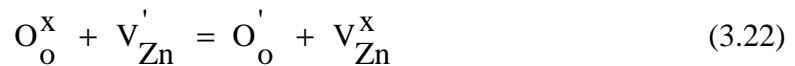
Figura 3.9: Modelo de defeito atômico no contorno de grão do ZnO<sup>[25]</sup>.



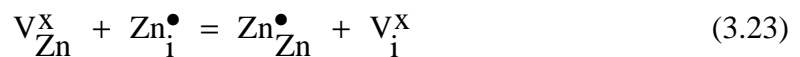
De acordo com a Figura 3.9, existe uma rápida difusão do oxigênio durante o tratamento térmico em ar, seguido por uma reação química, com a lacuna de oxigênio neutra situada nos contornos de grãos:



A reação produz uma rede de oxigênio neutro nos contornos de grãos, os quais imediatamente, capturam um elétron proveniente de uma lacuna de zinco ionizada negativamente ( $V_{Zn}'$ ) nos contornos de grãos, por causa da alta afinidade do elétron pelo oxigênio:



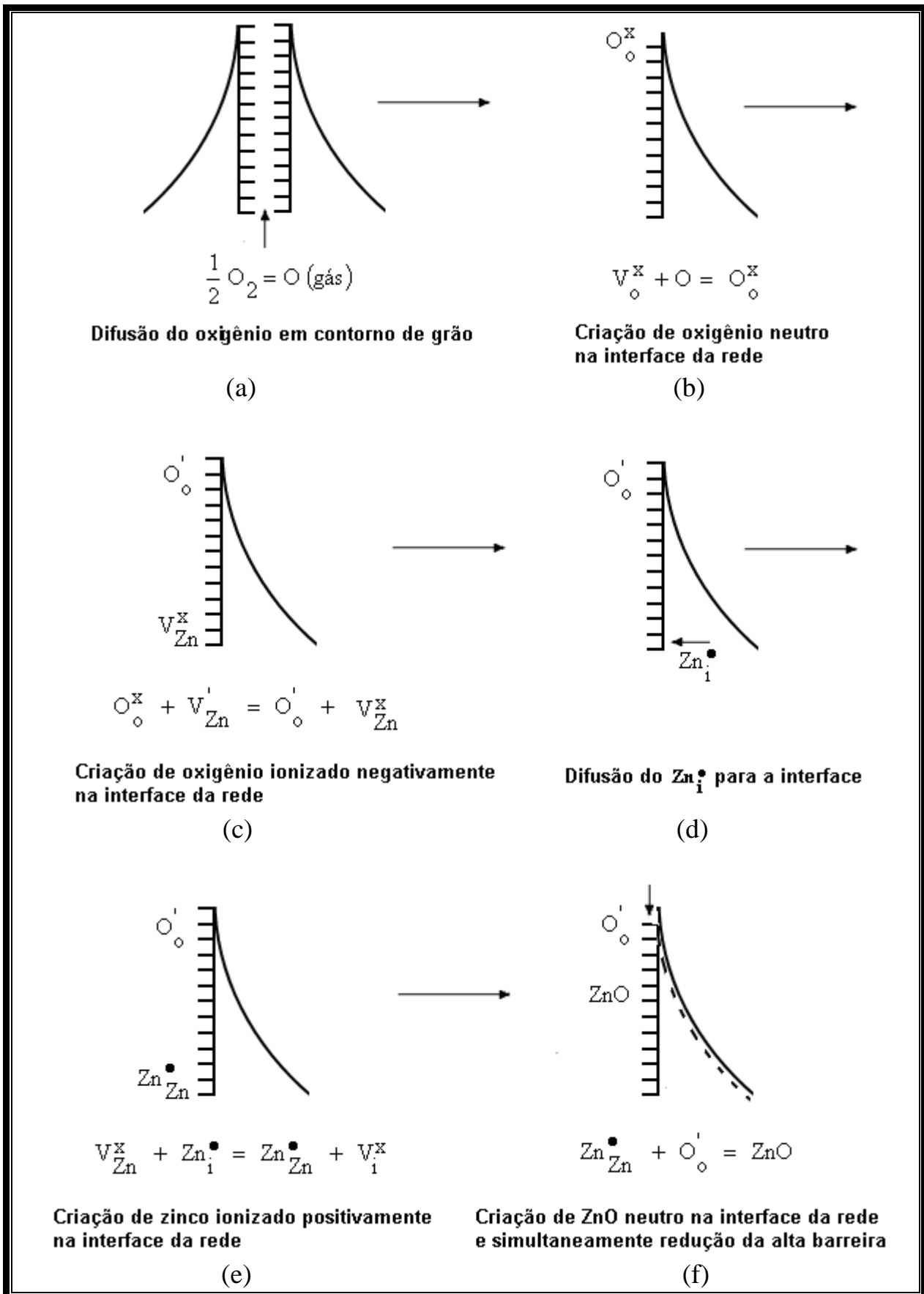
Enquanto o ( $V_{Zn}^x$ ) é destruído nos contornos de grãos, o íon oxigênio ( $O_o'$ ) na sub-rede do oxigênio permanece na interface. Simultaneamente, o íon zinco ( $Zn_{Zn}^\bullet$ ) na sub-rede do zinco é criado através da destruição dos intersticiais de  $Zn_i^\bullet$  via difusão pelo contorno de grão e interagindo com ( $V_{Zn}^x$ ) através da seguinte reação:



Os dois íons de cargas opostas ( $Zn_{Zn}^\bullet$  e  $O_o'$ ) reagem então para formar uma rede de ZnO nos contornos de grãos e desse modo eliminam o zinco intersticial ( $Zn_i^\bullet$ ) na camada de depleção:



Este modelo prediz uma série de mudanças nas propriedades que ocorrem após o tratamento térmico. Estas alterações nas propriedades foram confirmadas experimentalmente, tornando-se a validade desse modelo mais confiável<sup>[14]</sup>.



**Figura 3.10:** Difusão de defeitos e reações químicas em contornos de grãos durante tratamento térmico de difusão em atmosfera oxidante<sup>[14]</sup>.

### 3.3.10 – Camada de depleção

Durante o processo de sinterização, são formados grãos na estrutura do ZnO de tal maneira que as regiões dos contornos de grãos tornam-se altamente resistivas e o grão, propriamente dito, bastante condutivo. Uma grande queda de resistividade no sentido do contorno de grão para o grão é observada a uma distância de 50-100nm, sendo esta região conhecida como camada de esgotamento ou camada de depleção (“depletion layer”) situada nos grãos adjacentes. A ação dos varistores é baseada na existência dessas camadas<sup>[13]</sup>.

### Interpretação das Figuras 3.8 e 3.9

Na Figura 3.8, a coordenada  $x$  está orientada de modo a representar a dupla junção grão-contorno de grão e contorno de grão-grão. Esta é uma representação unidimensional do sistema, já que a coordenada  $y$  deve estar associada com a energia potencial eletrônica. Assim, na representação das espécies químicas mostrada na Figura 3.9, a coordenada  $y$  não indica coordenada de posição de tais espécies; apenas dá uma idéia adequada da concentração das mesmas à medida que a distância ao contorno de grão diminui.

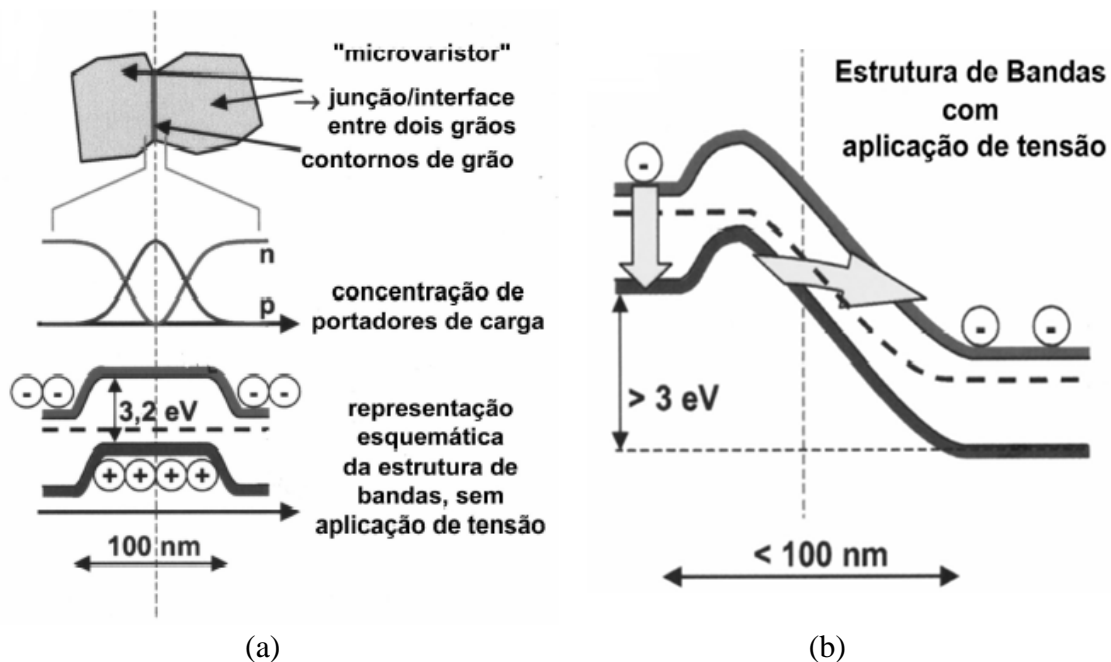
A energia potencial é representada nestas figuras em função de  $x$  e corresponde, no diagrama de bandas de energias de um semiconductor tipo  $n$ , como é o caso, ao contorno do fundo da banda de condução. A curva da energia potencial gerada pela distribuição de cargas espaciais aí representadas, implica na presença de um campo elétrico  $E_x = -dV/dx$ ; então o campo elétrico no grão da direita tem o sentido contrário ao do eixo  $x$  e o campo elétrico no grão da esquerda tem o sentido do eixo  $x$ , ambos apontando para o contorno de grão. Tais campos elétricos previnem que mais cargas negativas oriundas do volume do grão migrem para a região do contorno de grão e o sistema está em equilíbrio. Estes campos elétricos são campos internos, gerados pelo que chamamos, nas junções de semicondutores, de potenciais de contato.

Se o sistema está em equilíbrio estes elétrons estão, quase todos eles, abaixo do “nível de Fermi” ou, de modo mais preciso, abaixo do potencial químico do sistema. Nas condições acima o sistema está em equilíbrio e não há fluxo líquido de cargas em qualquer sentido do eixo  $x$ . Mas com a aplicação de um campo elétrico externo  $\vec{E} = -E\hat{x}$  o sistema não estará

mais em equilíbrio e haverá corrente elétrica fluindo através da dupla junção. O “nível de Fermi” do lado esquerdo é mais alto que o do lado direito; então, elétrons do grão da esquerda que têm energia maior que a pequena barreira que permaneceu, caem no poço de potencial. Este poço terá, na altura do “nível de Fermi” da região do contorno de grão, uma barreira à direita mais estreita e que permitirá, com boa probabilidade, o tunelamento de elétrons para o grão correspondente. Estes elétrons terão, ainda na região de depleção, um campo elétrico altamente favorável ao fluxo de cargas negativas para a direita.

Todo este modelo pressupõe que a região de contorno de grão seja uma região com uma densidade de estados eletrônicos muito grande, pois a condição de neutralidade exige que haja uma carga total negativa grande no contorno para compensar as cargas fixas positivas (ou relativamente fixas) das duas camadas de depleção. Neste sentido, o comportamento da região do contorno de grão assemelha-se ao comportamento de um metal.

Assim, a camada de depleção na superfície de contato de dois grãos de ZnO do varistor, pode ser descrita como duas barreiras de Schottky conectadas como um diodo “back-to-back”<sup>[26-27]</sup>. As Figuras 3.11a e 3.11b ilustram estas explicações.



**Figura 3.11:** Ilustração esquemática da barreira de potencial eletrostático em cerâmicas varistoras: (a) sob a condição de não polarização tem-se o estabelecimento das camadas de depleção em cada grão de ZnO e, na junção entre grãos, da dupla camada elétrica caracterizada por uma elevada impedância que restringe o movimento dos portadores de carga; (b) quando da aplicação de tensão próxima a tensão de ruptura do dispositivo, os elétrons tornam-se capazes de *tunelar* a barreira ("passar através dela")<sup>[26]</sup>.

### 3.4 – Difusão em sólidos

#### 3.4.1 – Considerações gerais

Como se sabe, a difusão nos materiais está relacionada com o transporte de material por movimentos atômicos. O interesse pela difusão em diferentes tipos de óxidos se deve ao fato do conhecimento da difusão ser indispensável para a compreensão e controle de numerosos processos, tais como sinterização, fluência, condutividade iônica, transformações de fases, corrosão de metais por oxidação a alta temperatura, dentre outros. Além disso, estudos de difusão apresentam grande interesse científico, pois permitem a caracterização dos defeitos pontuais da estrutura dos óxidos.

O estudo da difusão em sólidos pode ser abordado macroscopicamente, através das leis de Fick, ou microscopicamente, através do estudo atômico da difusão. O termo autodifusão é aplicado à difusão dos átomos que constituem o sólido, tal como a difusão de átomos A ou M num sólido AM, enquanto que o termo heterodifusão é utilizado para designar a difusão de um átomo estranho (impureza), como, por exemplo, a difusão de átomos B num sólido AM. O átomo, cuja autodifusão ou heterodifusão é observada num dado material, é denominado de átomo marcador ou traçador. Esse traçador pode ser um isótopo radioativo ou não-radioativo (isótopo estável). Se a difusão de um dado elemento ocorre através de uma estrutura tridimensional, ela é denominada de difusão em volume. Se a difusão ocorre em meios limitados, bidimensionais ou unidimensionais, ela poderá receber diversas denominações, tais como difusão em contornos de grãos, difusão superficial, difusão em subcontornos de grãos e difusão em discordâncias. Geralmente, a difusão superficial é maior do que a difusão em contornos de grão e em volume, sendo a difusão em contornos de grãos maior do que a difusão em volume.

O estudo da difusão é normalmente realizado em uma dimensão. Isso requer a preparação de uma superfície plana, de referência, sobre a qual será depositado o traçador. Esse plano de referência é uma superfície polida, cuidadosamente preparada, de modo que a sua rugosidade seja desprezível em relação à profundidade de penetração do traçador.

A qualidade do polimento é fundamental para a reprodutibilidade das medidas de coeficientes de difusão<sup>[28]</sup>.

### 3.4.2 – Leis de Fick

#### a) Primeira lei de Fick

A primeira lei de Fick foi inspirada nas leis de Ohm e Fourier<sup>[29]</sup>. A lei de Ohm estabelece que a densidade de corrente é proporcional ao gradiente de potencial elétrico, ou seja,  $J = -\sigma dV/dx$ , onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica e  $dV/dx$  é o gradiente de potencial elétrico. A lei de Fourier mostra que o fluxo de calor é proporcional ao gradiente de temperatura, ou seja,  $J = -k dT/dx$ , onde  $k$  é a condutividade térmica e  $dT/dx$  é o gradiente de temperatura.

A primeira lei de Fick estabelece que o fluxo de íons, ou a quantidade de material que se difunde, por segundo, na direção normal a um plano, de área unitária, em uma amostra, é proporcional ao gradiente de concentração.

A primeira lei de Fick é descrita pela expressão:

$$J = -D \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.25)$$

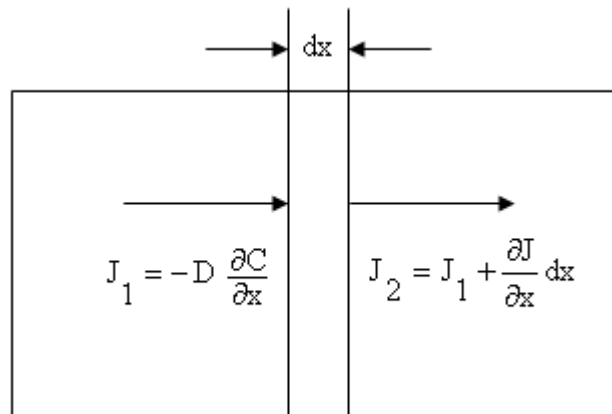
O parâmetro  $D$  é denominado de difusividade ou coeficiente de difusão e é expresso em  $\text{cm}^2/\text{s}$  ou  $\text{m}^2/\text{s}$ ;  $J$  representa o fluxo de íons, ou seja, o número de íons que atravessa um plano de área unitária por unidade de tempo ( $J$ : átomo/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}$ );  $C$  é a concentração do material que se difunde através do plano e  $(\partial C/\partial x)$  é o gradiente de concentração na direção normal ao plano e é expresso em átomos ou íons, por  $\text{cm}^4$  ou  $\text{m}^4$ . O sinal negativo na equação (3.25) indica que o fluxo de íons ocorre da região de concentração mais alta para aquela de concentração mais baixa.

A primeira lei de Fick aplica-se a sistemas estacionários, ou seja, ela é aplicada quando não ocorre variação da concentração com o tempo. Todavia, experiências desse tipo são limitadas e aquelas que apresentam maior interesse ocorrem em estado não-estacionário mediante o uso da equação referente à segunda lei de Fick mostrada a seguir.

**b) Segunda lei de Fick**

Em estudos de autodifusão e heterodifusão no estado não-estacionário, em uma dimensão, a evolução da concentração do traçador, em função da posição e do tempo, pode ser prevista pela “equação da difusão”, cuja dedução é mostrada a seguir.

Considere uma barra de área de seção transversal unitária com eixo x ao longo do seu centro. Um elemento de espessura dx ao longo do eixo x dessa barra possui fluxo  $J_1$  em uma de suas extremidades e fluxo  $J_2$  na outra (Figura 3.12).



**Figura 3.12:** Obtenção da segunda lei de Fick<sup>[29]</sup>.

O fluxo de íons através do primeiro plano da barra é dado por:

$$J_1 = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (3.26)$$

e o fluxo através do segundo plano é:

$$J_2 = J_1 + \frac{\partial J}{\partial x} dx = -D \frac{\partial C}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) dx \quad (3.27)$$

Por subtração das equações (3.26) e (3.27), tem-se:

$$\frac{\partial J}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

Como a diferença de fluxo,  $(\partial J/\partial x)$ , corresponde à variação de concentração no interior do volume delimitado pelos planos que cortam a barra,  $-\frac{\partial C}{\partial t}$ , temos:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3.28)$$

A equação (3.28) é conhecida como segunda lei de Fick, e estabelece que a taxa de variação da concentração com o tempo, é igual ao gradiente do fluxo.

Se o coeficiente D é independente da concentração, a equação (3.28) da segunda lei de Fick torna-se:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.29)$$

Como C é função de x e t, a forma usual para a equação (3.29) é:

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C(x,t)}{\partial x^2} \quad (3.30)$$

Na equação (3.30), C (x, t) é a concentração do traçador a uma distância x da superfície, t é o tempo de tratamento térmico de difusão e D é o coeficiente de difusão ou difusividade do traçador.

A solução da equação (3.30), C ( x , t ), corresponde ao perfil de difusão teórico, e sua representação analítica depende da distribuição inicial do traçador (condições iniciais) e da distribuição do traçador nos contornos da amostra (condições de contorno) durante o tratamento térmico de difusão, ou seja, a solução depende das condições experimentais<sup>[28]</sup>. A determinação do coeficiente de difusão (D), nos métodos diretos, consiste no ajustamento de uma solução adequada da equação (3.30), C (x, t), ao perfil de difusão experimental, sendo D um dos parâmetros ajustáveis.

### 3.4.3 – Mecanismos da difusão

De uma perspectiva atômica, a difusão corresponde à migração de átomos de um sítio para outro da rede cristalina. Alguns dos possíveis mecanismos da difusão de átomos na rede cristalina são<sup>[30]</sup>:

Mecanismo de troca direta; mecanismo de anel; mecanismo lacunar; mecanismo intersticial direto; mecanismo intersticial indireto e intersticial estendido ou de cordão (Figura 3.13).

Mecanismos de troca direta e de anel: São mecanismos de difusão atômica realizados através do intercâmbio entre os átomos, tais que o primeiro mecanismo realiza-se através da troca direta com o átomo vizinho e o segundo pela rotação de um anel entre três ou mais átomos – Figura 3.13, (1) e (2).



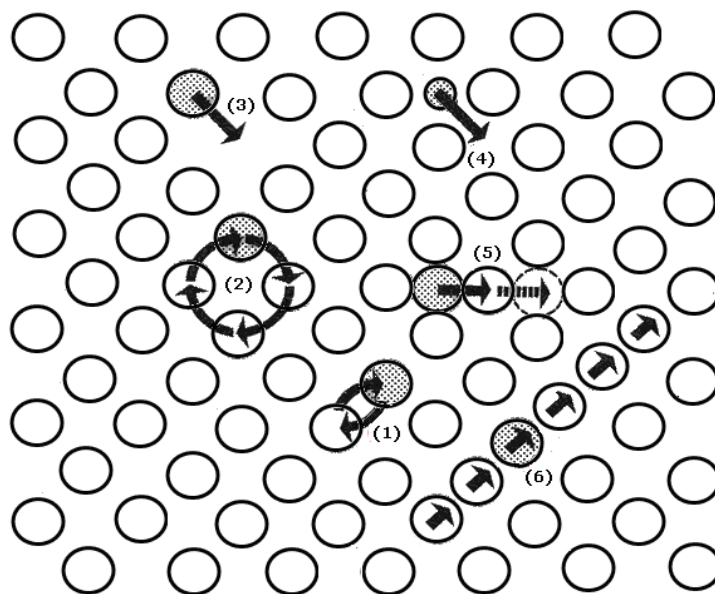
Mecanismo lacunar: Este mecanismo tem origem quando um átomo de um sítio adjacente salta em direção a um a lacuna; conseqüentemente, a lacuna aparecerá no sítio desocupado pelo átomo – Figura 3.13, (3).

Mecanismo intersticial direto: Diz-se que um átomo se difunde por mecanismo intersticial quando ele passa de um sítio intersticial para outro mais próximo, sem deslocar permanentemente qualquer dos átomos da matriz. Logo este mecanismo é provável somente quando o átomo intersticial é menor que os átomos normais da rede cristalina – Figura 3.13, (4).

Mecanismo intersticial indireto: Este mecanismo é uma variante do mecanismo intersticial e pode ocorrer quando um átomo de um sítio regular da rede troca sua posição por uma posição intersticial – Figura 3.13, (5).

Mecanismo intersticial estendido ou de cordão: Este mecanismo corresponde ao deslocamento atômico ao longo de uma fila de átomos, em que os átomos extras são alocados na direção de empacotamento fechado, deslocando assim vários átomos de suas posições de equilíbrio – Figura 3.13, (6).

Os dois principais mecanismos de difusão são lacuna e intersticiais. Esses mecanismos dão origem às duas principais classes de defeitos presentes nos óxidos dos tipos MO, Frenkel e Schottky.



**Figura 3.13:** Mecanismos da difusão: (1) Troca direta; (2) Anel; (3) Lacunar; (4) Intersticial; (5) Intersticial indireto; (6) Intersticial estendido ou Cordão<sup>[30]</sup>.

### 3.4.4 – Relação entre defeitos pontuais e difusão

Para evidenciar a relação entre defeitos pontuais e difusão<sup>[29]</sup>, considere-se a ocorrência da difusão por um mecanismo lacunar. Para esse tipo de mecanismo, a cada salto atômico corresponde o salto de uma lacuna.

Se for considerado o movimento de lacunas como aleatório, o seu coeficiente de difusão será dado pela equação<sup>[31]</sup>:

$$D_v = \gamma \lambda^2 \Gamma_v \quad (3.31)$$

onde:

$D_v$  = coeficiente de difusão lacunar;  $\gamma$  = fator que depende da estrutura do material;  $\lambda$  = distância de salto (distância entre a posição inicial e final) e  $\Gamma_v$  = frequência de salto da lacuna (número de saltos por segundo).

Como a cada salto de uma lacuna corresponde o salto de um átomo e, como este só ocorre se houver uma lacuna na vizinhança do átomo, sua frequência de salto será inferior à de uma lacuna, ou seja:

$$\Gamma = \Gamma_v [V] \quad (3.32)$$

onde:

$[V]$  = concentração de lacunas;  $\Gamma$  = frequência de salto do átomo e  $\Gamma_v$  = frequência de salto da lacuna.

A concentração de lacunas na equação (3.32) corresponde à probabilidade de um átomo ter uma lacuna em sua vizinhança.

Definindo-se o coeficiente de difusão do átomo pela equação:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma \quad (3.33)$$

e levando (3.32) em (3.33), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 \Gamma_v [V]$$

finalmente,  $D = D_v [V] \quad (3.34)$

A equação (3.34) mostra que o coeficiente de difusão atômica,  $D$ , é proporcional à concentração de lacunas,  $[V]$ , que, neste caso, é o defeito responsável pela difusão.

A equação (3.34) pode ser generalizada na forma:

$$D = D_d [d] \quad (3.35)$$

sendo  $[d]$  a concentração do defeito responsável pela difusão. Portanto, quanto maior for a concentração de defeitos, maior será a difusividade.

### 3.4.5 – Influência da temperatura e da pressão de oxigênio sobre a difusão em óxidos

Consideraremos aqui o mesmo exemplo anteriormente descrito, ou seja, aquele em que a difusão ocorre através de lacunas. O salto de um átomo, para um sítio vazio (lacuna), consome uma certa quantidade de energia potencial (Figura 3.14). Apenas uma certa quantidade de átomos da rede possui energia suficiente para vencer essa barreira.

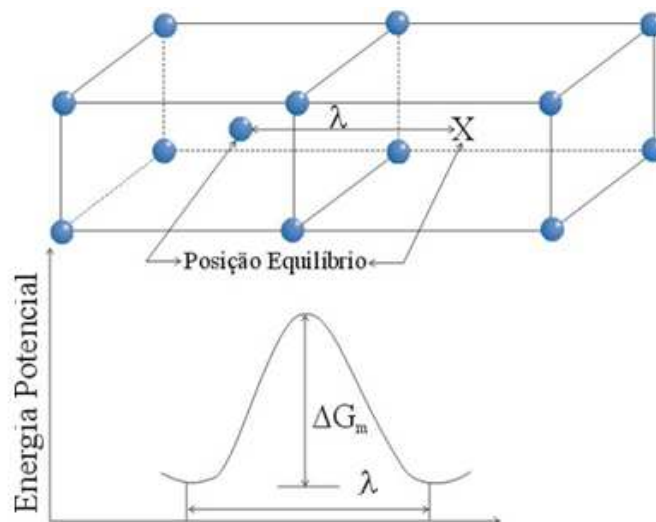
A probabilidade ( $P$ ) de um átomo possuir essa energia suficiente para saltar é dada por Chiang et al<sup>[31]</sup>:

$$P = \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.36)$$

onde  $\Delta G_m$  é a energia livre de migração.

Considerando a frequência de vibração de um átomo em torno de sua posição de equilíbrio ( $\nu$ ), vizinha a uma lacuna, a frequência de saltos de uma lacuna será:

$$\Gamma_v = \nu P \quad (3.37)$$



**Figura 3.14:** Energia potencial associada ao salto de um átomo<sup>[31]</sup>.

Substituindo (3.36) em (3.37), resulta:

$$\Gamma_v = v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.38)$$

Substituindo a equação (3.38) na equação (3.31), vem:

$$D_v = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.39)$$

Substituindo agora a equação (3.39) na equação (3.34), vem:

$$D = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [V] \quad (3.40)$$

A equação (3.40) pode ser generalizada na forma:

$$D = \gamma \lambda^2 v \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) [d] \quad (3.41)$$

onde [d] representa a concentração do defeito responsável pela difusão.

Retomando a equação (3.15):

$$[d] = A \left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right)$$

e substituindo na equação (3.41), resulta:

$$D = \gamma \lambda^2 v A \left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{\Delta \tilde{G}_f}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) \quad (3.42)$$

$$\text{Por outro lado,} \quad G = H - T S \quad (3.43)$$

onde:

G = energia livre de Gibbs; H = entalpia; S = entropia e T = temperatura absoluta.

Combinando agora as exponenciais da equação (3.42) com a equação (3.43), vem:

$$\exp\left(-\frac{\Delta\tilde{G}_f}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\tilde{H}_V^f}{RT}\right) \quad (3.44)$$

$$\exp\left(-\frac{\Delta G_m}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\Delta S_m}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{RT}\right) \quad (3.45)$$

Substituindo (3.44) e (3.45) em (3.42), resulta:

$$D = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m + \Delta\tilde{H}_V^f}{RT}\right) \left(P_{O_2}\right)^n \quad (3.46)$$

Da equação (3.46), tem-se:

$$D_o = \gamma \lambda^2 \nu A \exp\left(\frac{\Delta S_m + \Delta\tilde{S}_V^f}{R}\right) \quad (3.47)$$

e na equação (3.46) pode-se fazer:

$$Q = \Delta H_m + \Delta\tilde{H}_V^f \quad (3.48)$$

Substituindo as equações (3.47) e (3.48) na equação (3.46), obtém-se:

$$D = D_o \left(P_{O_2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.49)$$

onde,  $D_o$  é o fator pré-exponencial, que inclui fatores entrópicos e outras propriedades do sólido; Q é a energia de ativação, que é igual à soma das entalpias de formação e de migração do defeito responsável pela difusão; T é a temperatura absoluta; R é a constante dos gases e n é uma constante adimensional que pode se positiva, negativa ou nula. O valor de n depende do tipo de defeito pontual responsável pela difusão (lacuna, intersticial, ...) e da carga efetiva desse defeito.

A equação (3.49) representa a forma geral da relação de Arrhenius, para óxidos, e mostra a dependência da difusão com a temperatura e a pressão de oxigênio. Em geral, as experiências de difusão são realizadas a uma dada pressão de oxigênio, com temperatura variável. Nesse caso, a equação (3.49) é utilizada na forma usual:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (3.50)$$

### 3.4.6 – Difusão em volume

Como já vimos, é o tipo de difusão que ocorre em uma estrutura tridimensional, ou seja, na rede cristalina do material. A medida de coeficientes de difusão em volume, em óxidos metálicos cristalinos, é feita, preferencialmente, em amostras monocristalinas. A direção cristalográfica, ao longo do qual é feita a medida, deve ser especificada, pois a difusividade pode variar com a direção cristalográfica.

Eventualmente, amostras policristalinas podem ser utilizadas também para a medida de coeficientes de difusão em volume. Entretanto, nesse caso específico, o cálculo de coeficientes de difusão em volume requer cuidadosa interpretação dos perfis de difusão.

### 3.4.7 – Solução da segunda lei de Fick para difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante

Esse tipo de difusão, e de grande interesse nesse trabalho, ocorre quando a cinética de incorporação do traçador à superfície da amostra é rápida, de modo que pode-se considerar como válida a seguinte condição de contorno:  $C(0, t) = C_s$ , para  $t > 0$ . Essa condição mostra que a concentração do traçador na superfície da amostra,  $C(0, t)$ , é igual à concentração do traçador na atmosfera, em qualquer instante  $t > 0$ .

Para esse tipo de experiência, deve ser observada também a condição inicial:  $C(x, 0) = C_0$ , para  $t = 0$ . Essa condição mostra que, antes do início da difusão, já existe na amostra uma concentração  $C_0$  do traçador, que corresponde à sua abundância natural.

A solução da equação de difusão, nesse caso, é dada por Philibert<sup>[29]</sup>:

$$\frac{C_S - C(x, t)}{C_S - C_0} = \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3.51)$$

onde  $C$  é a concentração do traçador à profundidade  $x$ ,  $t$  é o tempo de tratamento térmico de difusão,  $C_S$  é a concentração superficial do traçador,  $C_0$  é a sua abundância natural (0,204%),  $D$  é o coeficiente de difusão e  $\operatorname{erf}$  é a função erro de Gauss.

Considerando que o argumento da função erro é proporcional a  $x$ , temos:

$$\operatorname{Argerf}\left(\frac{C_S - C(x, t)}{C_S - C_0}\right) = \alpha x \quad (3.52)$$

A representação gráfica da equação (3.52) é uma reta de coeficiente angular  $\alpha = \frac{1}{2\sqrt{Dt}}$ , que permite a determinação do coeficiente de difusão através da expressão:

$$D = \frac{1}{4\alpha^2 t} \quad (3.53)$$

### 3.4.8 – Difusão em contornos de grãos

Os movimentos dos átomos nos sólidos não se encontram restritos no interior dos cristais. Já é bem conhecido que o processo de difusão ocorre também na superfície e nos contornos de grãos dos materiais e que a difusão é mais rápida nos contornos de grãos do que no interior dos cristais (difusão em volume) e as velocidades de difusão em superfícies livres são também maiores.

Estas observações são compreensíveis, devido à estrutura progressivamente mais aberta encontrada nos contornos de grãos e nas superfícies externas. É bastante razoável que os movimentos dos átomos devam ocorrer com maior facilidade nas superfícies livres, com mais dificuldades em regiões de contorno e menos facilmente ainda no interior dos cristais. Ou seja,  $D_S > D_{CG} > D_V$  (geralmente).

Devido aos movimentos bastante rápidos dos átomos nas superfícies livres, a difusão superficial desempenha importante função em um grande número de fenômenos metalúrgicos. Todavia, a difusão em contornos de grãos é de interesse mais imediato, porque, em uma amostra normal, a área de contorno de grão é muitas vezes maior que a da superfície; além

disso, os contornos de grãos formam uma rede por toda a amostra. Esta última propriedade é que freqüentemente provoca grandes erros em medições de coeficientes de difusão volumétrica.

### 3.4.9 – Cinéticas de difusão

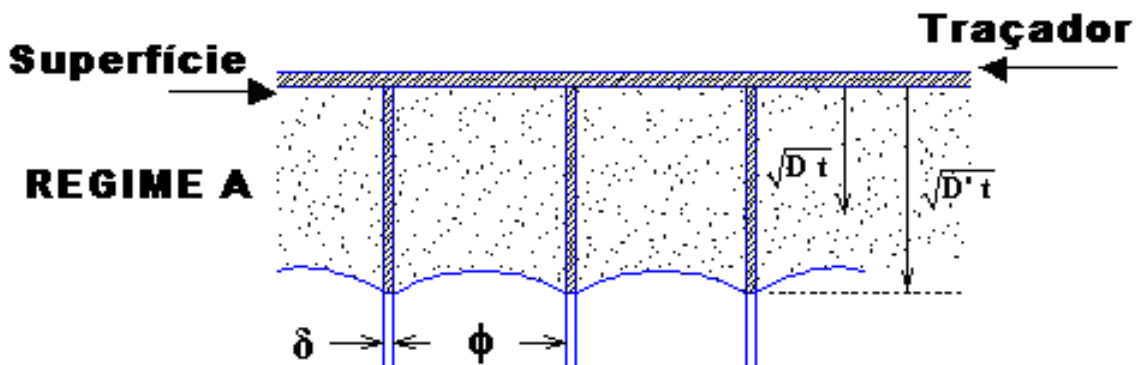
As medidas de difusão em contornos de grãos são realizadas normalmente em diferentes regimes cinéticos assim chamados: tipo A, tipo B e tipo C<sup>[30]</sup> conforme definição de Harrison<sup>[32]</sup>.

#### Cinética de Difusão do Tipo A:

Refere-se ao caso da utilização de tempos mais longos de tratamentos térmicos de difusão, grãos pequenos ou coeficientes de difusão em volume não muito menores do que os coeficientes de difusão em contornos de grãos, de modo que a profundidade de penetração em volume é muito maior do que o tamanho dos grãos. Nestas condições, a espécie que se difunde não permanece confinada em qualquer contorno particular.

A difusão do Tipo A (Figura 3.15) é definida pela relação<sup>[32]</sup>:

$$\sqrt{Dt} \gg \phi \quad (3.54)$$



**Figura 3.15:** Cinética de Difusão do Tipo A<sup>[30]</sup>.

onde D é o coeficiente de difusão em volume, t é o tempo de difusão,  $\phi$  é o tamanho de grão e  $\sqrt{Dt}$  é o deslocamento médio quadrático que corresponde à difusão em volume. Os



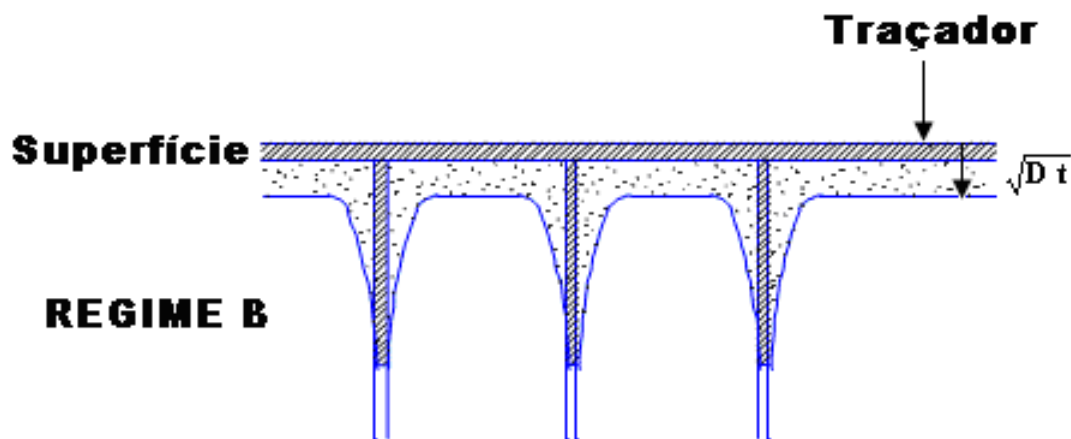
perfis de concentração, geralmente, são uma gaussiana como no caso de um filme fino e o coeficiente de difusão medido é um coeficiente de difusão aparente dado pela equação (3.62).

### Cinética de Difusão do Tipo B:

Esta cinética é muito usual em estudos de difusão em contornos de grãos, ocorrendo a difusão simultânea em volume, partindo da superfície, e a difusão ao longo dos contornos seguida pela difusão lateral dentro dos grãos (Figura 3.16) e é definida pela relação<sup>[32]</sup>.

$$\phi > \sqrt{Dt} > \delta/2 \quad (3.55)$$

Através de experiências de difusão do Tipo B pode-se determinar o produto  $D'\delta$ .

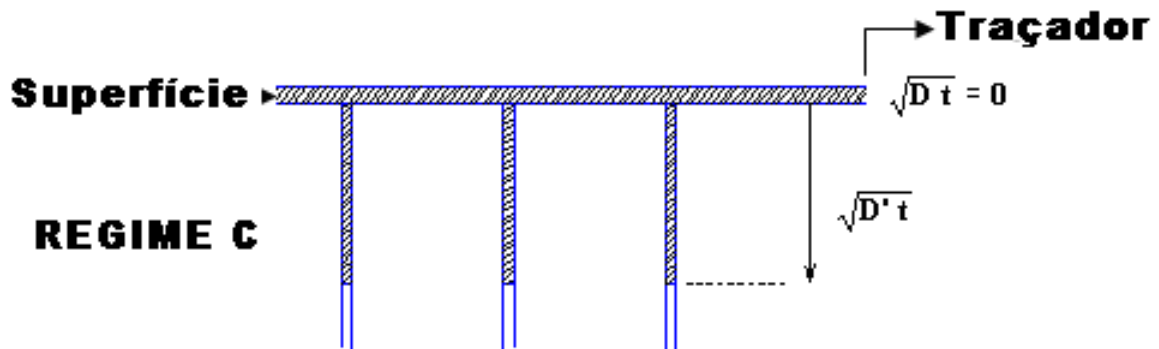


**Figura 3.16:** Cinética de Difusão do Tipo B<sup>[30]</sup>.

### Cinética de Difusão do Tipo C:

Esse tipo de difusão corresponde a tempos de tratamentos térmicos menores ou coeficientes de difusão em volume desprezíveis, quando comparados aos de difusão em contornos de grãos resultando em uma profundidade de penetração em volume muito menor do que a largura do contorno de grão. Nesse caso, a espécie que se difunde fica confinada ao contorno de grão e então a penetração do traçador ocorre essencialmente nesse contorno (Figura 3.17). Esta cinética é definida pela relação<sup>[32]</sup>:

$$\sqrt{Dt} \ll \delta \quad (3.56)$$



**Figura 3.17:** Cinética de Difusão do Tipo C<sup>[30]</sup>.

A cinética do Tipo C é de grande interesse prático, pois, permite a medida direta do coeficiente de difusão em contornos de grãos ( $D'$ ) e não do produto ( $D'\delta$ ) como na cinética do Tipo B. Por outro lado, esse tipo de difusão corresponde a condições experimentais muito difíceis devido à pequena penetração em volume como também à baixa quantidade de traçador nos contornos dos grãos.

Experiências de difusão do Tipo C realizadas paralelamente com experiências do Tipo B, apresentam grande interesse prático na determinação da largura do contorno de grão ( $\delta$ ).

### 3.4.10 – Modelos para determinação de coeficientes de difusão intergranular

Vários modelos têm sido elaborados por diferentes autores para descrever a difusão em contornos de grãos, como por exemplo, os modelos de Fisher<sup>[33]</sup>, Le Claire<sup>[34]</sup>, Whipple<sup>[35]</sup> e Suzuoka<sup>[36]</sup>. Nesse trabalho utilizaremos o modelo de Le Claire<sup>[32]</sup> que é aplicado no caso da difusão a partir da superfície com concentração superficial constante.

A complexidade da análise matemática exige que os experimentos ocorram sob determinadas condições de modo a simplificar as equações que permitem obter o valor do coeficiente de difusão intergranular.

As expressões da concentração,  $C(x, t)$ , contêm três componentes:

- $C_I$  devido à difusão em volume a partir da superfície;
- $C_{II}$  devido à difusão lateral em volume a partir do contorno de grão;
- $C_{III}$  devido à difusão no próprio contorno de grão.

Normalmente, a contribuição de  $C_{III}$  é desprezível. Após um longo período de difusão, além de uma certa profundidade,  $C_I$  torna-se desprezível em relação a  $C_{II}$ .

Portanto, levando-se em conta o caso mais simples, pode-se decompor o perfil de difusão em duas partes, a saber:

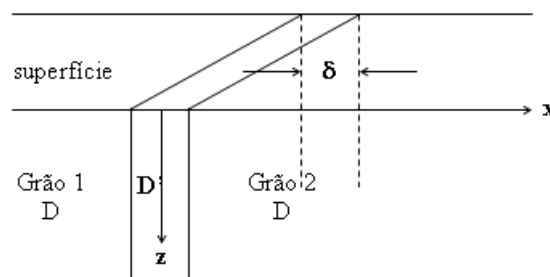
- Primeira parte – pequenas penetrações que produz  $D$  (ou  $D_{ap}$  em amostras policristalinas);
- Segunda parte – grandes penetrações (cauda da curva), de onde se obtém o produto  $D'\delta$ .

Pode-se separar essas duas partes através da representação gráfica apropriada da concentração versus profundidade, baseando-se na solução analítica do problema.

#### Modelo de Fisher:

O modelo de Fisher permite analisar a difusividade em contornos de grãos para experimentos que ocorram em condições que caracterizem o regime B de difusão intergranular. Atribuindo-se um valor  $\delta$  à largura do contorno de grão (Figura 3.18), a equação segundo esse modelo é dada por:

$$\frac{\partial C'}{\partial t} = D' \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} + \frac{D}{\delta/2} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad x = \pm \frac{\delta}{2} \quad (3.57)$$



**Figura 3.18:** Modelo de Fisher para contorno de grão através de uma curva de isoconcentração<sup>[30]</sup>.

O termo  $D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$  está relacionado com a divergência do fluxo na direção de penetração

**z.** O outro,  $\frac{D}{\delta/2} \left( \frac{\partial C}{\partial x} \right)$ , expressa a difusão lateral a partir dos contornos de grãos para o interior dos grãos. A concentração do traçador numa posição qualquer  $A(x, z)$  pode ser determinada pela solução de um sistema de equações formado pelas Equações (3.30) e (3.57).

### Modelo de Whipple:

Whipple, em seu modelo, prevê soluções exatas para difusão intergranular do tipo B com concentração superficial constante ( $C_o$ ) através da equação:

$$C(z,t) = C_o \left\{ \operatorname{erfc} \frac{\eta}{2} + \frac{2\eta}{\sqrt{\pi\lambda}} (C_{II} + C_{III}) \right\} \quad (3.58)$$

onde  $C$  é a concentração na profundidade  $z$ , com as seguintes variáveis adimensionais:

$$\eta = \frac{x}{(Dt)^{1/2}} ; \quad \lambda = \left( \frac{\varphi}{2} \right) (Dt)^{1/2}$$

Esse modelo apresenta uma solução analítica muito complexa e, por isso, tem pouca utilização prática.

### Modelo de Whipple-Le Claire:

O modelo de Whipple-Le Claire trata-se de um modelo simplificado em relação ao anterior devido às modificações introduzidas por Le Claire<sup>[34]</sup>, tornando-o mais interessante do ponto de vista prático.

Na Equação (3.58), para penetrações do traçador suficientemente grandes,  $C_I$  torna-se desprezível e a contribuição de  $C_{II}$  pode ser medida. A contribuição do termo  $C_{III}$  geralmente é desprezível.

Em sua abordagem para regime de difusão do tipo B, Le Claire<sup>[34]</sup> introduz o parâmetro  $\beta$  diretamente relacionado com a forma do perfil de difusão. Esse parâmetro pode ser calculado por:

$$\beta = \frac{D' - D}{D} * \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}} \approx \frac{D'}{D} * \frac{\delta}{2(Dt)^{1/2}} \quad (3.59)$$

Os contornos de isoconcentração são mais agudos para maiores valores de  $\beta$ . A fim de distinguir as concentrações  $C_I$  e  $C_{II}$  sobre o perfil de concentração,  $\beta$  deverá ser suficientemente grande; de acordo com a teoria de Le Claire<sup>[34]</sup>, a condição para que isso ocorra é  $\beta > 10$ . Desse modo, a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos pode ser calculado pela relação abaixo:

$$D'\delta = \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \left( \frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left[ \frac{\partial \ln C}{\partial \left( \eta \beta^{-1/2} \right)^{6/5}} \right]^{5/3} \quad (3.60)$$

Considerando-se que o terceiro termo da equação (3.60) seja igual a 0,78, chega-se a:

$$D'\delta = 0,661 \left( \frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left( -\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (3.61)$$

O gradiente  $\left( \frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}} \right)$  da equação (3.61) é determinado a partir de um gráfico do tipo

$\ln C$  versus  $x^{6/5}$ .

### 3.4.11 – Difusão aparente

Em muitos materiais policristalinos, que são os usuais na área tecnológica, quando se faz o estudo da difusão é possível determinar as difusividades em volume (no grão) e em contornos de grãos. Entretanto, sabe-se que em muitos casos o que se mede como difusividade em volume é, na realidade, uma difusividade aparente resultante da superposição das difusividades em volume e em contornos de grãos.

A equação de Hart<sup>[37]</sup> é utilizada para relacionar o coeficiente de difusão aparente ( $D_{ap}$ ) com o coeficiente de difusão em volume ( $D$ ) e com o coeficiente de difusão em contornos de grãos ( $D'$ ) através da seguinte relação:

$$D_{ap} = f D' + (1 - f) D \quad (3.62)$$

onde  $f$  é a fração de sítios atômicos localizados nos contornos de grãos.

Para um policristal com tamanho de grão  $\Phi$ ,  $f$  pode ser calculado pela relação:

$$f \cong 3 \delta / \Phi \quad (3.63)$$

onde  $\delta$  é a largura do contorno de grão.

A largura do contorno de grão ( $\delta$ ) é normalmente igual a  $1\text{nm}^{[38]}$ .

### Influência da Temperatura

Quando a temperatura aumenta, a difusão volumétrica aumenta mais rapidamente do que a difusão ao longo dos contornos de grãos. Por outro lado, quando se abaixa a temperatura, a difusão ao longo dos contornos diminui menos rapidamente. O efeito resultante é que, em temperaturas muito elevadas, a difusão pelo cristal tende a suplantar a componente de contorno de grão, mas, a baixas temperaturas, a difusão nos contornos de grãos torna-se cada vez mais importante na determinação da difusividade aparente. Portanto, para medidas precisas de difusividades volumétricas, em amostras policristalinas, devem ser utilizadas altas temperaturas e amostras com granulação grosseira. Estudos experimentais sobre a autodifusão em amostras de prata revelaram que em temperaturas acima de  $700^{\circ}\text{C}$ , a componente de difusão volumétrica é predominante nessas amostras com tamanho de grão de  $35\mu\text{m}$ . Abaixo dessa temperatura, a componente de contorno de grão constitui um fator importante na determinação da difusividade da medida<sup>[39]</sup>.

#### **3.4.12 – Efeito do tamanho de grão**

É fato conhecido também que a difusividade aparente é dependente do tamanho de grão do material<sup>[30,40]</sup>, ou seja, quanto menor o tamanho de grão, maior é a contribuição da difusão em contornos de grãos (área total de contorno disponível para a difusão é maior) e, portanto, maior é a sua contribuição para a difusão aparente. Por outro lado, quanto maior o

tamanho de grão, menor será a contribuição do contorno de grão para a difusividade (área total de contorno é menor)<sup>[41]</sup>.

#### Determinação do tamanho de grão

O tamanho de grão pode ser estimado mediante o uso do método dos interceptos. Esse método, consiste em traçar linhas retas, todas com o mesmo comprimento, sobre as várias micrografias que mostram a estrutura do grão. Os grãos interceptados por cada segmento de linha são contados e o comprimento da linha é então dividido por uma média do número de grãos que foram interceptados. Para a obtenção dessa média, são considerados todos os segmentos de linha. O diâmetro médio do grão é finalmente determinado através da divisão desse resultado pela ampliação linear das micrografias.

### **3.4.13 – Técnicas experimentais de estudo da difusão em sólidos**

A análise de perfis de autodifusão e de heterodifusão de isótopos estáveis é feita através da utilização de técnicas de análise de superfície, tais como Reações Nucleares, Espectrometria de Massa de Íons Secundários (SIMS) e outras.

#### **3.4.13.1 – Espectrometria de massa de íons secundários**

A Espectrometria de Massa de Ions Secundários é uma das principais técnicas de estudo da difusão em sólidos. É a única técnica que apresenta desempenho comparável à dos radiotraçadores para a medida de perfis de difusão de impurezas em baixas concentrações (heterodifusão) e para estudos de autodifusão de elementos que não apresentam isótopos radioativos.

#### **Algumas características dessa técnica:**

- Capacidade de analisar todos os elementos da tabela periódica;
- Limite de detecção: depende do elemento analisado e da matriz. Varia na faixa de ppm a ppb;

- Técnica de análise isotópica;
- Resolução em profundidade: 1nm;
- Resolução lateral < 1 $\mu$ m.

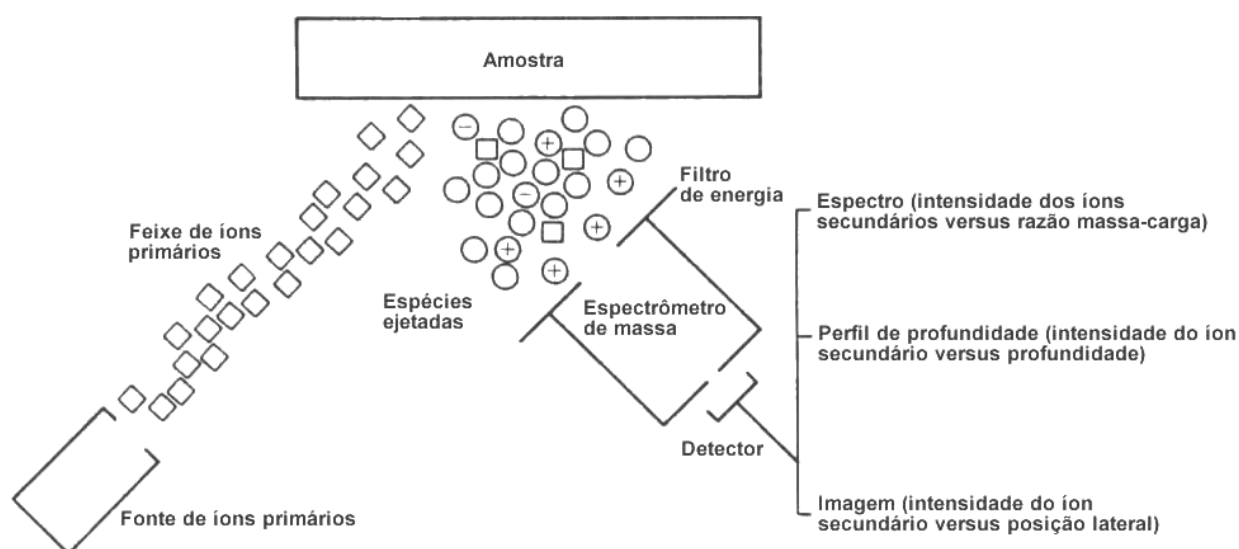
Essas características possibilitam a utilização de SIMS para medidas de coeficientes de autodifusão e heterodifusão tão pequenos quanto  $10^{-19}$ cm<sup>2</sup>/s<sup>[28]</sup>.

### 3.4.13.2 – Princípio de funcionamento

A superfície da amostra é bombardeada com íons primários (na faixa de 2 a 20keV), que penetram no sólido e entram em colisão com os átomos localizados nas primeiras camadas atômicas da amostra. Esses átomos, por sua vez, entram em movimento e iniciam colisões em cascata com os átomos vizinhos, provocando a ejeção de espécies atômicas e moleculares através do processo denominado *sputtering*. Uma pequena parte das partículas ejetadas são íons (positivos e negativos) que constituem a emissão iônica secundária.

A Espectrometria de Massa de Íons Secundários analisa os íons secundários, fornecendo informações sobre a composição da superfície ou do volume da amostra<sup>[28]</sup>.

A Figura 3.19 mostra uma representação esquemática desse princípio.

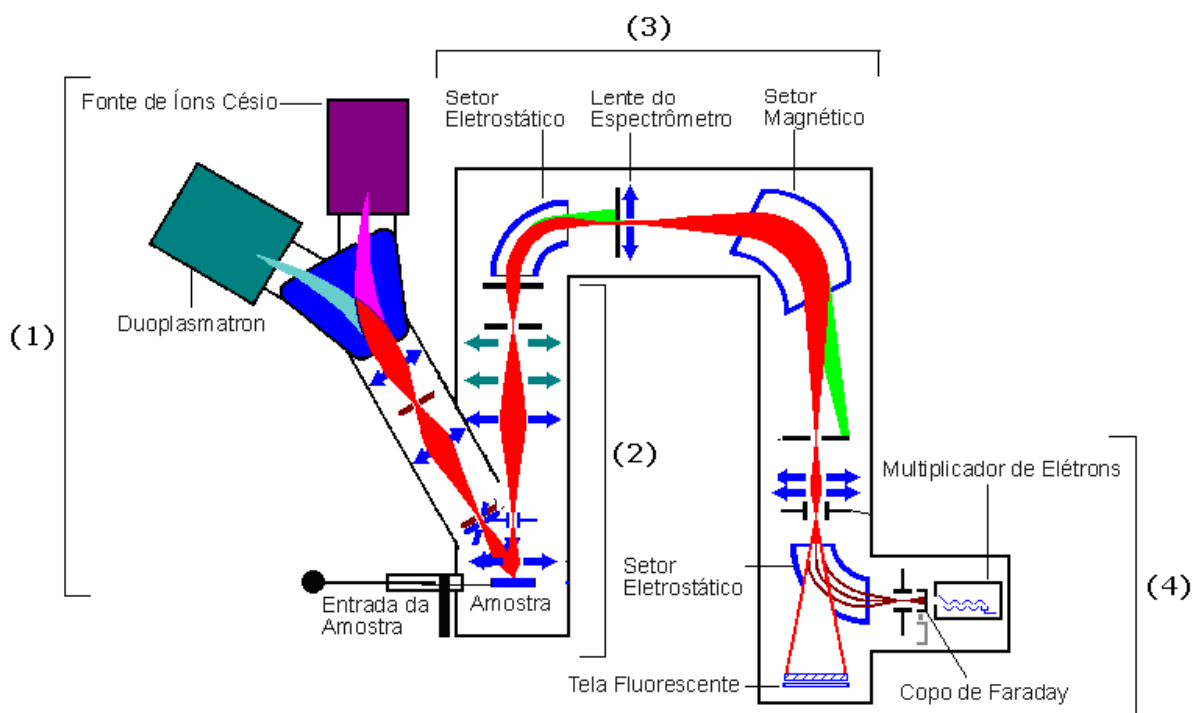


**Figura 3.19:** Representação esquemática do princípio da técnica SIMS<sup>[42]</sup>.



### 3.4.13.3 – Instrumentação

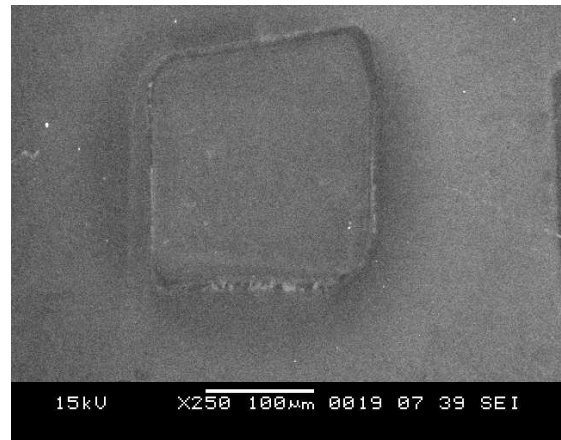
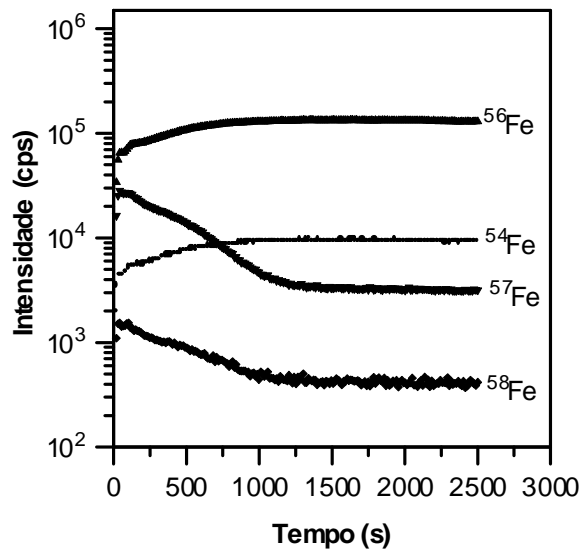
A Figura 3.20 mostra o esquema de um aparelho SIMS CAMECA 5F. O aparelho tem como componentes básicos: (1) um canhão de íons primários ( $\text{Ar}^+$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}_2^+$ ,  $\text{Cs}^+$ , etc.), cujo feixe pode ser focalizado sobre uma superfície com diâmetro inferior a  $1 \mu\text{m}$  mediante a utilização de uma ótica eletrostática associada; (2) uma ótica eletrostática de extração, focalização e transferência de íons secundários; (3) um espectrômetro de massa com um setor eletrostático e um prisma magnético. O setor eletrostático faz a filtragem em energia e permite a separação de espécies elementares e moleculares de mesma massa. Uma das principais características do espectrômetro de massa é a sua resolução em massa que indica a capacidade do aparelho distinguir duas massas  $m_1$  e  $m_2$  e se escreve sob a forma:  $R = m/(m_1 - m_2)$ , sendo  $m = m_1 + m_2/2$ . Em um CAMECA IMS 5F,  $R$  pode ser ajustado entre 200 e 10000 ou mais; (4) um sistema de detecção e de contagem das correntes iônicas secundárias (copo de Faraday ou multiplicador de elétrons). O aparelho permite também a obtenção da imagem da distribuição do elemento analisado sobre uma tela fluorescente, através da conversão da imagem iônica em eletrônica equivalente<sup>[28]</sup>.



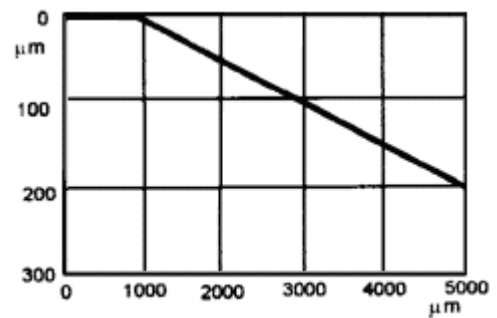
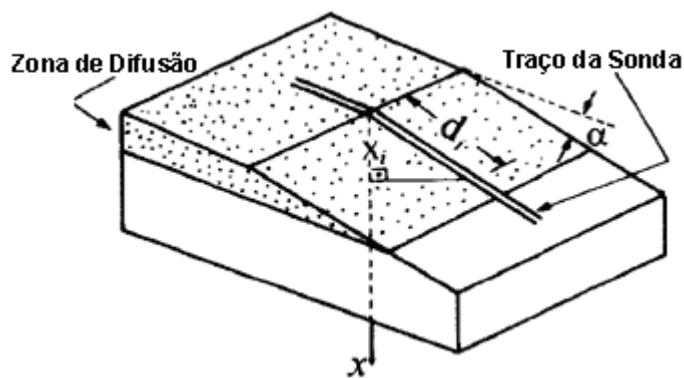
**Figura 3.20:** Esquema de um SIMS CAMECA 5F<sup>[43]</sup>.

### 3.4.13.4 – Medida de perfis de difusão em profundidade

A análise de perfis em profundidade é efetuada deslocando o feixe primário sobre a superfície da amostra de maneira contínua, provocando a erosão de uma pequena área, tipicamente de  $250\mu\text{m} \times 250\mu\text{m}$ <sup>[28]</sup>. A erosão da superfície da amostra forma uma cavidade denominada cratera, o que mostra que SIMS é uma técnica destrutiva. Durante a análise, a intensidade iônica secundária  $I(\mathbf{A}_i^\pm)$  de cada isótopo analisado é registrada de maneira seqüencial em intervalos de tempo regulares. A contagem dos íons é feita considerando-se apenas os íons que vêm da região central da cratera, tipicamente, uma zona de diâmetro igual a  $60\mu\text{m}$ . Esse procedimento tem como objetivo evitar que o material erodido nas bordas da cratera venha a ser analisado<sup>[28]</sup>. A Figura 3.21a mostra um espectro SIMS típico para a difusão do  $^{57}\text{Fe}$  na hematita, onde estão representados os sinais dos íons  $^{54}\text{Fe}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ ,  $^{57}\text{Fe}$  e  $^{58}\text{Fe}$ . As análises foram realizadas com um feixe de  $\text{O}^{2+}$  de 10keV. Na Figura 3.21b é mostrada uma cratera observada por MEV sobre a superfície da hematita com aumento de 250X mostrando a área de varredura. Essa figura evidencia a característica destrutiva da técnica de análise SIMS. As profundidades das crateras atingiram o valor máximo de  $1,717\mu\text{m}$  para difusão a  $1100^\circ\text{C}$ <sup>[44]</sup>. A profundidade de uma cratera pode ser determinada através de perfilômetros ou de microscópios interferométricos. A conversão da escala de tempo para a escala de distância se faz mediante o uso da taxa de erosão, dada pela razão entre a distância analisada (profundidade da cratera) e o tempo da análise. Nos cálculos, a taxa de erosão é considerada constante. O método da cratera é conveniente somente para profundidades de alguns microns. Quando a profundidade aumenta, é difícil assegurar que a taxa de erosão permaneça constante; além disso, há outros inconvenientes. Por exemplo, o feixe pode erodir a parede da cratera fazendo com que o material de zonas já analisadas seja depositado no fundo da cratera e reanalisado, originando informações incorretas sobre o perfil de difusão. Outro inconveniente de crateras profundas é que as rugosidades dos fundos das mesmas tendem a se tornar acentuadas<sup>[28]</sup>. Para grandes profundidades de penetração do traçador, utiliza-se o método do corte oblíquo da amostra, esquematizado na Figura 3.22(a). O ângulo de corte  $\alpha$  é de aproximadamente  $1-2^\circ$ . A análise é feita passo a passo ou continuamente ao longo do plano inclinado. As distâncias de cada ponto analisado são conhecidas. O perfil de concentração em profundidade é estabelecido em função dessas distâncias e do ângulo de corte através da relação:  $x_i = d_i \text{sen } \alpha$ . A Figura 3.22(b) mostra um corte oblíquo fornecido por um perfilômetro<sup>[28]</sup>.



**Figura 3.21:** (a) Espectro SIMS típico para a difusão do ferro na hematita, após tratamento térmico de difusão; (b) Cratera formada sobre a superfície da hematita após análise SIMS<sup>[44]</sup>.



**Figura 3.22:** (a) Método do corte oblíquo para análise SIMS; (b) Perfil de um corte oblíquo<sup>[28]</sup>.

### 3.4.13.5 – Perfis de concentração em estudos de autodifusão

Para estudos de difusão, o espectro SIMS (sinal iônico secundário versus tempo) deve ser convertido em concentração versus profundidade. Seja uma liga AM, na qual deseja-se

estudar a autodifusão de um elemento poli-isotópico. Sejam  $A_i$ ,  $A_j$ , e  $A_k$ , os isótopos naturais do elemento A e  $A_i$  o isótopo utilizado como traçador. A concentração relativa do isótopo  $A_i$  é dada por Sabioni<sup>[28]</sup>:

$$C(A_i^\pm) = \frac{I(A_i^\pm)}{I(A_i^\pm) + I(A_j^\pm) + I(A_k^\pm)} \quad (3.64)$$

onde  $I(A^\pm)$  representa o sinal iônico de cada isótopo de A. Esta expressão é tal que:

$$\lim_{x \Rightarrow \infty} C(A_i^\pm) = C_\infty \quad (3.65)$$

onde  $C_\infty$  é a concentração de  $A_i$  a grandes profundidades, ou seja, a sua abundância natural.

A expressão (3.65) é um fator de calibração de (3.64). Para estabelecer o perfil de difusão em profundidade é preciso subtrair a abundância natural do isótopo  $A_i$ ,  $C_\infty$  de  $C(A_i)$ . Tomando-se como exemplo o óxido de zinco (ZnO), e analisando os sinais iônicos dos isótopos  $^{16}\text{O}^-$ ,  $^{17}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$ , a concentração do  $^{18}\text{O}^-$  é calculada como segue:

$$C(^{18}\text{O}^-) = \frac{I(^{18}\text{O}^-)}{I(^{16}\text{O}^-) + I(^{17}\text{O}^-) + I(^{18}\text{O}^-)} \quad (3.66)$$

onde o valor de  $I(^{17}\text{O}^-)$  pode ser desprezado, dado que a abundância natural desse isótopo é muito pequena (0,038%).

Assim, a equação (3.66) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$C(^{18}\text{O}^-) = \frac{I(^{18}\text{O}^-)}{I(^{16}\text{O}^-) + I(^{18}\text{O}^-)} \quad (3.67)$$

A equação (3.67) fornece a concentração em função do tempo de erosão. A concentração em função da profundidade é determinada conhecendo-se a taxa de erosão, considerada constante, durante a análise SIMS.

### 3.5 – Estado da arte da difusão do oxigênio no ZnO

#### 3.5.1 – Defeitos pontuais no ZnO

O óxido de zinco é também conhecido como zincita, e cristaliza-se com uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita ( $ZnS$ )<sup>[45]</sup>.

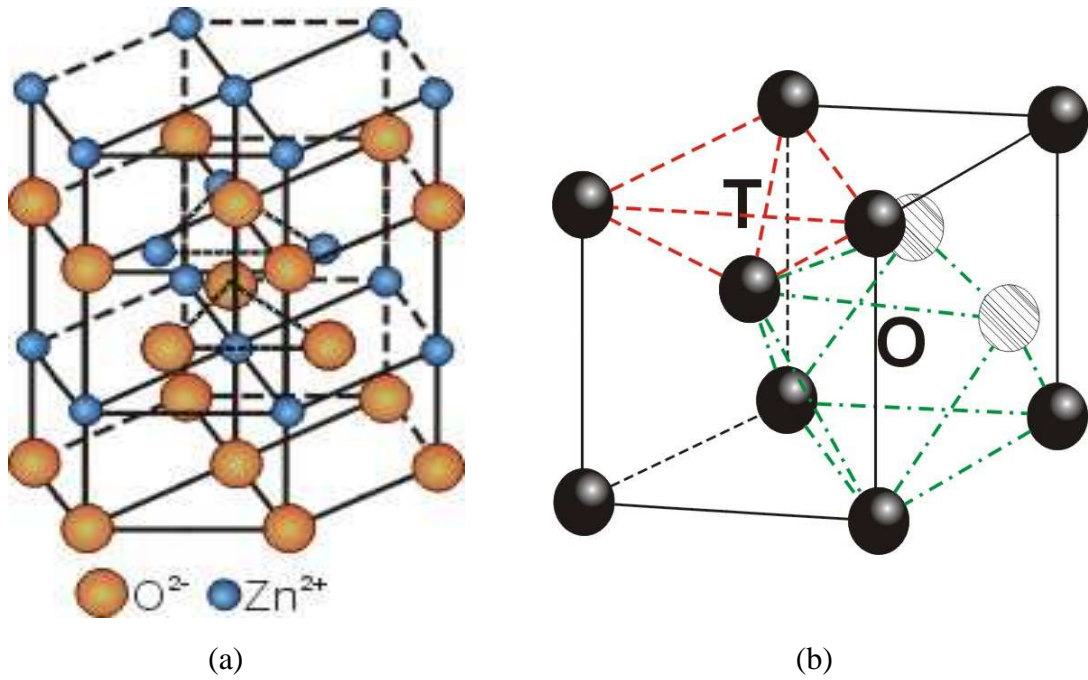
A estrutura do óxido de zinco consiste de tetraedros de  $ZnO_4$  orientados numa só direção, com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio (Figura 3.23a)<sup>[14]</sup>.

A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta, o que facilita a incorporação de impurezas (contaminantes ou dopantes) em seu reticulado, gerando defeitos, como ocorre nos varistores (Figura 3.23b)<sup>[31]</sup>. Como já vimos anteriormente, defeitos podem também ser formados por processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino, e são portanto denominados de defeitos pontuais.

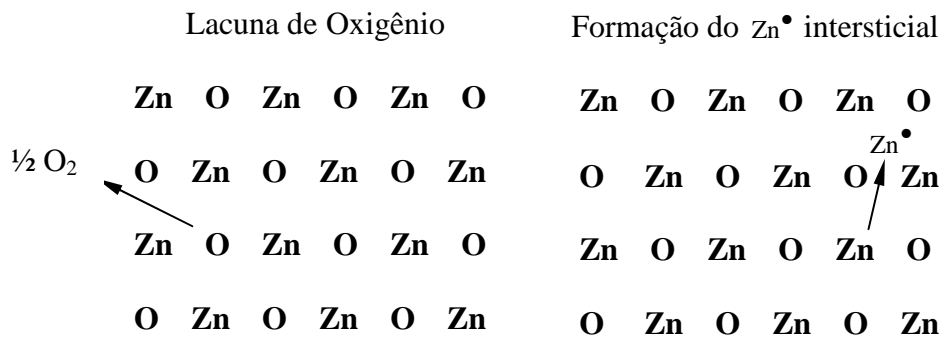
A presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina do óxido de zinco caracteriza-se como um semicondutor do tipo n com excesso de metal sendo representado por  $Zn_{1+\Delta}O$ , ou seja, um composto não-estequiométrico com excesso de cátions por causa da reação de equilíbrio do óxido com a atmosfera de oxigênio<sup>[46]</sup>.

A não-estequiometria do óxido de zinco pode ser gerada tanto pela falta de oxigênio com formação de lacunas de oxigênio ( $V_o$ ) como pelo posicionamento de zinco reduzido nos interstícios ( $Zn_i$ ) da rede cristalina deixando em seu lugar lacunas de zinco ( $V_{Zn}$ ), como mostra a Figura 3.24. Entretanto, não existe ainda um consenso na literatura sobre qual desses defeitos é predominante. Estudos baseados em difusão iônica propõem a predominância de zinco metálico intersticial, ao passo que estudos de cinética de reação sugerem maior incidência de lacunas de oxigênio<sup>[47-49]</sup>.

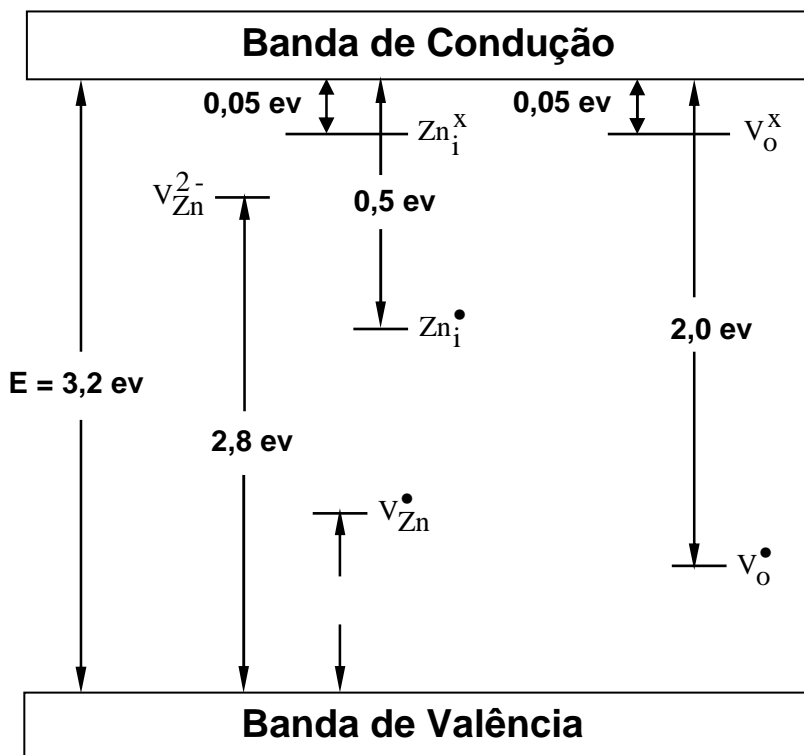
O composto ZnO pertence à classe dos compostos semicondutores da família IIB-VIA e ainda existe discordância com relação ao “gap” de energia da banda proibida. O band gap do ZnO tem sido determinado através de estudos ópticos (3,3eV), e os defeitos naturais termodinamicamente formados ocupam os níveis de doadores e receptores dentro do seu band gap. O zinco intersticial ( $Zn_i$ ) possui uma taxa de difusão mais rápida entre os defeitos naturais e desempenha um papel significativo na estabilidade do varistor<sup>[14]</sup>. Adicionalmente, mostra-se, na Figura 3.25, a ação destes defeitos (intrínsecos ou extrínsecos) sobre a estrutura de bandas energéticas do ZnO, possibilitando o controle do caráter semicondutor conforme a aplicação que se destina.



**Figura 3.23:** (a) Estrutura cristalina do  $ZnO^{[14]}$ ; (b) Localização dos sítios tetraédricos e octaédricos na estrutura do  $ZnO^{[31]}$ .



**Fig. 3.24:** Formação de defeitos pontuais no óxido de zinco<sup>[14]</sup>.



**Fig. 3.25:** Níveis de energia no óxido de zinco<sup>[26]</sup>.

Como já vimos, o óxido de zinco é um material com estrutura cristalina do tipo da *wurtzite*. Considerando-se o ZnO como um material essencialmente iônico, as distâncias interatômicas deveriam corresponder às somas dos raios iônicos dos íons  $Zn^{2+}$  e  $O^{2-}$ , que são respectivamente,  $0,74\text{Å}$  e  $1,40\text{Å}$ , resultando em uma distância Zn-O igual a  $2,14\text{Å}$ . Essa distância não corresponde ao valor experimental de  $1,992\text{Å}$ .

Considerando-se o material como sendo covalente, os raios atômicos deveriam ser  $1,31\text{Å}$  para o Zn e  $0,66\text{Å}$  para o O, o que fornece uma distância Zn-O em bom acordo com a experiência<sup>[50]</sup>. Considerando o ZnO como material iônico, o tamanho do íon oxigênio seria grande para ele ser a espécie móvel na subrede do oxigênio, e o zinco intersticial seria provavelmente a espécie móvel na subrede catiônica.

Considerando o sólido como covalente, os átomos de oxigênio seriam menores do que os átomos de zinco, e deveriam migrar através dos sítios intersticiais do ZnO.

Entretanto, como o ZnO puro é um semicondutor do tipo n, e como o ZnO é conhecido como um óxido tendo excesso de zinco, oxigênio intersticial tem sido desconsiderado na maioria dos estudos prévios sobre difusão e defeitos no ZnO.

O equilíbrio de defeitos no ZnO pode ser expresso pela seguinte reação de oxidação:



onde  $O_2$  é o oxigênio da atmosfera e  $O_i^X$  é o oxigênio intersticial neutro.

A equação (3.68) pode também originar oxigênio intersticial ionizado negativamente, uma vez ( $O_i'$ ) ou duas vezes ( $O_i''$ ) segundo as reações:



Aplicando a lei de ação das massas às equações (3.68), (3.69) e (3.70), e sendo  $K_1$ ,  $K_2$  e  $K_3$ , respectivamente, as constantes de equilíbrio dessas equações, temos:

$$K_1 = \left[ O_i^X \right] \left( p_{O_2} \right)^{-1/2} \quad (3.71)$$

$$K_2 = \frac{\left[ O_i' \right] \cdot \left[ h^\bullet \right]}{\left[ O_i^X \right]} \quad (3.72)$$

$$K_3 = \frac{\left[ O_i'' \right] \cdot \left[ h^\bullet \right]^2}{\left[ O_i' \right]} \quad (3.73)$$

Para o ZnO, o desvio de estequiometria ( $\Delta$ ) pode ser escrito na forma:

$$\Delta = \left[ O_i^X \right] + \left[ O_i' \right] + \left[ O_i'' \right] \quad (3.74)$$

Consideremos agora as seguintes hipóteses:

**a)** Se  $\left[ O_i^X \right] \gg \left[ O_i' \right] + \left[ O_i'' \right]$ , então,

$\Delta = \left[ O_i^X \right]$  e da equação (3.71), vem:



$$\left[0_i^x\right] = \frac{K_1}{\left(P_{O_2}\right)^{-1/2}} \quad \text{ou} \quad \left[0_i^x\right] = K_1 \left(P_{O_2}\right)^{1/2}$$

Logo: 
$$\left[0_i^x\right] \propto \left(P_{O_2}\right)^{1/2} \quad (3.75)$$

A equação (3.75) mostra a dependência da concentração de oxigênio intersticial em seu sítio regular com a pressão parcial de oxigênio elevada ao expoente +1/2.

b) Se  $\left[0_i'\right] \gg \left[0_i^x\right] + \left[0_i''\right]$ , então,  $\Delta = \left[0_i'\right]$

Multiplicando as equações (3.71) e (3.72), membro a membro, resulta:

$$\left(K_1 K_2\right) = \left[0_i'\right] \left[h^\bullet\right] \left(P_{O_2}\right)^{-1/2} \quad (3.76)$$

A condição de eletroneutralidade da equação (3.69) é:  $\left[h^\bullet\right] = \left[0_i'\right]$  e substituindo na equação (3.76), vem:

$$\left(K_1 K_2\right) = \left[0_i'\right]^2 \left(P_{O_2}\right)^{-1/2}; \quad \left[0_i'\right]^2 = \frac{\left(K_1 K_2\right)}{\left(P_{O_2}\right)^{-1/2}}; \quad \left[0_i'\right]^2 = \left(K_1 K_2\right) \left(P_{O_2}\right)^{1/2}$$

Finalmente: 
$$\left[0_i'\right] = \left(K_1 K_2\right)^{1/2} \left(P_{O_2}\right)^{1/4}$$

Logo: 
$$\left[0_i'\right] \propto \left(P_{O_2}\right)^{1/4} \quad (3.77)$$

A equação (3.77) mostra a dependência da concentração de oxigênio intersticial ionizado uma vez negativamente com a pressão parcial de oxigênio elevada ao expoente +1/4.

c) Se  $\left[0_i''\right] \gg \left[0_i^x\right] + \left[0_i'\right]$ , então,  $\Delta = \left[0_i''\right]$

Somando as equações (3.68), (3.69) e (3.70), membro a membro, resulta:

$$\frac{1}{2} O_2 (g) = O_i'' + 3 h^\bullet \quad (3.78)$$

Multiplicando agora as equações (3.71), (3.72) e (3.73), membro a membro, vem:

$$(K_1 K_2 K_3) = 2 [O_i''] [h^\bullet]^2 (P_{O_2})^{-1/2} \quad (3.79)$$

A condição de eletroneutralidade da equação (3.78) é:  $[h^\bullet] = 3[O_i'']$  e substituindo na equação (3.79), tem-se::

$$(K_1 K_2 K_3) = 18 [O_i'']^3 (P_{O_2})^{-1/2}; \quad [O_i'']^3 = \frac{(K_1 K_2 K_3)}{18} (P_{O_2})^{1/2}$$

$$\text{Finalmente,} \quad [O_i''] = \frac{(K_1 K_2 K_3)^{1/3}}{(18)^{1/3}} (P_{O_2})^{1/6}$$

$$\text{Logo:} \quad [O_i''] \propto (P_{O_2})^{1/6} \quad (3.80)$$

A equação (3.80) mostra a dependência da concentração de oxigênio intersticial ionizado duas vezes negativamente com a pressão parcial de oxigênio elevada ao expoente +1/6.

Generalizando, podemos escrever:

$$[O_i^{\alpha'}] \propto (P_{O_2})^n \quad (3.81)$$

onde  $\alpha$  é o grau de ionização.

A Tabela 3.2 relaciona a concentração parcial de oxigênio intersticial com carga efetiva nula ( $\alpha = 0$ ), uma vez ( $\alpha = 1$ ) ou duas vezes ( $\alpha = 2$ ) ionizada negativamente com o expoente  $n$  da pressão.

**Tabela 3.2:** Expoente da pressão parcial de oxigênio para alguns tipos de defeito.

Tipo de defeito	$\alpha$	$n$
$O_i^x$	0	1/2
$O_i'$	1	1/4
$O_i''$	2	1/6

Retomemos a equação ( 3.15) do item 3.1.2:

$$[d] = A \left( P_{O_2} \right)^n \exp \left( -\frac{\Delta \tilde{G}_f}{R T} \right)$$

onde  $n$  é uma constante que depende da natureza e da carga do defeito.

Como  $D \propto [d]$ , em um gráfico de  $\log D$  versus  $\log P_{O_2}$ , podemos determinar  $n$  através da expressão:

$$n = \frac{d \log D}{d \log P_{O_2}} \quad (3.82)$$

As medidas de coeficiente de difusão a diferentes pressões de oxigênio, provavelmente permitirão determinar  $n$  e conseqüentemente a carga efetiva do oxigênio intersticial.

### 3.5.2 – Difusão do oxigênio no ZnO

O conhecimento da difusão do oxigênio e da natureza dos defeitos pontuais atômicos na subrede do oxigênio, no ZnO, é importante para o entendimento e modelamento das características corrente-tensão não-linear de varistores baseados em ZnO, tão bem quanto a sua degradação (perda das propriedades de varistores) em serviço.

A primeira determinação de coeficientes de difusão do oxigênio no ZnO foi realizada por Moore and William<sup>[51]</sup>, utilizando-se uma técnica de troca gasosa, na qual cristalitos de ZnO foram colocados em uma câmara de quartzo contendo uma atmosfera com concentração conhecida de  $^{18}O$ . Depois de permanecer um tempo determinado a alta temperatura, a câmara era aberta, e a quantidade do  $^{18}O$  remanescente na atmosfera era medido por espectrometria de

massa. O princípio dessa técnica consistia em considerar que a variação da concentração do  $^{18}\text{O}$  na atmosfera era devido à sua difusão nos cristalitos de ZnO. Esta técnica permitia a determinação de coeficientes de difusão indiretamente, não fornecendo nenhuma informação sobre a concentração do oxigênio em função da profundidade.

Moore and William<sup>[51]</sup> determinaram uma equação de Arrhenius dada por:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 6,5 \times 10^{11} \exp(-7,1 \text{ eV/kT}),$$

para a difusão do oxigênio entre 1000 e 1250° C, em uma pressão parcial de oxigênio de  $10^5$  Pa.

Estes autores observaram uma dependência da pressão parcial de oxigênio com  $n = +1/2$ , o qual corresponde a um mecanismo de difusão do oxigênio por meio do oxigênio intersticial com carga efetiva nula ( $0_i^X$ ).

Hoffman and Lauder<sup>[52]</sup>, repetiram a experiência de Moore and Williams<sup>[51]</sup>. Na faixa de temperatura de 1150 a 1400° C, em uma pressão parcial de oxigênio de  $3 \times 10^4$  Pa, Hoffman and Lauder<sup>[52]</sup> obtiveram a seguinte expressão de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 1,05 \times 10^3 \exp(-4,1 \text{ eV/kT})$$

Estes autores encontraram valores negativos para  $n$ , os quais correspondem à difusão do oxigênio por meio de um mecanismo lacunar.

Medidas diretas de coeficientes de difusão, ou seja, medidas a partir de perfis de concentração em função da profundidade, somente foram determinadas no ZnO a partir de 1973, quando Robin et al.<sup>[53]</sup> determinaram perfis de difusão do oxigênio-18 no ZnO através do uso da reação nuclear  $^{18}\text{O}(p,\alpha)\text{N}^{15}$ .

Na faixa de temperatura de 940° C a 1140° C, sob uma pressão parcial de oxigênio de  $9 \times 10^4$  Pa, Robin et al.<sup>[53]</sup> obtiveram a seguinte difusividade em relação à temperatura:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 1,2 \times 10^{-10} \exp(-1,29 \text{ eV/kT})$$

Em 1979, Hallwig et al.<sup>[54]</sup> utilizaram, pela primeira vez, a espectrometria de massa de íons secundários para a análise do oxigênio-18. Entre 800 e 1300° C, em uma pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^4$  Pa, eles determinaram a equação:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2,7 \exp(-3,96 \text{ eV/kT})$$

Estes autores consideraram pela primeira vez a influência da evaporação do ZnO, que é significativa acima de 1100°C, sobre os coeficientes de difusão medidos.

Em 1998, Tomlins et al.<sup>[55]</sup> mediram coeficientes de difusão do oxigênio em monocristais de ZnO, oriundos de duas diferentes procedências. Os perfis de difusão foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários. Os coeficientes de difusão foram calculados utilizando-se uma solução da equação da difusão, que considera o efeito da evaporação.

As medidas foram realizadas entre 850 e 1200°C, em uma pressão parcial de oxigênio de 10<sup>5</sup>Pa. Para os monocristais de uma procedência, esses autores determinaram as seguintes equações:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 4,0 \times 10^{-7} \exp(-2,22\text{eV/kT}) \text{ na direção do eixo a, e}$$
$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 9,0 \times 10^{-6} \exp(-2,52\text{eV/kT}) \text{ na direção do eixo c.}$$

Para os monocristais da segunda procedência, esses autores obtiveram:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 15,2 \exp(-4,08\text{eV/kT}) \text{ , para a direção a, e}$$
$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 0,55 \exp(-3,79\text{eV/kT}) \text{ , para a direção c.}$$

Em sua análise, Tomlins et al.<sup>[55]</sup> descartou a possibilidade de um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO, e com base em seus resultados experimentais e em considerações teóricas, sugeriu um mecanismo lacunar para a difusão do oxigênio.

Em 1998, Sabioni et al.<sup>[56]</sup> realizaram medidas de coeficientes de difusão do oxigênio em monocristais. Os experimentos utilizando monocristais foram realizados a temperaturas entre 788 e 1100°C, sob uma pressão parcial de oxigênio de 10<sup>5</sup>Pa, resultando nas seguintes equações de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 4,84 \times 10^{-4} \exp(-3,18\text{eV/kT}), \text{ ao longo da direção do eixo c, e}$$
$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 3,5 \times 10^{-5} \exp(-2,77\text{eV/kT}), \text{ ao longo do eixo a.}$$

Com estes resultados os autores puderam comprovar experimentalmente a anisotropia da difusão do oxigênio no ZnO monocristalino.

Em outro trabalho envolvendo amostras policristalinas de ZnO, Sabioni et al.<sup>[57]</sup>, estudaram a difusão do oxigênio, em volume e nos contornos de grãos, para as seguintes condições experimentais:  $886^{\circ}\text{C} < T < 1101^{\circ}\text{C}$  e  $P_{\text{O}_2} = 2,1 \times 10^4 \text{Pa}$ . Esses autores obtiveram as seguintes relações de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 1,42 \times 10^{-5} \exp(-2,84\text{eV/kT})$$

$$D' \delta \text{ (cm}^3\text{/s)} = 1,62 \times 10^{-7} \exp(-2,90\text{eV/kT})$$

Em 1999, Haneda et al.<sup>[3]</sup> publicaram resultados da difusão do oxigênio no ZnO dopado com lítio e alumínio, entre, aproximadamente,  $950$  e  $1050^{\circ}\text{C}$ , em uma pressão de oxigênio de  $5 \times 10^3 \text{Pa}$ . Com base na observação de que a difusão do oxigênio aumentava no ZnO dopado com Al e diminuía no ZnO dopado com lítio, relativamente ao observado no ZnO puro, Haneda et al.<sup>[3]</sup> propuseram um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO com o oxigênio tendo carga efetiva  $-2$  ( $O_i''$ ).

Em 2003, Sabioni et al.<sup>[4]</sup> mediram coeficientes de difusão do oxigênio no ZnO puro e dopado com  $\text{Li}_2\text{O}$  (500ppm de Li) e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (500ppm de Al), entre  $900^{\circ}\text{C}$  e  $1000^{\circ}\text{C}$ , em uma pressão parcial de oxigênio de  $10^5 \text{Pa}$ . Os coeficientes de difusão foram determinados pelo método da troca isotópica gás-sólido usando o isótopo  $^{18}\text{O}$  como traçador. Após o tratamento térmico de difusão, os perfis de difusão do  $^{18}\text{O}$  foram determinados por Espectrometria de Massa de Ions Secundários (SIMS).

Foi concluído que a difusão do oxigênio em contornos de grãos do ZnO é cerca de 3 a 4 ordens de grandeza maior do que a difusão em volume, mas mesmas condições experimentais. Assim, o contorno de grão fornece um rápido caminho para a difusão do oxigênio no ZnO. Por outro lado, a difusão do oxigênio em volume no ZnO dopado com Li é similar à difusão do oxigênio em volume no ZnO puro, mas a difusão do oxigênio em volume no ZnO dopado com Al é maior do que a difusão em volume no ZnO puro. Estas observações são válidas também para difusão do oxigênio em contornos de grãos no ZnO puro, no ZnO dopado com Li e no ZnO dopado com Al.

Estes resultados sugeriram um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO através do oxigênio intersticial ionizado duas vezes negativamente ( $O_i''$ ).

Publicações sobre a difusão do oxigênio no ZnO como a de Haneda et al.<sup>[3]</sup> e a de Sabioni et al.<sup>[4]</sup> mostraram boa concordância em relação ao mecanismo de difusão do oxigênio no ZnO.

Em 2004, Sabioni<sup>[5]</sup> procurou rever os valores da carga efetiva do oxigênio intersticial a fim de verificar se o oxigênio intersticial é realmente ionizado duas vezes negativamente, como foi proposto por Haneda et al.<sup>[3]</sup> e Sabioni et al.<sup>[4]</sup>. Para analisar o estado da carga, foram levados em consideração os dados experimentais sobre a difusão do oxigênio no ZnO puro e dopado com Al<sup>[3,4]</sup> e também os dados experimentais sobre a condutividade elétrica do ZnO puro e dopado com Al. Os dados sobre condutividade elétrica utilizados no referido trabalho são descritos nos trabalhos de Carlson e Gupta<sup>[58]</sup> e Yanagida et al.<sup>[59]</sup>.

Este autor sugeriu um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO, com o oxigênio intersticial tendo uma carga efetiva nula ( $0_i^X$ ) ou ionizada uma vez negativamente ( $0_i'$ ). Ele concluiu também que a identificação do valor da carga efetiva do oxigênio intersticial requer, além disso, confirmação através de experimentos de difusão do oxigênio como uma função da pressão parcial de oxigênio no ZnO puro.

Analisando os resultados anteriores, observamos que a energia de ativação para a difusão do oxigênio no ZnO varia de 1,29eV a 7,1eV, enquanto que o fator pré-exponencial varia de  $10^{-10}$  a  $10^{11}$  cm<sup>2</sup>/s. Muitos parâmetros podem ser considerados para justificar as diferenças entre os resultados dos diversos autores, tais como preparação das amostras, impurezas, evaporação e outros. Entretanto, em nossa opinião, a grande faixa de variação da energia de ativação, assim como do fator pré-exponencial, se deve principalmente ao fato das medidas serem realizadas em uma faixa de temperatura relativamente estreita, devido às limitações experimentais do ZnO. Isso pode ser confirmado analisando-se os resultados do trabalho de Tomlins et al.<sup>[55]</sup>. Esses autores trabalharam com amostras de diferentes procedências, mas com teores de impurezas comparáveis, e obtiveram para cada lote de amostras, nas mesmas condições experimentais, valores completamente diferentes para a energia de ativação e para o fator pré-exponencial.

Os resultados obtidos no presente estudo, têm como finalidade, adicionar novas informações para discussão em futuros trabalhos mais específicos sobre modelamento de varistores.

### **3.5.3 – Evaporação do ZnO a temperaturas elevadas**

O ZnO tem um ponto de fusão elevado, cerca de 1970°C, mas pode apresentar significativa evaporação a partir de 1100°C, dependendo da atmosfera, o que limita a sua utilização a altas temperaturas.

Portanto, em determinados casos, a influência da evaporação sobre coeficientes de difusão deve ser considerada a partir de 1100°C e a baixa pressão de oxigênio.

Cálculos de coeficientes de difusão em amostras que apresentam evaporação são mostrados com detalhes por Duarte et al.<sup>[60]</sup>.



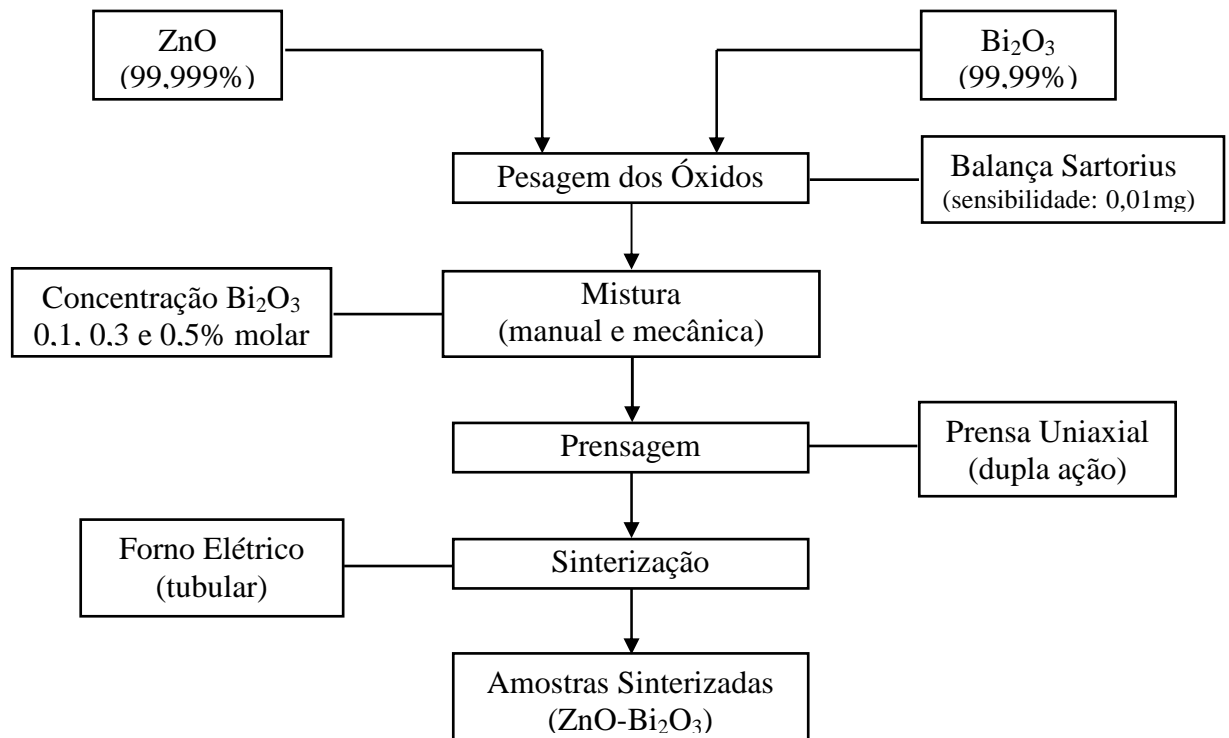
## 4 – MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 – Materiais

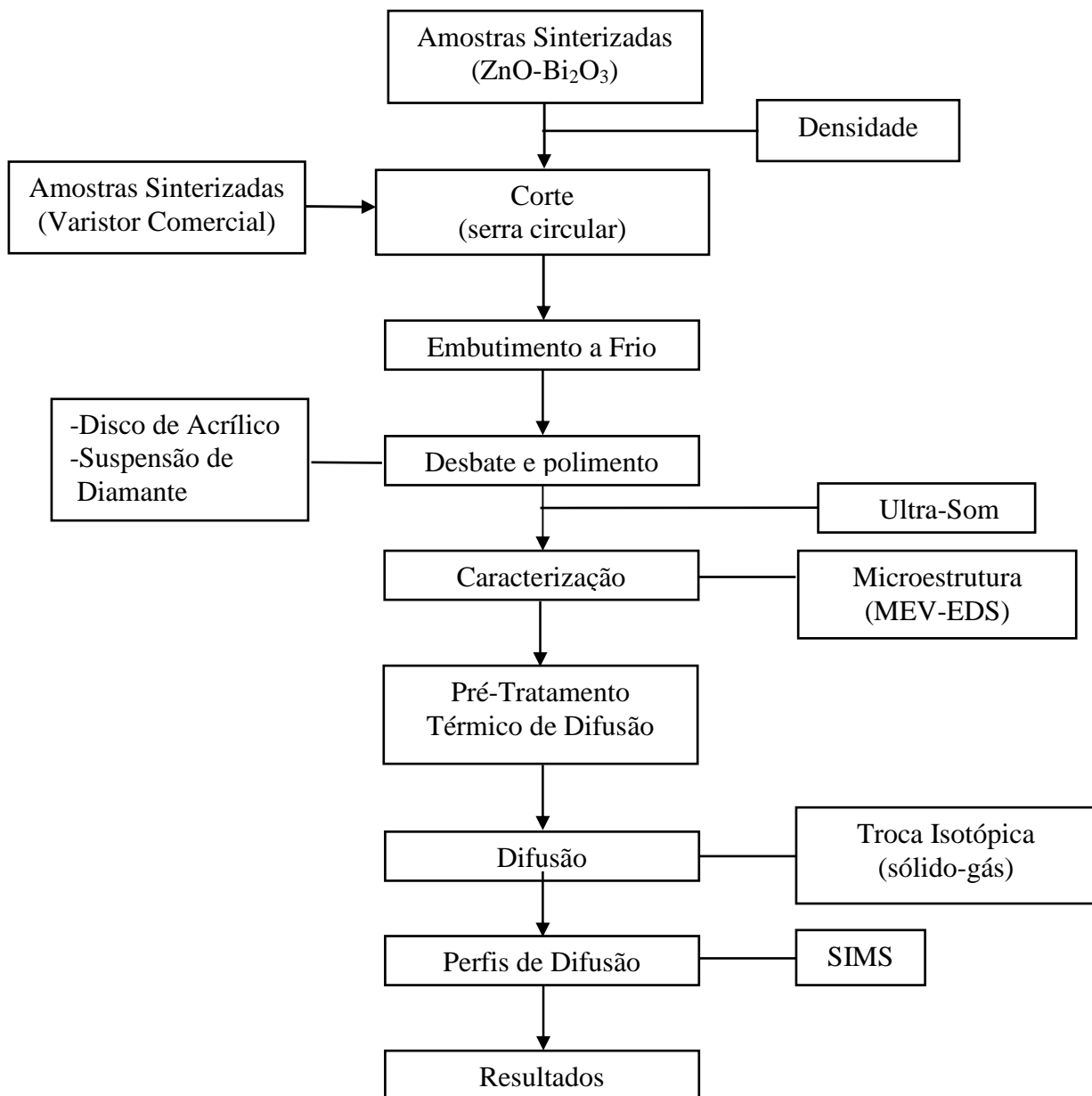
Neste trabalho, utilizamos dois tipos de cerâmicas policristalinas para o estudo experimental da difusão do oxigênio. A primeira cerâmica de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi produzida através da mistura do pó de ZnO (99,999% de pureza) com o pó de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,99% de pureza) fornecidos pela Alfa Aesar/Johnson Matthey Company. A única impureza que consta no certificado desse material é óxido de chumbo (7ppm em peso). Uma outra cerâmica utilizada como varistor comercial, foi fornecida pela Université Lyon 1<sup>[7]</sup>. As amostras desse varistor apresentaram a seguinte composição química (% molar): ZnO (95,23%), Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,15%), Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,10%), MnO<sub>2</sub> (0,73%), NiO (1,05%), Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (0,20%) e Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,54%).

### 4.2 – Métodos experimentais

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram fluxogramas das metodologias empregadas nos processamentos das cerâmicas em estudo.



**Figura 4.1:** Metodologia utilizada na fabricação da cerâmica de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 4.2:** Metodologia utilizada na caracterização das cerâmicas de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do varistor comercial e nos tratamentos térmicos de difusão do oxigênio.

#### 4.2.1– Fabricação dos policristais de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Inicialmente, as pesagens dos pós de ZnO e do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram efetuadas de tal forma que a mistura destes óxidos apresentou concentrações molares de 0,1, 0,3 e 0,5% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esta operação foi realizada com o uso da balança Sartorius com sensibilidade de 0,01mg.

As dopagens com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram realizadas em duas etapas:

- 1) mistura manual – nesta etapa, pequenas quantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram adicionadas, gradativamente, até obter as misturas com 0,1, 0,3 e 0,5% molar de Bi.
- 2) mistura mecânica – após a mistura manual, os pós foram submetidos ao processo de mistura mecânica, para melhor homogeneização, em um misturador do tipo Rohnrad.

Este trabalho inicial de preparação das amostras foi desenvolvido no Laboratório de Difusão em Materiais-DEFIS/ICEB/UFOP.

Após as dopagens, os pós, devidamente misturados, foram compactados a frio sob pressões entre 300 e 1000MPa com o uso de uma prensa uniaxial de dupla-ação da marca Ciola, com capacidade de 10 toneladas. Nesse tipo de prensagem, quando o pistão inferior ou a matriz também são móveis, tanto o punção superior como o inferior exercem pressão sobre a massa contida no molde. A vantagem desse processo é a uniformidade de compactação da amostra, contribuindo na obtenção de uma microestrutura adequada às características finais desejadas, sendo então indispensável que a prensagem seja feita nos dois sentidos (Figura 4.3).

Os experimentos de sinterização com as amostras de  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  foram registrados na faixa de temperatura de 1200 a 1500°C com tempos variáveis entre 0,5 e 4,0 horas, em atmosfera de oxigênio, empregando-se diferentes ciclos térmicos. O forno utilizado foi do tipo tubular equipado com resistência de liga cerâmica de siliceto de molibdênio ( $\text{MoSi}_2$ ) com marca registrada Super-Kanthal, para temperaturas até 1850°C, e termopar do tipo Platina-Ródio (Figura 4.4).

Os ensaios de compactação dos pós e sinterização das amostras de  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  foram realizados no Laboratório de Materiais e Combustível Nuclear-CT1, do Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear da Comissão Nacional de Energia Nuclear – CDTN/CNEN, em Belo Horizonte-MG.



**Figura 4.3:** Prensa uniaxial de dupla-ação (Ciola).



**Figura 4.4:** Forno tubular com resistência de liga cerâmica de  $M_0Si_2$  (Super-Kanthal).

#### 4.2.2 – Caracterização dos policristais de $ZnO-Bi_2O_3$ e do varistor comercial

As amostras, produzidas por sinterização, foram caracterizadas com relação aos seguintes aspectos:

### a) Densidade:

As densidades a verde das amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas por método geométrico, enquanto que as densidades sinterizadas foram calculadas pelo método hidrostático de penetração e imersão em xilol<sup>[61]</sup>, cuja base é o Princípio de Arquimedes.

A densidade da amostra pelo método hidrostático foi calculada pela relação:

$$d = \frac{m}{M - I} \rho_x \quad (4.1)$$

Na equação (4.1),  $m$  = massa (g) do corpo de prova seco,  $M$  = massa (g) do corpo de prova úmido,  $I$  = massa (g) do corpo de prova imerso em xilol e  $\rho_x$  = densidade do meio líquido (g/cm<sup>3</sup>).

Este método independe da forma geométrica da amostra e pode fornecer medidas de densidade, com desvio padrão de 0,1%, devido à baixa tensão superficial do xilol, que permite uma eficiente impregnação da amostra.

As amostras sinterizadas de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram densidade média superiores a 97% da densidade teórica ( $\rho_T = 5,61 \text{ g/cm}^3$ ).

As amostras sinterizadas do varistor comercial de altas densidades foram fornecidas pela Université Lyon<sup>[7]</sup>.

### b) Microestrutura

Na caracterização das microestruturas do ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do varistor comercial, utilizamos as técnicas de ceramografia usuais que compreendem os seguintes procedimentos: (i) corte das amostras; (ii) embutimento a frio e (iii) desbaste e polimento. As amostras foram cortadas em forma de pequenos paralelepípedos com dimensões 4mm x 4mm x 2mm em uma máquina do tipo Isomet 1000 – Precision Saw (Buehler), equipada com uma serra circular diamantada (Figura 4.5). Cada pastilha foi seccionada em quatro fatias iguais, e após selecionadas, foram embutidas em resina acrílica (Acryfix Powder – Struers) de cura a frio, de modo a possibilitar o seu manuseio durante o processo de preparação da superfície. As superfícies das amostras embutidas foram então desbastadas e polidas em uma politriz semi-automática do tipo Phoenix 4000–Buehler (Figura 4.6). O desbaste inicial foi feito com disco de acrílico do tipo Metlap-Buehler e o polimento com suspensões de diamante com granulometrias de 6, 3, 1 e 0,25 $\mu\text{m}$  a fim de se obter uma superfície plana e especular. Após o polimento, a resina do embutimento foi removida por dissolução em acetona e posteriormente

as amostras foram cuidadosamente limpas em ultra-som. Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Difusão em Materiais – DEFIS/ICEB/UFOP.



**Figura 4.5:** Máquina de corte equipada com serra circular diamantada (Buehler).



**Figura 4.6:** Politriz semi-automática com disco de acrílico (Metlap-Buehler).

A caracterização microestrutural das amostras de ZnO dopadas com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  e do varistor consistiu na quantificação do tamanho de grão ( $\Phi$ ), e na investigação de eventuais defeitos microestruturais, como poros e trincas. Foram analisadas superfícies polidas e superfícies de fratura. As amostras com superfícies polidas foram atacadas termicamente a  $1000^\circ\text{C}$  por aproximadamente 30 minutos, ao ar, para a revelação da microestrutura obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV). O equipamento foi um JEOL JSM – 5510 do Microlab localizado no DEGEO/UFOP.

Foram observadas porosidades dentro dos grãos e em contornos de grãos das amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As análises de microestrutura do varistor revelaram também alguns poros ou trincas na região intergranular. A média do tamanho de grão das amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, obtida pelo método dos interceptos, variou de 40 a 50µm de acordo com a concentração de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> enquanto que o tamanho médio de grão das amostras do varistor, medido pelo método de Mendelson, de acordo com Puyané et al<sup>[7]</sup>, foi de 8 a 10µm. Foi observado também em todas as amostras de ZnO dopadas com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor, arrancamentos de grãos durante o processo de polimento desses materiais, e esta ocorrência foi maior em amostras de ZnO dopadas com concentrações maiores de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Entretanto, este problema de preparação de superfície foi superado pela versatilidade da técnica SIMS utilizada para analisar o perfil em profundidade, o qual permite a análise de regiões muito pequenas da superfície da amostra.

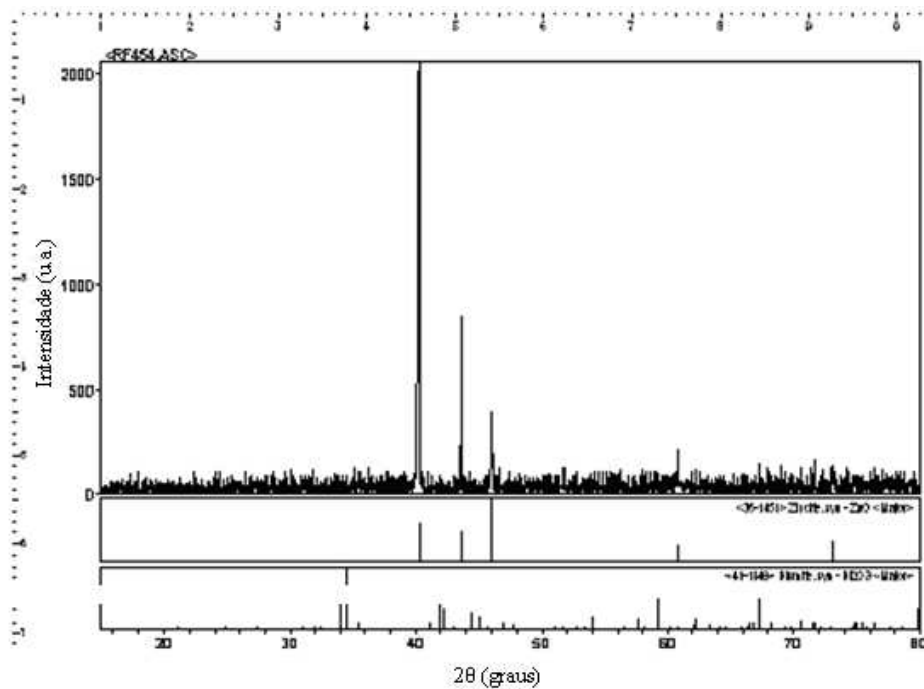
### **Caracterização Química das amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do varistor**

Para a verificação da composição química das amostras e de eventuais fases presentes, foram utilizadas a difração de raios X e a análise de energia dispersiva acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Não foi detectada a presença de bismuto ou de fases diferentes do ZnO nos difratogramas de raio-X. A Figura 4.7 mostra um difratograma da amostra de ZnO dopada com 0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no qual observamos apenas os picos relativos à presença de ZnO. Portanto, os teores de óxido de bismuto utilizados estão abaixo do limite de detecção do equipamento utilizado. O difratograma da amostra foi obtido por meio de um difratômetro Rigaku Geigerflex radiação Cuka e um monocromador de grafite. A varredura foi feita na faixa de 15-70° (2 θ) a uma velocidade de 1°/min.

A fases cristalinas ricas em Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> distribuídas entre os grãos de ZnO-(0,1, 0,3 e 0,5% molar) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e do varistor foram confirmadas pelas análises MEV-EDS (Figuras 4.9 e 5.9).

A Figura 4.8 exibe uma fotografia de uma instalação típica do conjunto MEV-EDS.



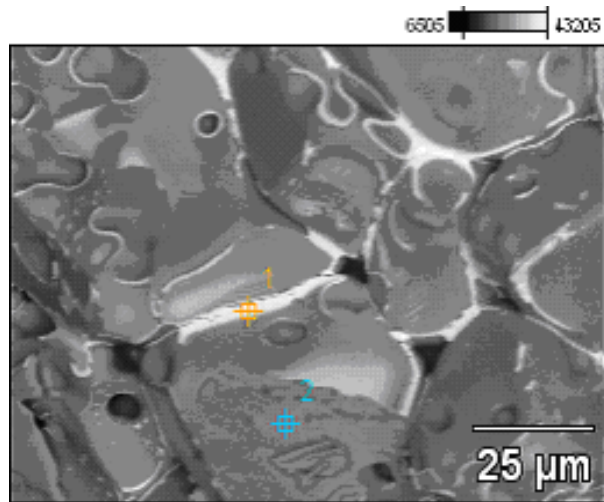
**Figura 4.7:** Difratoograma da amostra de ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



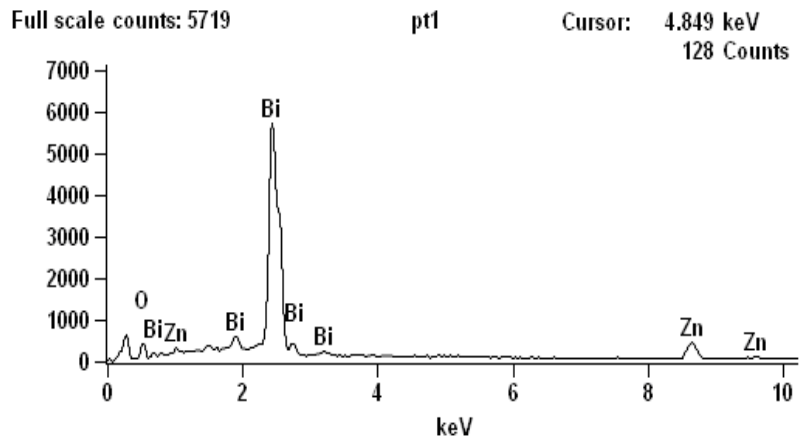
**Figura 4.8:** Fotografia de uma instalação típica do conjunto MEV-EDS.

A Figura 4.9 apresenta uma superfície de fratura da amostra de ZnO-0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, compactada a 600MPa e sinterizada a 1500°C por 0,5h, obtida por MEV-EDS e com microestrutura adequada para o estudo da difusão do oxigênio. As Figuras 4.10a e 4.10b mostram, respectivamente, as análises EDS nos pontos 1 e 2 da micrografia da Figura 4.9. Observa-se claramente nessa micrografia a segregação da fase cristalina rica em bismuto entre os grãos de ZnO na região indicada pelo ponto 1 e a presença de um grão de ZnO correspondente à região demarcada pelo ponto 2.

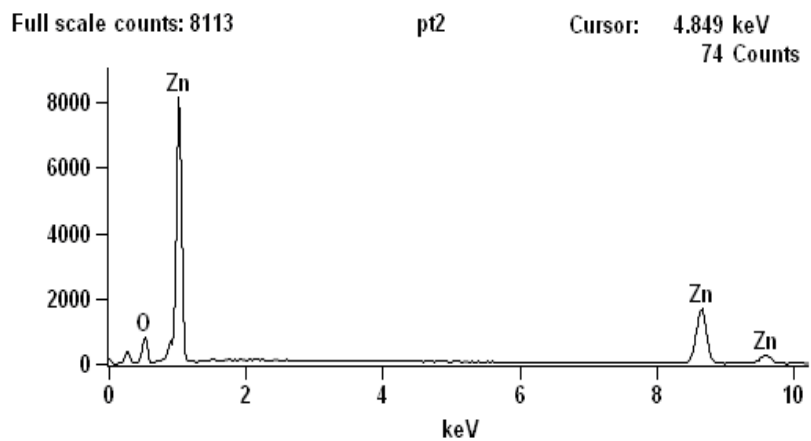




**Figura 4.9:** Fotomicrografia da superfície de fratura da amostra de ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 600MPa; 1500°C; 0,5h.



(a)



(b)

**Figura 4.10:** Análises EDS da superfície de fratura da amostra de ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) de uma fase intergranular; (b) de um grão.

#### 4.2.3 – Pré-tratamento térmico de difusão do $^{18}\text{O}$ no $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ e no varistor comercial

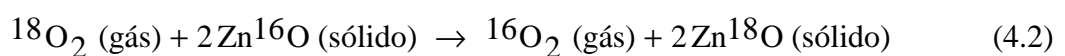
O pré-tratamento térmico é qualquer tratamento térmico que antecede ao da difusão. Ele foi realizado após a preparação das superfícies das amostras e foi utilizado com os seguintes objetivos: (a) restaurar a estrutura da superfície da amostra eventualmente danificada com o polimento mecânico; (b) fixar o tamanho de grão das amostras evitando assim o seu crescimento durante o tratamento térmico de difusão; (c) equilibrar termodinamicamente a amostra com a temperatura e a atmosfera do tratamento térmico de difusão.

#### 4.2.4 – Tratamentos térmicos de difusão do $^{18}\text{O}$ no $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ e no varistor comercial

Em estudos de difusão do oxigênio, utiliza-se como traçador do oxigênio o seu isótopo de massa 18 ( $^{18}\text{O}$ ), que é um isótopo estável. Não há isótopo radioativo do oxigênio adequado para ser utilizado como traçador em estudos de difusão, isto é, com meia-vida suficientemente alta.

Em nosso trabalho, os tratamentos térmicos de difusão do  $^{18}\text{O}$  no  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  e no varistor comercial foram realizados pelo método da troca isotópica sólido-gás. Nesse método, a amostra é colocada em uma câmara fechada (tubo de sílica) na presença de uma atmosfera gasosa rica contendo o isótopo do oxigênio  $^{18}\text{O}$  à alta temperatura. Nessas condições, o isótopo  $^{18}\text{O}$  da atmosfera é incorporado a um sítio do oxigênio na superfície da amostra e, simultaneamente, um isótopo  $^{16}\text{O}$  pode deixar a superfície da amostra passando para a atmosfera. Dizemos que há uma troca isotópica entre o sólido e a atmosfera. O isótopo  $^{18}\text{O}$  incorporado à superfície difunde-se, aleatoriamente, em direção ao interior da amostra, originando um perfil de difusão. Portanto, no método da troca isotópica, a aplicação do traçador e o tratamento térmico de difusão constituem uma única operação.

Para o óxido de zinco, a troca isotópica sólido-gás pode ser representada pela reação:

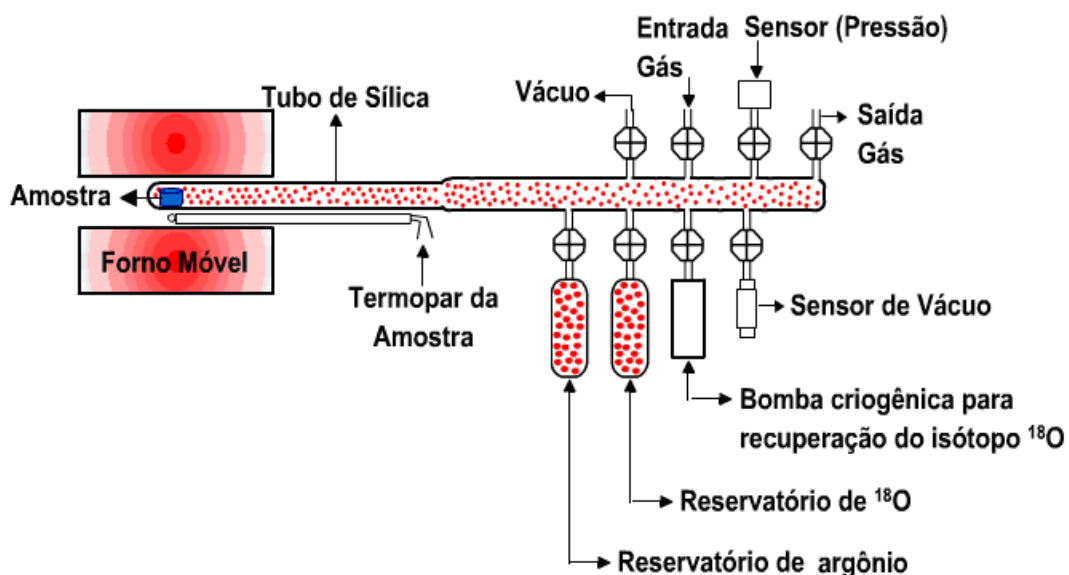


Os ensaios de difusão do  $^{18}\text{O}_2$  no  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  e no varistor comercial foram realizados na faixa de temperatura de 892 a 1092°C, sob pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ .

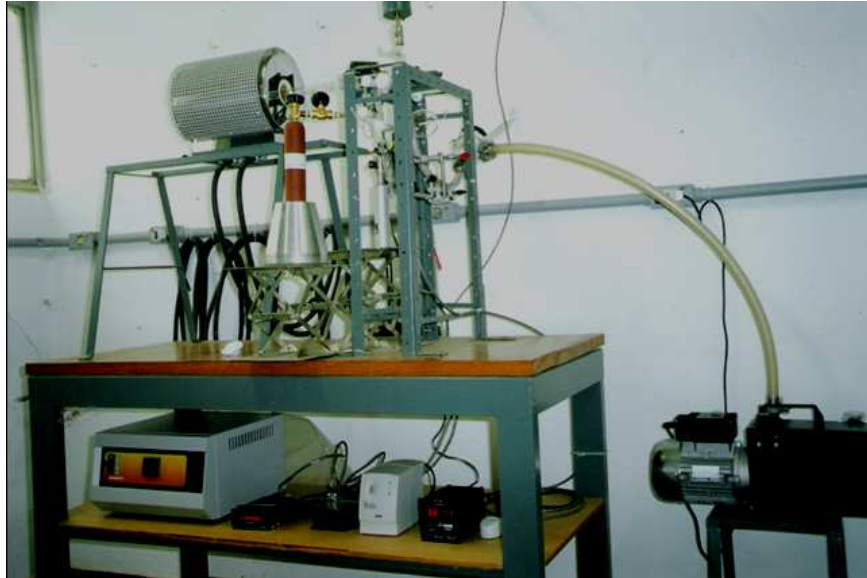
O esquema da Figura 4.11 mostra as partes essenciais de uma instalação típica para tratamentos térmicos de difusão com o uso do sistema troca-isotópica sólido-gás. A Figura 4.12 exibe uma fotografia desse equipamento o qual pertence ao Laboratório de Difusão em Materiais da UFOP – MG.

Ao usarmos esse sistema, inicialmente, colocamos a amostra no interior do tubo de sílica. A seguir fazemos um vácuo de cerca de  $10^{-2}$ Torr quando então fechamos o sistema e posteriormente desligamos o vácuo. Concluídas estas etapas, introduzimos no sistema o oxigênio-18, cuja pressão foi monitorada pelo sensor de pressão. A pressão final desse gás introduzido na câmara fria deve ser menor do que a pressão atmosférica local para evitar uma eventual ruptura do sistema (do tubo de sílica).

A temperatura de difusão foi monitorada com um termopar do tipo N (Ni/Cr/Si – Ni/Si/Mg). Estando o forno à temperatura adequada, este foi movido de modo que o tubo de sílica contendo a amostra penetrou no interior do forno. Essa operação faz com que a amostra atinja rapidamente a temperatura programada para a difusão. Após o tratamento térmico de difusão, o forno foi então retirado. A amostra atingiu rapidamente a temperatura ambiente e a pressão gasosa retornou ao seu valor inicial. Finalmente, após o resfriamento total do sistema, as amostras foram retiradas para inspeção visual e microscópica, e o gás contendo o isótopo  $^{18}\text{O}$  foi recuperado por meio de uma bomba criogênica, instalada na parte inferior do sistema.



**Figura 4.11:** Esquema do sistema de troca isotópica sólido-gás desenvolvido para as experiências de difusão do oxigênio.



**Figura 4.12:** Fotografia do sistema de troca isotópica sólido-gás para medidas de coeficientes de difusão do oxigênio.

#### 4.2.5 – Determinação dos perfis de difusão do $^{18}\text{O}$ no $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ e no varistor comercial

Os perfis de difusão do oxigênio no  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  e no varistor foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Os princípios e aplicações dessa técnica são mostrados no item 3.4.13.1. A análise do isótopo  $^{18}\text{O}$  do oxigênio foi realizada utilizando uma fonte de íons primários de  $\text{Cs}^+$  de 10keV de energia. Na análise de íons negativos, como os íons  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$ , o aumento da eficiência de ionização do oxigênio, isto é, a fração dos átomos de oxigênio que são ejetados no estado ionizado, é alcançado através do bombardeamento de césio sobre a superfície da amostra. A implantação dos íons césio dentro da superfície da amostra reduz a função trabalho que representa a energia mínima exigida para remover um elétron de sua ligação atômica. Por conseguinte, mais elétrons são excitados para fora da barreira de potencial da superfície. O aumento de elétrons acarreta portanto o aumento da formação desses íons negativos. O perfil de difusão do isótopo  $^{18}\text{O}$  foi determinado a partir do sinal iônico secundário negativo dos isótopos  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$  utilizando-se a equação (3.67). A profundidade da cratera ( $6,732\mu\text{m}$ ) foi determinada, considerando uma taxa de *sputtering* constante de  $0,22\text{nm/s}$ , por meio de um perfilômetro Tencor. Durante a análise SIMS, a área escaneada foi de  $200\mu\text{m} \times 200\mu\text{m}$  e os sinais iônicos secundários foram coletados provenientes de uma zona de  $62\mu\text{m}$  de diâmetro.

Essas análises foram realizadas no Laboratoire de Physique des Solides/CNRS/França.

#### 4.2.6 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos

Foram determinados dois tipos de coeficientes de difusão: em volume (na rede) e em contornos de grãos. Esses coeficientes de difusão foram determinados a partir de um mesmo perfil de difusão. A análise de um perfil de difusão obtido em uma amostra policristalina permite separar as contribuições da difusão em volume e da difusão em contornos de grãos.

##### 4.2.6.1 – Determinação dos coeficientes de difusão em volume

Na determinação dos coeficientes de difusão em volume, utilizamos a solução da equação de difusão, para a condição de difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante. Essa solução é dada pela equação (3.51). Para esse caso, o cálculo do coeficiente de difusão foi feito ajustando-se o perfil teórico da equação (3.51) ao perfil de difusão experimental, por regressão não-linear.

##### 4.2.6.2 – Determinação dos coeficientes de difusão em contornos de grãos

Neste trabalho, os experimentos de difusão em contornos de grãos foram realizados no regime cinético do tipo B conforme descrito no item 3.4.9 desse trabalho. Experiências de difusão intergranular do tipo B permitem a determinação do produto  $D'\delta$ , onde  $D'$  é o coeficiente de difusão em contorno de grão. Considerando-se para  $\delta$  um valor típico de  $1\text{nm}^{[36]}$ , a partir do conhecimento de  $D'\delta$  pode-se calcular  $D'$ .

O cálculo do produto  $D'\delta$  foi realizado através do modelo de Le Claire utilizando-se a equação (3.61). Nesta equação,  $D$  é o coeficiente de difusão em volume (calculado conforme o item 4.2.6.1),  $t$  é o tempo de difusão e o gradiente  $\left(\frac{\partial \ln C}{\partial x^{6/5}}\right)$  é calculado na região correspondente à difusão em contornos de grãos (cauda da curva), plotando  $\ln C$  versus  $x^{6/5}$ .

## 5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 – Difusão do oxigênio em cerâmica de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 5.1.1 – Microestruturas das amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

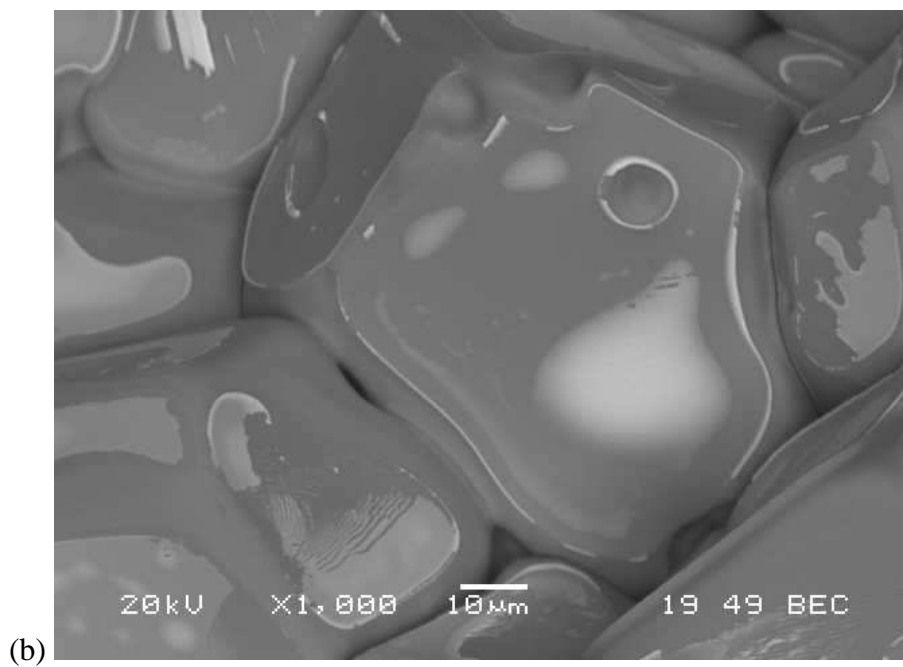
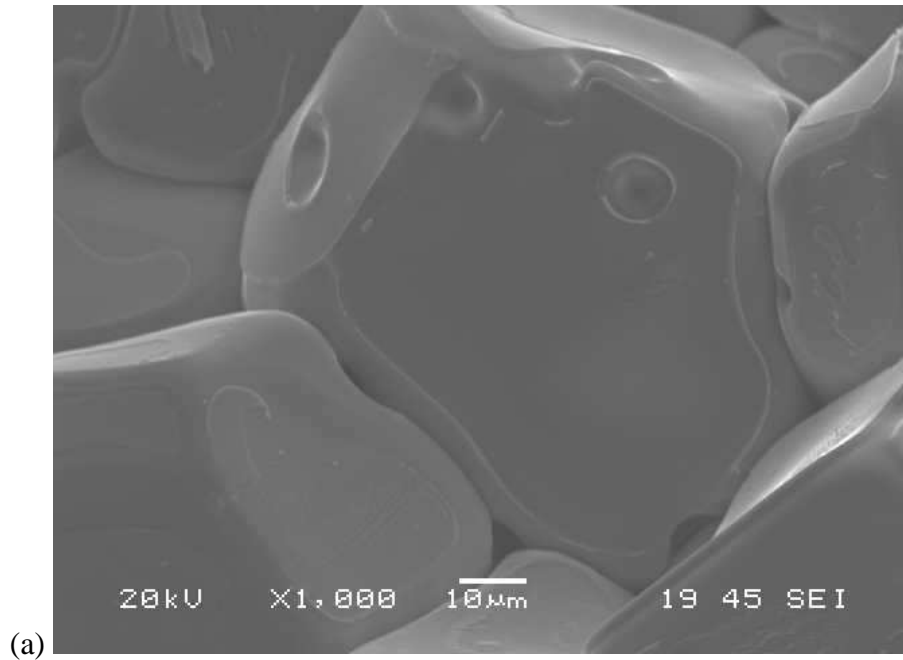
Como as amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram obtidas em diferentes condições de fabricação, selecionamos aquelas que apresentaram as melhores características para o estudo da difusão do oxigênio enfocando os seguintes aspectos: microestruturas bastante densas-densidades médias superiores a 97% da densidade teórica ( $\rho_T = 5,61\text{g/cm}^3$ ); superfícies planas e bem polidas; ausência de inclusões ou qualquer outro tipo de defeito superficial; baixo índice de porosidade e menor ocorrência de arrancamentos de grãos durante o processo de polimento das amostras.

A Figura 5.1 mostra superfícies de fratura de uma amostra de ZnO dopado com 0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e sinterizada à temperatura de 1393°C em dois modos diferentes: (1) elétrons secundários (Figura 5.1a) e (2) elétrons retroespalhados (Figura 5.1b).

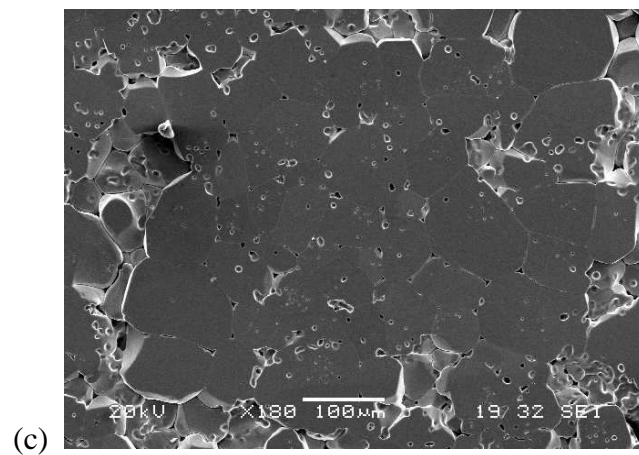
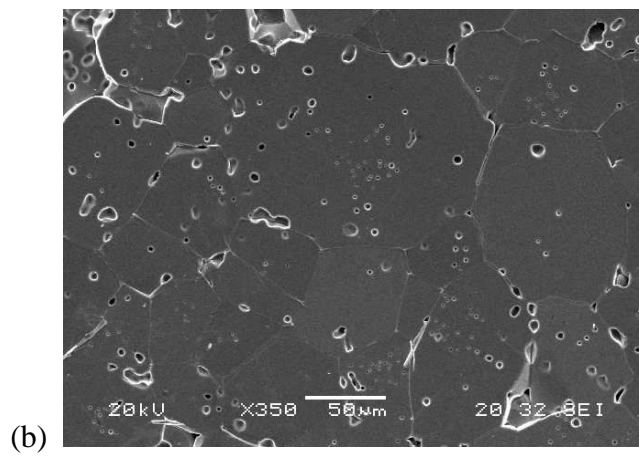
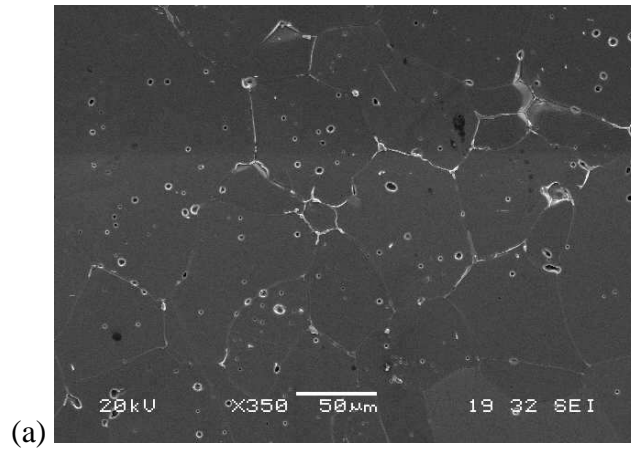
Observa-se na microestrutura da Figura 5.1b a formação de uma região branca nos contornos de grãos. Isto se deve ao fato de que o sinal BEC é altamente dependente da densidade atômica do composto; como o Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> possui maior densidade que o ZnO ele aparece como a região mais clara.

A Figura 5.2 exibe superfícies polidas de amostras de ZnO contendo 0,1, 0,3 e 0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analisadas por MEV nas mesmas condições experimentais.

As análises dessas superfícies mostram: (1) porosidades dentro dos grãos, nos contornos de grãos e em pontos triplos do ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo que a quantidade de poros aumenta com o aumento da concentração de bismuto no ZnO; (2) arrancamento de grãos decorrente do processo de polimento e esta ocorrência é maior nas amostras com maior concentração de bismuto; (3) crescimento de grãos com o aumento do teor de bismuto nas amostras de ZnO e (4) regiões mais claras indicando a presença do bismuto segregado nos contornos de grãos do ZnO.



**Figura 5.1:** Fotomicrografias de superfícies de fratura do ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) – 600MPa, 1393°C, 2h.; (a) região no modo elétrons secundários (SEI); (b) a mesma região em elétrons retroespalhados (BEC).

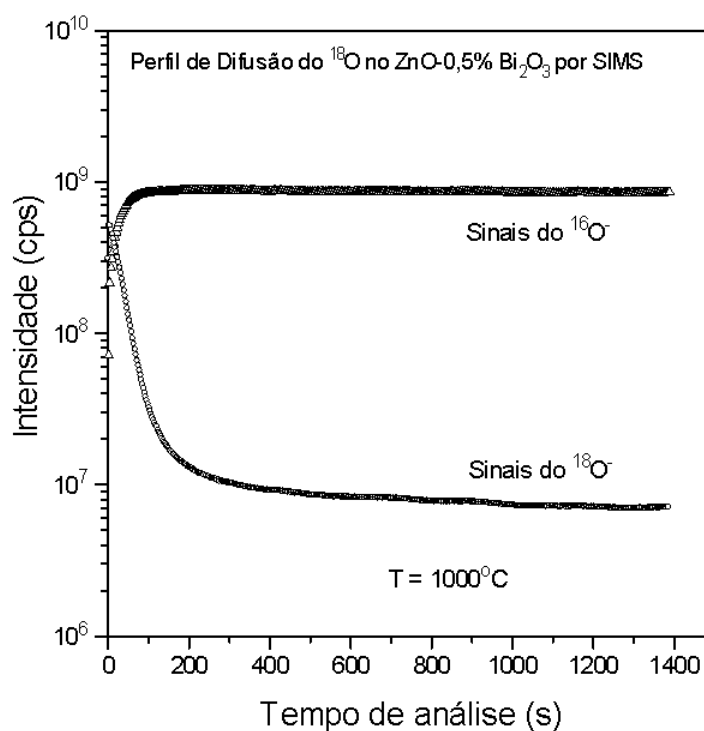


**Figura 5.2:** Fotomicrografias de superficies polidas de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo: (a) 0,1% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) 0,3% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e (c) 0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 600MPa; 1393°C; 2h.

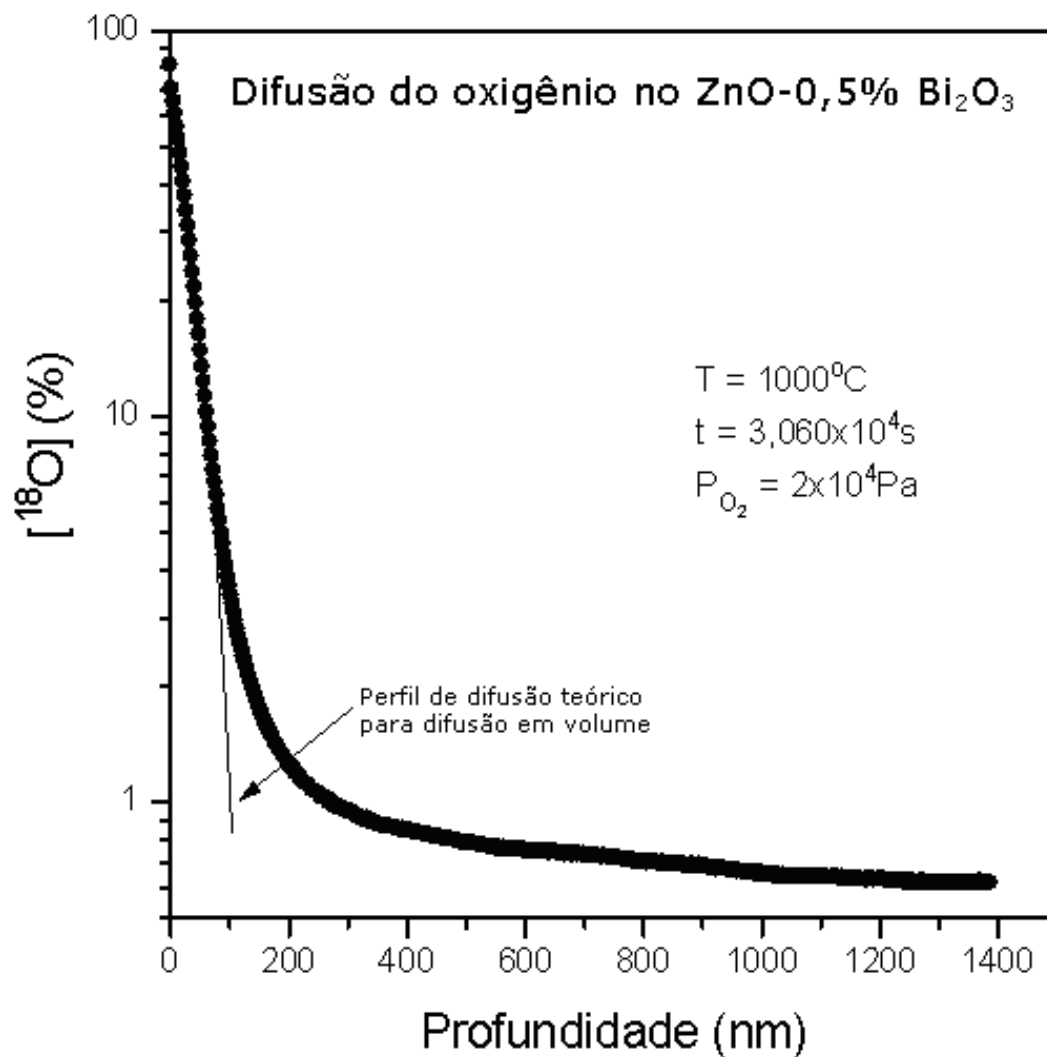


### 5.1.2 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos

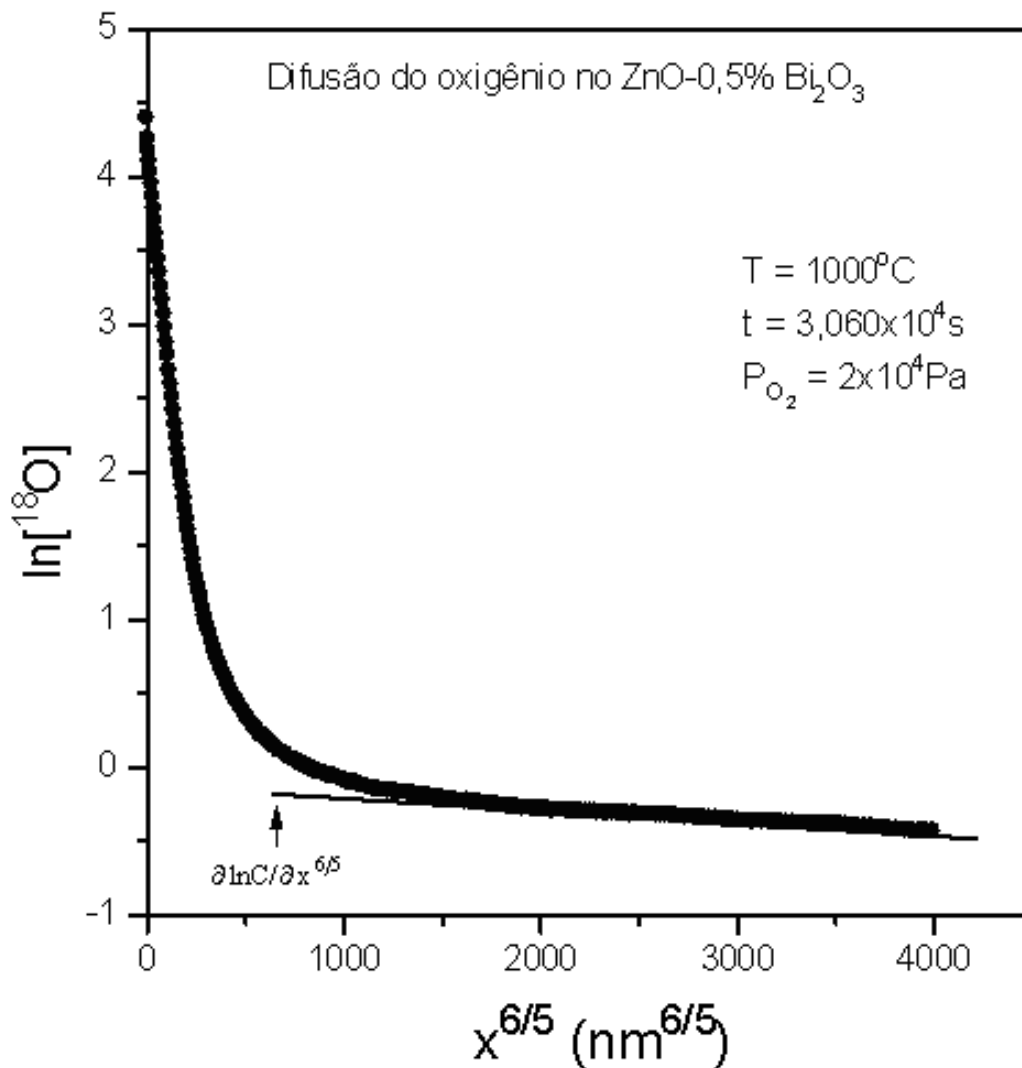
A Figura 5.3 mostra o espectro SIMS da difusão do  $^{18}\text{O}$  no  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  após tratamento térmico de difusão a  $1000^\circ\text{C}$ . Os perfis de difusão do isótopo  $^{18}\text{O}$  foram determinados através das concentrações de sinais iônicos secundários negativos  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$  com o uso da equação (3.67). As Figuras 5.4 e 5.5 exibem perfis de difusão do  $^{18}\text{O}$  no  $\text{ZnO-0,5\% molar de Bi}_2\text{O}_3$  correspondente às análises SIMS da Figura 5.3 após difusão a  $1000^\circ\text{C}$ , durante um tempo de  $3,060 \times 10^4\text{s}$ , em atmosfera de  $\text{Ar}+^{18}\text{O}_2$  e sob pressão parcial de oxigênio igual a  $2 \times 10^4\text{Pa}$ . Os perfis de difusão mostram duas regiões distintas. Próximo à superfície, a concentração do  $^{18}\text{O}$  apresenta uma rápida queda e a seguir mostra uma lenta variação com a profundidade. A parte inicial desses perfis, de alto gradiente de concentração  $\partial C/\partial x$  ( $C = [^{18}\text{O}]$ ), corresponde à difusão em volume, e a parte posterior similar a uma longa cauda, de baixo gradiente de concentração, refere-se à difusão em contorno de grão no regime do tipo B<sup>[30, 32]</sup>. O coeficiente de difusão em volume ( $D$ ) foi determinado pelo ajustamento da equação (3.51) à parte inicial do perfil de difusão experimental da Figura 5.4 por regressão não-linear. O cálculo do coeficiente do contorno de grão ( $D'\delta$ ) foi feito ajustando-se a equação (3.61) à parte posterior do perfil de difusão experimental da Figura 5.5 por regressão não linear.



**Figura 5.3:** Análise SIMS mostrando os sinais  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$  após difusão do oxigênio no  $\text{ZnO-0,5\% Bi}_2\text{O}_3$  a  $1000^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.4:** Perfil de difusão do <sup>18</sup>O no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, após difusão a 1000°C, para a determinação do coeficiente de difusão em volume.



**Figura 5.5:** Perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no  $\text{ZnO-0,5\% Bi}_2\text{O}_3$ , após difusão a  $1000^\circ\text{C}$ , para a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos.

As condições experimentais e os resultados obtidos para os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos no  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  estão listados na Tabela 5.1 e representados no diagrama de Arrhenius da Figura 5.6. De acordo com os dados dessa tabela, a relação  $D'\delta/D$  é aproximadamente  $10^{-2}$ . Considerando-se o valor usual de  $\delta$  para cerâmicas de 1nm, determinado por Atkinson e Taylor<sup>[38]</sup>, o coeficiente de difusão do oxigênio em contornos de grãos pode ser estimado como sendo cinco ordens de grandeza maior do que o coeficiente de difusão em volume.

**Tabela 5.1:** Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos do isótopo  $^{18}\text{O}$  no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

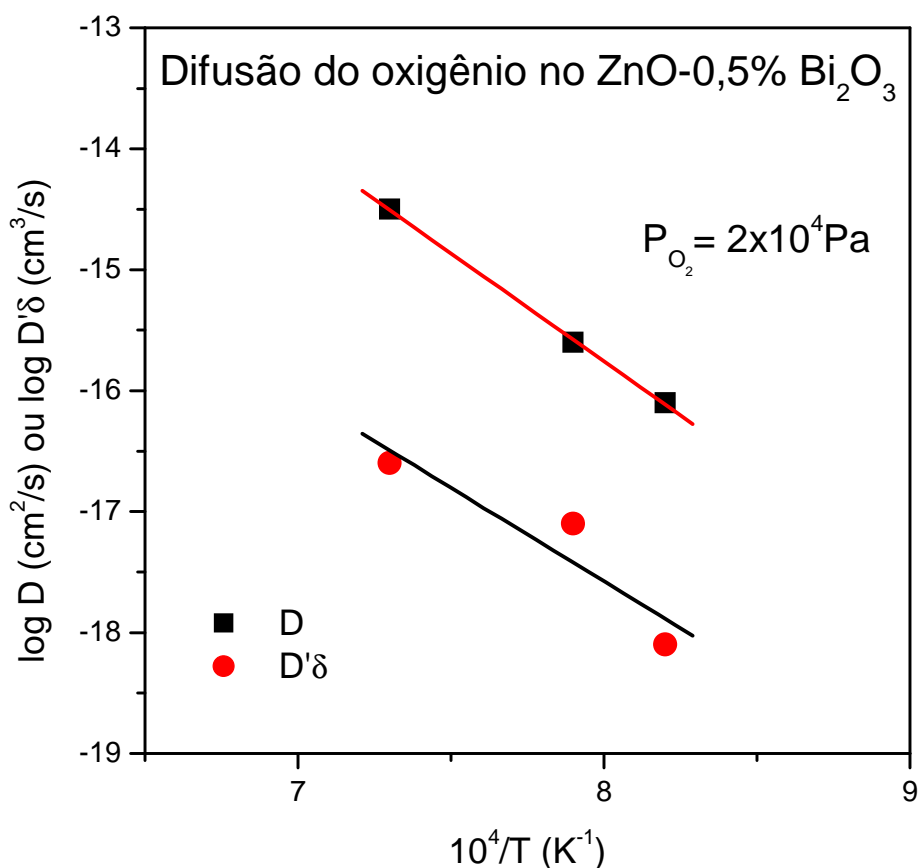
T (°C)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%molar)	t (s)	D (cm <sup>2</sup> /s)	D'δ (cm <sup>3</sup> /s)
942	0,5	8,304 x 10 <sup>4</sup>	8,6 x 10 <sup>-17</sup>	8,7 x 10 <sup>-19</sup>
1000	0,1	3,060 x 10 <sup>4</sup>	1,1 x 10 <sup>-16</sup>	3,0 x 10 <sup>-18</sup>
1000	0,3	3,060 x 10 <sup>4</sup>	1,8 x 10 <sup>-16</sup>	3,4 x 10 <sup>-18</sup>
1000	0,5	3,060 x 10 <sup>4</sup>	2,7 x 10 <sup>-16</sup>	8,1 x 10 <sup>-18</sup>
1092	0,5	1,080 x 10 <sup>4</sup>	3,2 x 10 <sup>-15</sup>	2,4 x 10 <sup>-17</sup>

O coeficiente de difusão em volume (D) pode ser descrito pela relação de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 3,2 \times 10^{-2} \exp [-(341,3 \pm 0,4) \text{ kJ/mol/RT}] \quad (5.1)$$

Nas mesmas condições experimentais, o produto D'δ pode ser expresso também pela relação de Arrhenius:

$$D' \delta \text{ (cm}^3\text{/s)} = 6,3 \times 10^{-6} \exp [-(295,8 \pm 6,2) \text{ kJ/mol/RT}] \quad (5.2)$$



**Figura 5.6:** Diagrama de Arrhenius para difusão em volume (D) e em contornos de grãos (D' $\delta$ ) do <sup>18</sup>O no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

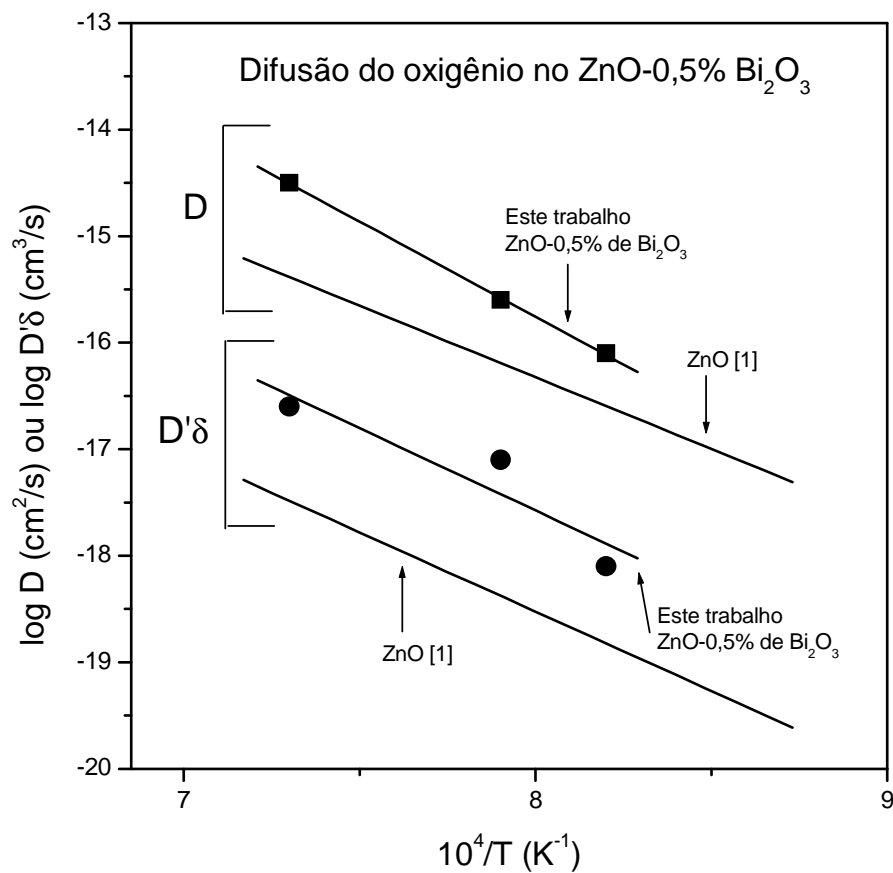
### 5.1.3 – Comparação das difusividades do oxigênio no ZnO puro e no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A Figura 5.7 representa o diagrama de Arrhenius onde se pode comparar os coeficientes de difusão, em volume e em contornos de grãos, do oxigênio no ZnO-0,5% molar de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com os coeficientes de difusão do oxigênio no ZnO puro obtidos por Tuller<sup>[1]</sup> nas mesmas condições experimentais utilizadas no presente estudo. Os valores mostram que o coeficiente de difusão em volume no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é maior que o coeficiente de difusão em volume no ZnO puro. O coeficiente de difusão do oxigênio em contorno de grão no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é também maior que o coeficiente de difusão do oxigênio em contorno de grão no ZnO puro. Isto mostra que a incorporação do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao ZnO aumenta a difusividade do oxigênio em volume e em contornos de grãos.

As equações de Arrhenius que descrevem a dependência da temperatura com a difusividade do oxigênio no ZnO puro, em volume e em contornos de grãos, são dadas por

Tuller<sup>[1]</sup>:  $D$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) =  $1,42 \times 10^{-5} \exp [-(274) \text{ kJ/mol}/RT]$  para difusão em volume e  $D'\delta$  ( $\text{cm}^3/\text{s}$ ) =  $1,62 \times 10^{-7} \exp [-(280) \text{ kJ/mol}/RT]$  para difusão em contornos de grãos.

Os dados de difusão apresentados por Tuller<sup>[1]</sup> mostram que a relação  $D'\delta/D$  é cerca de  $10^{-2}$ , e como já vimos, esta relação é também cerca de  $10^{-2}$  para a difusão do oxigênio no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Assumindo para  $\delta$  o valor típico de 1nm, o coeficiente de difusão do oxigênio em contornos de grãos no ZnO é de cinco ordens de grandeza maior do que o coeficiente de difusão em volume. Isto mostra que o contorno de grão é uma via rápida para a difusão do oxigênio no ZnO puro e no ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



**Figura 5.7:** Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio no ZnO puro e no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

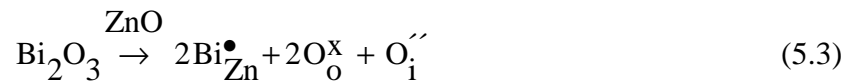
### 5.1.4 – Efeito do bismuto sobre o coeficiente de difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos

Com o objetivo de verificar o efeito do teor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  sobre a difusividade do oxigênio no ZnO dopado com  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , as amostras contendo 0,1 e 0,3% molar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  foram também consideradas para o estudo da difusão, a  $1000^\circ\text{C}$  e na mesma atmosfera  $\text{Ar}/^{18}\text{O}_2$  (pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^4 \text{Pa}$ ).

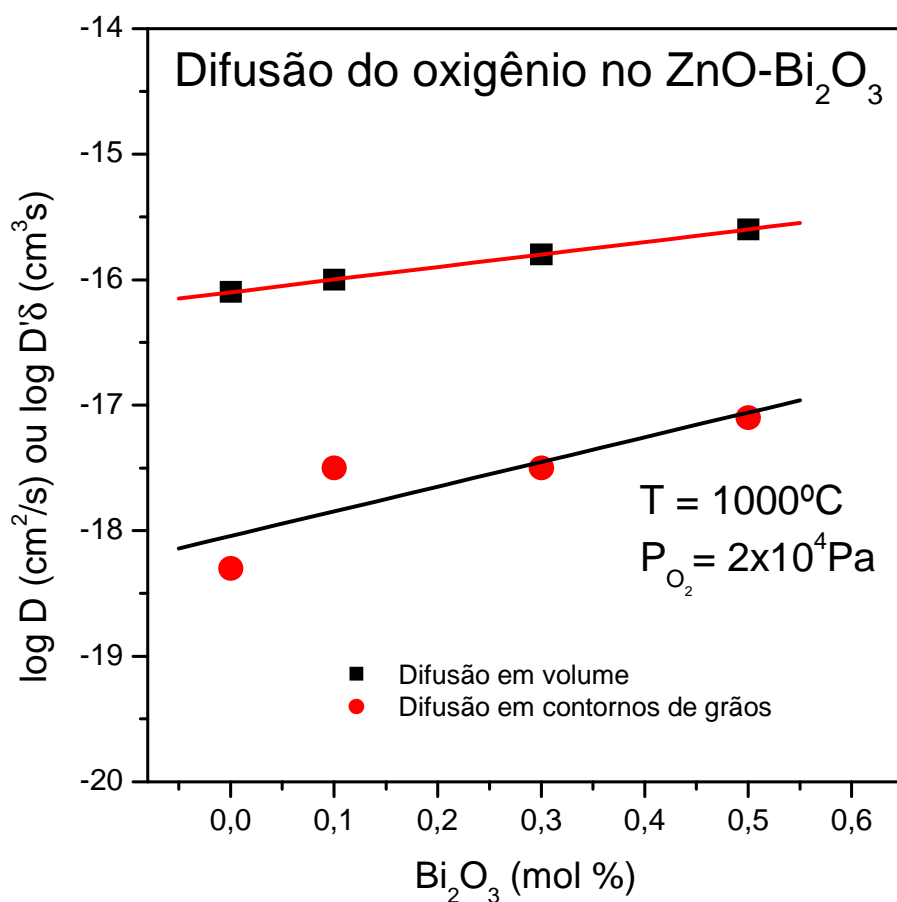
A Figura 5.8 mostra a variação da difusão do oxigênio no ZnO com a concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no ZnO- $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Para comparação, utilizamos os dados de Tuller<sup>[1]</sup> para o ZnO não-dopado (0% molar de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), obtidos nas mesmas condições experimentais.

A difusão do oxigênio, em volume e em contornos de grãos, aumenta ligeiramente com o teor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Os trabalhos mais recentes<sup>[2-5]</sup> sobre a difusão do oxigênio no ZnO têm sugerido um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO. Era de se esperar que a incorporação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no ZnO aumentasse a concentração do oxigênio intersticial e, conseqüentemente, a difusão do oxigênio por um mecanismo intersticial. Este fato pode ser mostrado, considerando por exemplo, que a difusão do oxigênio ocorre no ZnO por meio do oxigênio intersticial ionizado com dupla carga negativa ( $\text{O}_i''$ ).

A incorporação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no ZnO pode ser descrita pela seguinte relação:



A equação (5.3) sugere que a incorporação do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  introduz oxigênio intersticial na estrutura. Sabe-se que o coeficiente de difusão é proporcional à concentração do defeito pontual responsável pela difusão. Portanto, para um mecanismo de difusão intersticial, o coeficiente de difusão do oxigênio deverá ser proporcional à concentração de oxigênio intersticial, isto é,  $D \propto [\text{O}_i'']$  e, conseqüentemente, para maiores concentrações de oxigênio intersticial, o coeficiente de difusão do oxigênio será também maior. Esta conclusão não depende da carga do oxigênio intersticial e concorda com os resultados observados no presente estudo. É importante notar que o mesmo efeito é observado em volume e em contornos de grãos, o qual implica que o mecanismo de difusão por meio de oxigênio intersticial é o mesmo em volume e em contornos de grãos.



**Figura 5.8:** Efeito do teor de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre a difusão do oxigênio no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

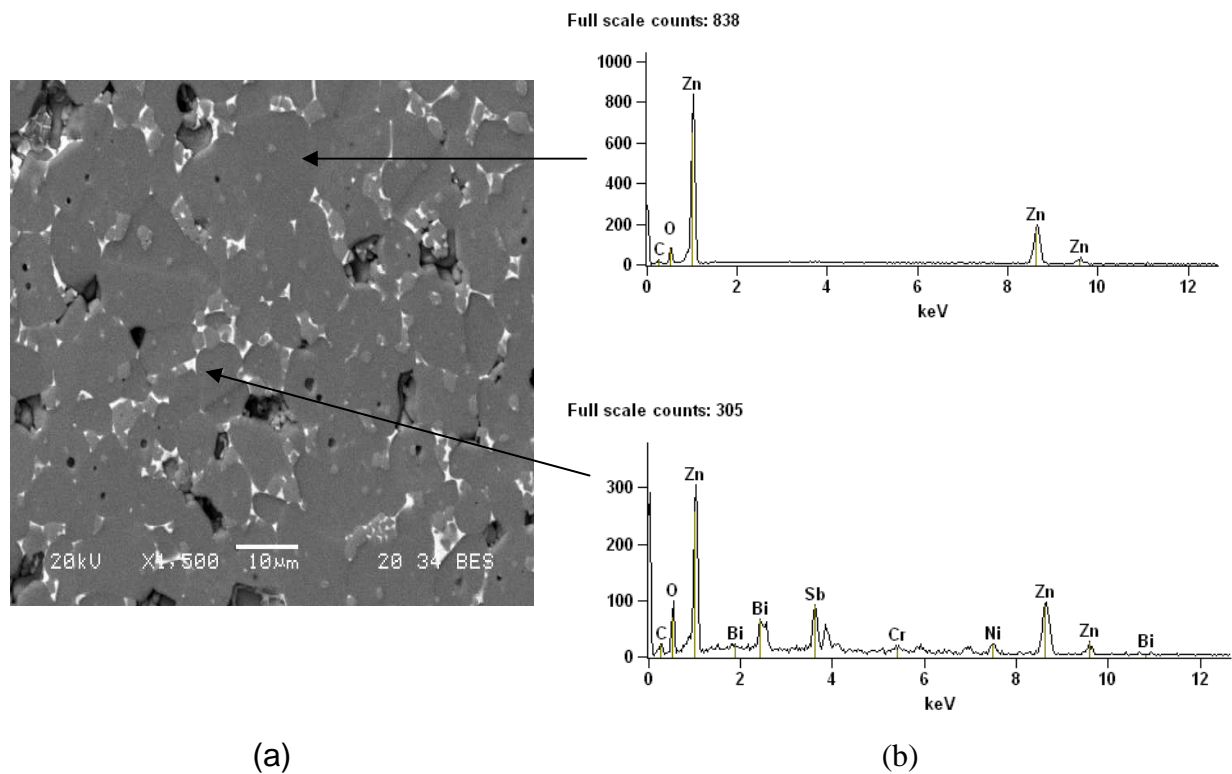
## 5.2 – Difusão do oxigênio no varistor comercial à base de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5.2.1 – Microestrutura do varistor comercial

A Figura 5.9 mostra a microestrutura da superfície de uma amostra do varistor comercial após tratamento térmico de difusão a 1100°C e pressão parcial de oxigênio de 2x10<sup>4</sup>Pa. As setas na figura mostram regiões correspondentes a um grão de ZnO e uma fase intergranular rica em bismuto, analisadas por MEV acoplada à análise EDS conforme a Figura 5.9(b). As análises de superfície mostram também porosidades e regiões formadas por vazios (regiões pretas), oriundas de eventual arrancamento de grãos durante o processo de polimento.

Uma descrição mais detalhada da microestrutura dessa amostra sinterizada foi descrita na Figura 3.7 correspondente ao item 3.3.5.3 desse trabalho.

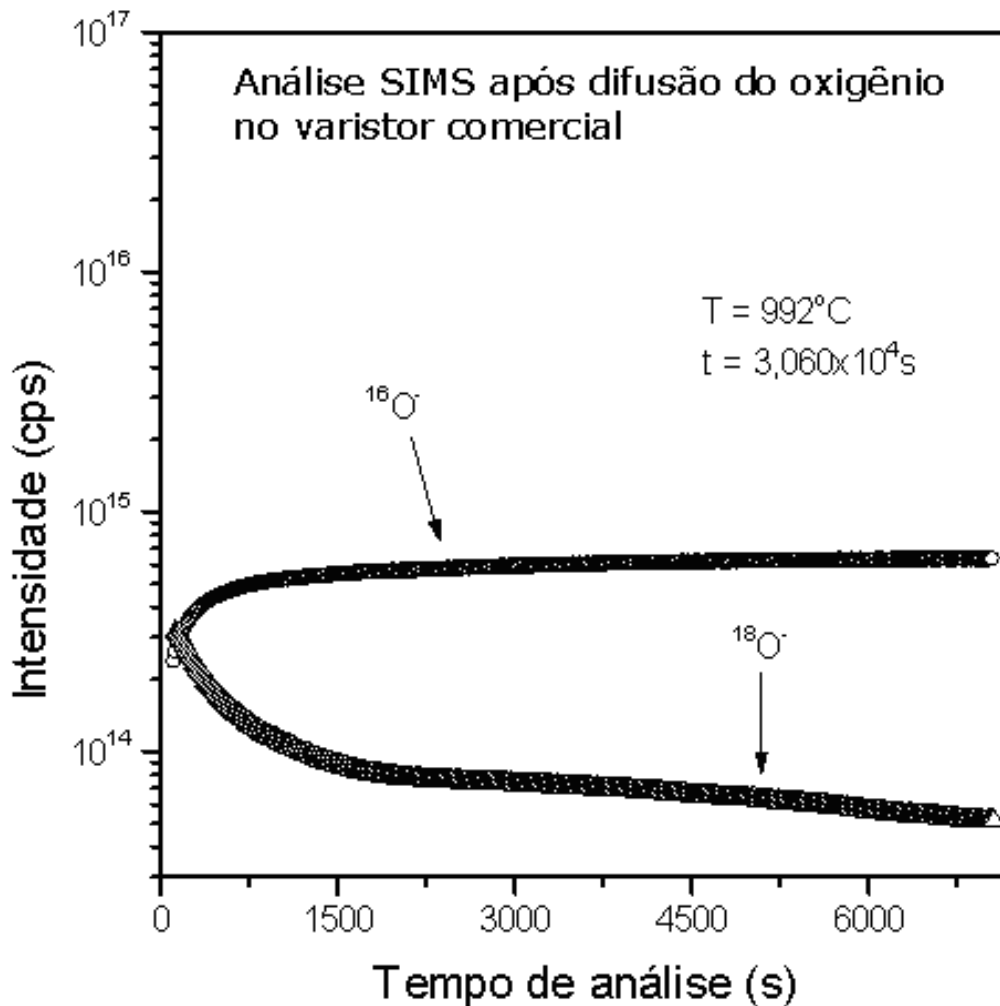




**Figura 5.9:** (a) Fotomicrografia do varistor comercial analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV); (b) Análises EDS de um grão (ZnO) e de uma fase intergranular.

### 5.2.2 – Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos

A Figura 5.10 mostra a análise SIMS da difusão do  $^{18}\text{O}$  no varistor após tratamento térmico de difusão a  $992^\circ\text{C}$ . Os perfis de difusão do  $^{18}\text{O}$  foram estabelecidos através das concentrações de sinais iônicos secundários negativos  $^{16}\text{O}^-$  e  $^{18}\text{O}^-$  com o uso da equação (3.67).

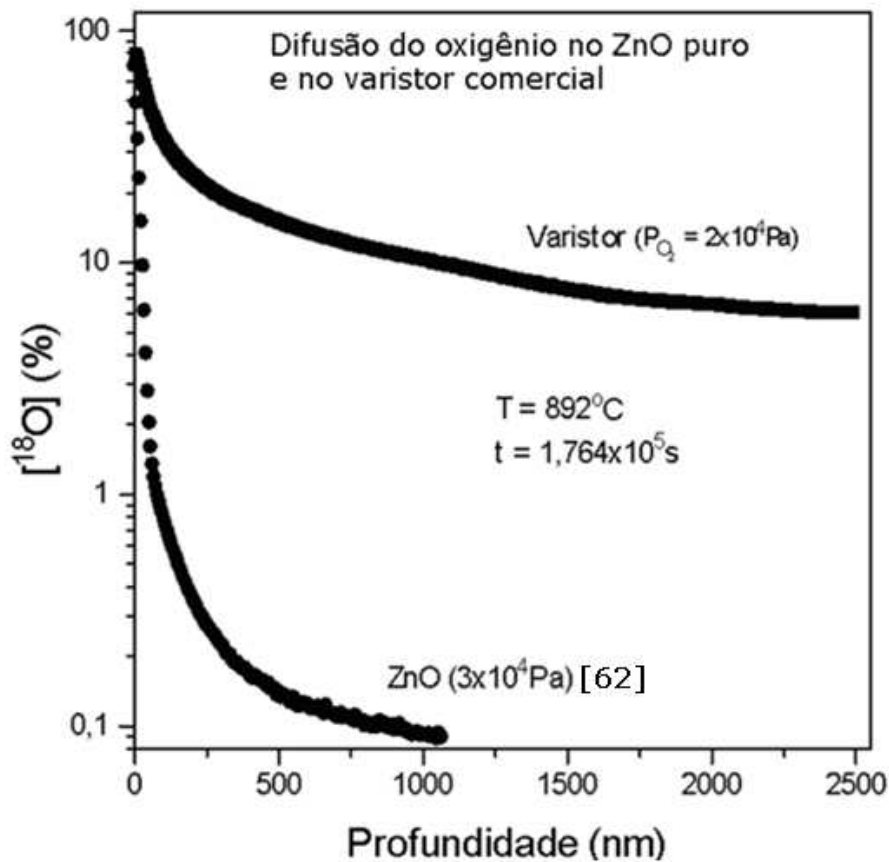


**Figura 5.10:** Análise SIMS mostrando os sinais iônicos secundários negativos dos isótopos <sup>16</sup>O<sup>-</sup> e <sup>18</sup>O<sup>-</sup> após difusão do oxigênio no varistor comercial a 992°C.

Foi observado que para obter um perfil completo por SIMS para a difusão do oxigênio no varistor, nas condições experimentais utilizadas neste estudo, seria necessário obter uma cratera com maior profundidade do que a penetração máxima recomendada para o método da cratera, o qual é cerca de 10µm. Devido a alta penetração do <sup>18</sup>O no varistor e, conseqüentemente, tempos de análises SIMS muito longos e limitação do método da cratera, não foi possível obter um perfil completo de difusão do oxigênio neste estudo.

A Figura 5.11 compara os perfis de difusão do oxigênio no ZnO puro<sup>[62]</sup> e no varistor à 892° C. Conforme mostra esta figura, a penetração do oxigênio no varistor é muito maior do que no ZnO puro, após um mesmo tempo de difusão, o que explica a fácil oxidação dos varistores em temperaturas mais baixas. Perfis profundos como os observados no varistor não podem ser determinados por SIMS utilizando-se o método da cratera. Portanto, utilizamos

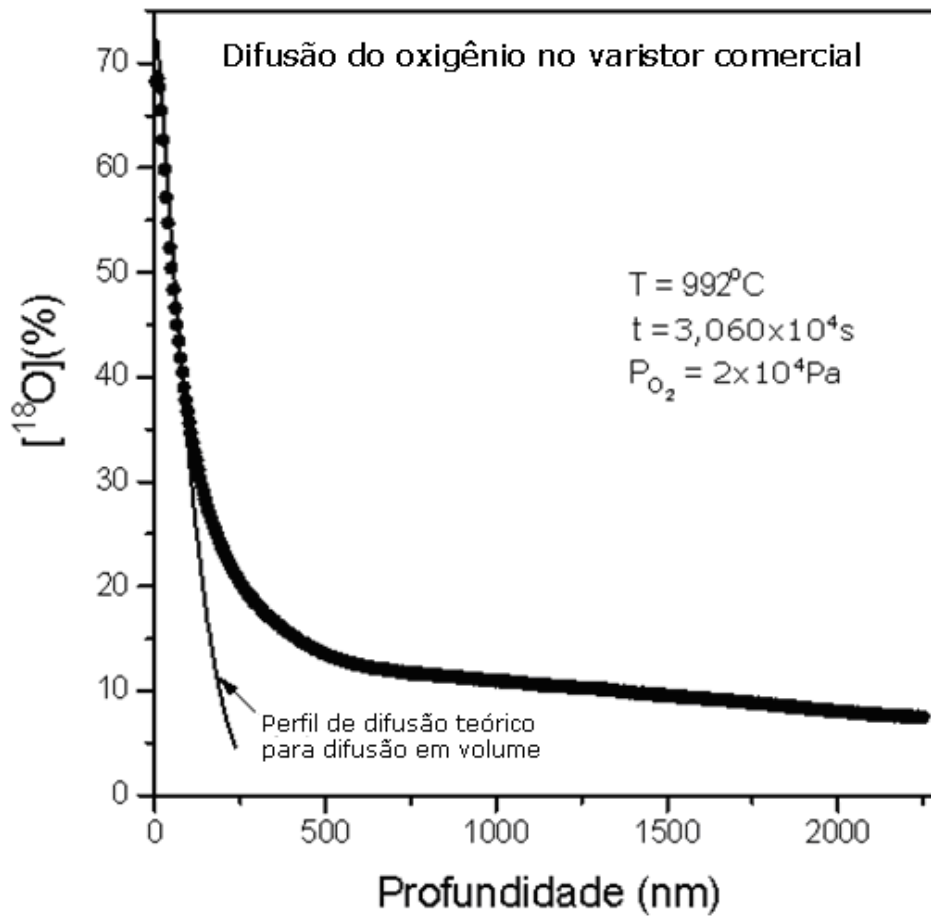
neste trabalho apenas uma parte do perfil, o suficiente para determinar os coeficientes de difusão em volume e nos contornos de grãos.



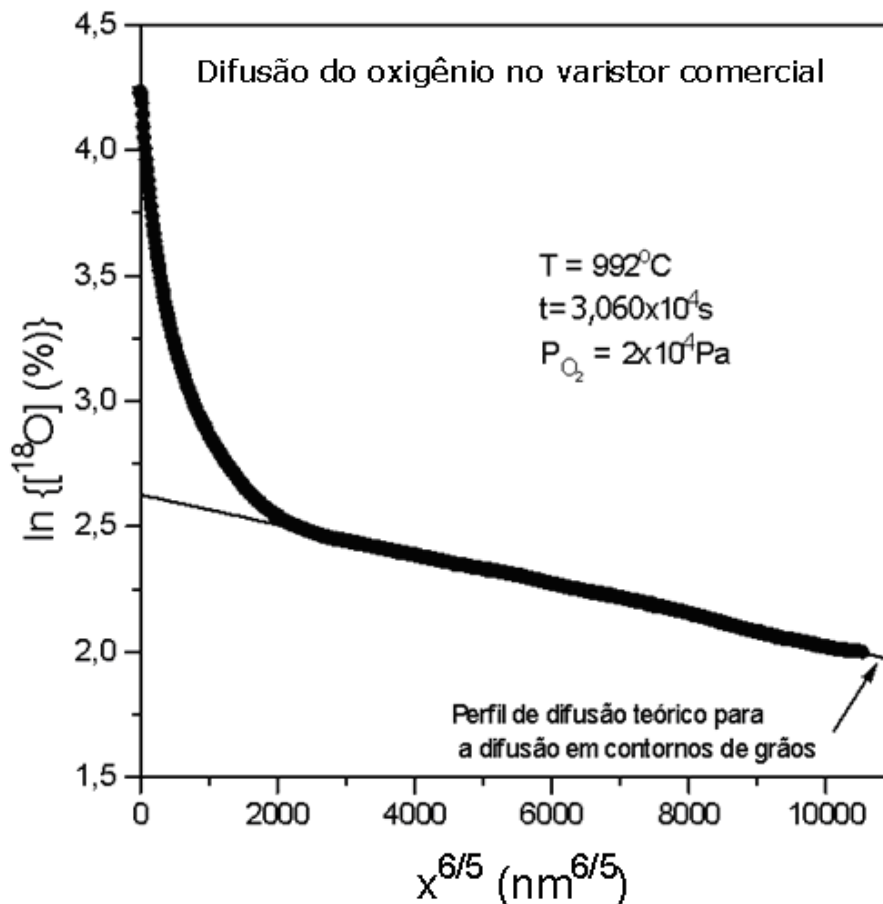
**Figura 5.11:** Comparação dos perfis de difusão do oxigênio no ZnO puro e no varistor comercial a  $892^\circ \text{C}$ .

A Figura 5.12 mostra o perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no varistor correspondente às análises SIMS da Figura 5.10, após difusão a  $992^\circ \text{C}$ , por  $3,060 \times 10^4 \text{ s}$ , em atmosfera de  $\text{Ar} + ^{18}\text{O}_2$  e sob pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ . A primeira parte desse perfil de difusão, de alto gradiente de concentração  $\partial C/\partial x$  ( $C = [^{18}\text{O}]$ ), corresponde à difusão em volume e a segunda parte, de baixo gradiente de concentração, ou seja, a cauda do perfil, é característica da difusão ao longo dos contornos de grãos considerando o regime de difusão do tipo B<sup>[30, 32]</sup>. Os coeficientes de difusão em volume ( $D$ ) foram determinados utilizando a equação (3.51) para difusão em um meio semi-infinito com concentração superficial constante. O ajustamento dessa equação à primeira parte do perfil de difusão permite determinar ( $D$ ) por regressão não-linear. A Figura 5.13 mostra um perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no varistor após difusão a  $992^\circ \text{C}$  por  $3,060 \times 10^4 \text{ s}$  e sob pressão parcial de oxigênio igual a  $2 \times 10^4 \text{ Pa}$ . O produto  $D \cdot \delta$  foi determinado

por meio da equação (3.61) correspondente à segunda parte do perfil de difusão da Figura 5.13.



**Figura 5.12:** Perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no varistor comercial, após difusão a  $992^{\circ}\text{C}$ , para a determinação do coeficiente de difusão em volume.



**Figura 5.13:** Perfil de difusão do  $^{18}\text{O}$  no varistor comercial, após difusão a  $992^{\circ}\text{C}$ , para a determinação do coeficiente de difusão em contornos de grãos.

As condições experimentais e os resultados obtidos para os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos no varistor estão listados na Tabela 5.2 e representados no diagrama de Arrhenius da Figura 5.14.

Em geral, o cálculo de  $D'$  é efetuado considerando-se o valor típico  $\delta = 1\text{nm}$  para a largura do contorno de grão em óxidos puros<sup>[38]</sup>. Como no varistor há ocorrência de novas fases e segregação de impurezas, o valor de  $1\text{nm}$  para a largura do contorno de grão não é evidente. Portanto, um estudo comparativo da difusão do oxigênio no varistor com outros estudos de difusão, torna-se conveniente considerar o produto  $D'\delta$ . Alguma evaporação do varistor foi observada a  $1092^{\circ}\text{C}$ . Um possível efeito da evaporação sobre os valores dos coeficientes de difusão seria conduzir a valores menores para os coeficientes de difusão em volume e pouca influência sobre os coeficientes de difusão em contornos de grãos. Entretanto, não foi possível avaliar este efeito.

**Tabela 5.2:** Coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos do isótopo  $^{18}\text{O}$  no varistor comercial.

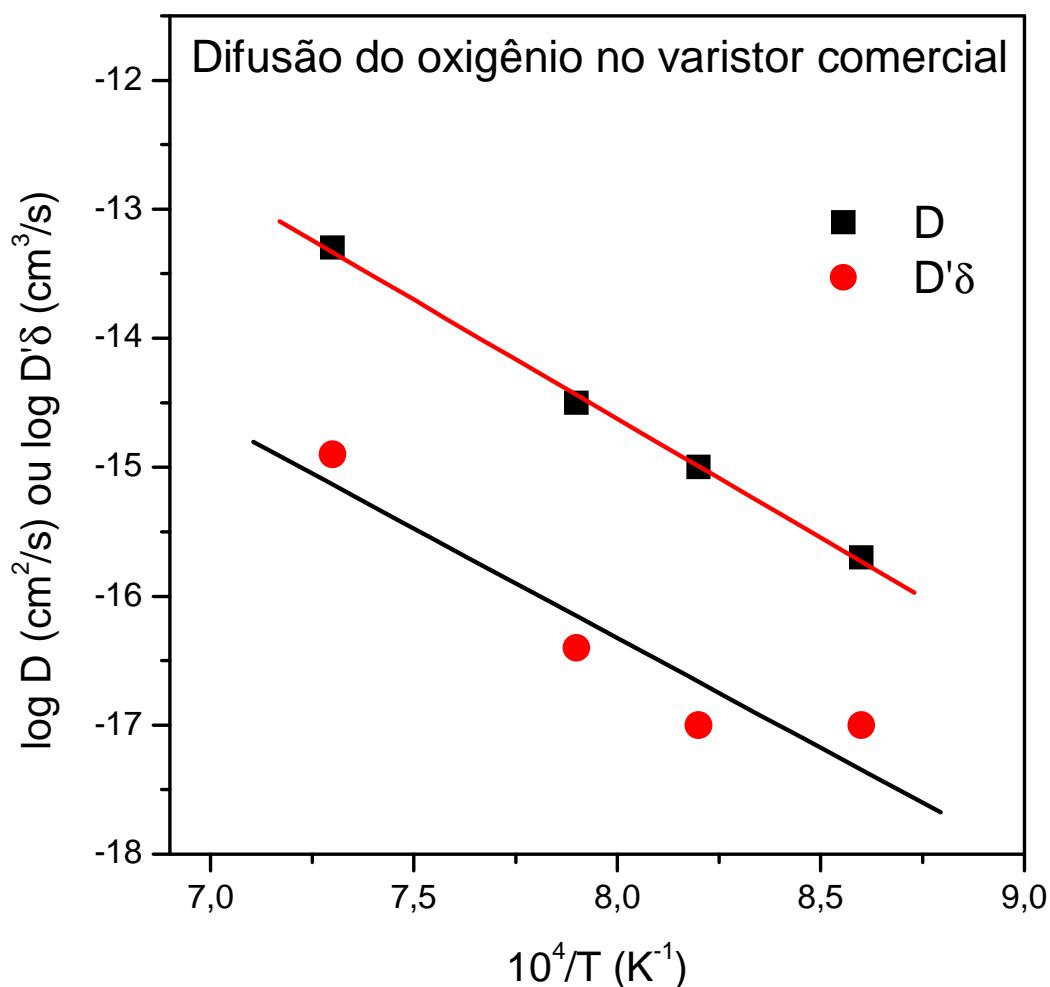
T (°C)	t (s)	D (cm <sup>2</sup> s)	D'δ (cm <sup>3</sup> s)
892	1,764 x 10 <sup>5</sup>	2,1 x 10 <sup>-16</sup>	1,0 x 10 <sup>-17</sup>
942	6,348 x 10 <sup>4</sup>	1,1 x 10 <sup>-15</sup>	9,1 x 10 <sup>-18</sup>
992	3,060 x 10 <sup>4</sup>	3,2 x 10 <sup>-15</sup>	4,2 x 10 <sup>-17</sup>
1092	1,080 x 10 <sup>4</sup>	5,0 x 10 <sup>-14</sup>	1,3 x 10 <sup>-15</sup>

O coeficiente de difusão em volume do oxigênio no varistor pode ser descrito pela seguinte equação de Arrhenius:

$$D \text{ (cm}^2\text{/s)} = 2.1 \exp [-(356\pm 15) \text{ kJ/mol/RT}] \quad (5.4)$$

Nas mesmas condições experimentais, o produto D'δ pode ser expresso também pela equação de Arrhenius:

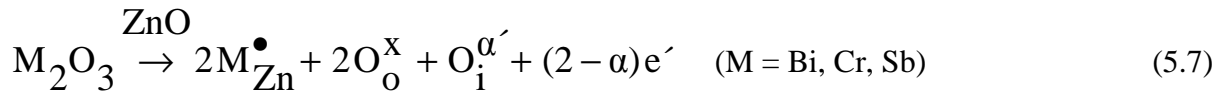
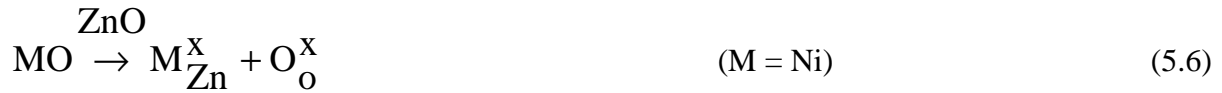
$$D'\delta \text{ (cm}^3\text{/s)} = 8.4 \times 10^{-3} \exp [-(340\pm 77) \text{ kJ/mol/RT}] \quad (5.5)$$



**Figura 5.14:** Diagrama de Arrhenius para difusão em volume (D) e em contornos de grãos ( $D'\delta$ ) do  $^{18}O$  no varistor comercial.

### 5.2.3 – Efeito das impurezas sobre a difusão do oxigênio no varistor comercial

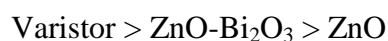
Os estudos mais recentes<sup>[2,5]</sup>, têm sugerido um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio em policristais de ZnO sob atmosfera oxidante e com o oxigênio intersticial tendo uma carga efetiva nula ou negativa (-1) e (-2). No caso do varistor comercial, além do  $Bi_2O_3$  (majoritário), outras impurezas fazem parte da sua composição. Estas impurezas são óxidos do tipo  $M_aO_b$  com  $b \geq a$ , tais como NiO,  $Bi_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $Sb_2O_3$ ,  $MnO_2$ ,  $Co_3O_4$  e usando a notação de Kroger e Vink, podemos escrever as seguintes equações de reação de formação de defeitos:



onde M é a impureza metálica e  $\alpha$  é o grau de ionização do oxigênio intersticial ( $\alpha = 0, 1$  ou  $2$ ). A incorporação de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  é descrita por meio das equações (5.6) ou (5.7) levando-se em conta que  $\text{Co}_3\text{O}_4 \leftrightarrow \text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$ . As equações (5.7) e (5.8) mostram que a incorporação de óxidos do tipo  $\text{M}_a\text{O}_b$  com  $b > a$ , deve aumentar a concentração do oxigênio intersticial. De acordo com Erhart et al.<sup>[2]</sup>, Haneda et al.<sup>[3]</sup> e Sabioni<sup>[5]</sup>, o mecanismo lacunar para difusão do oxigênio no ZnO não é provável em atmosfera oxidante. Sabe-se que o coeficiente de difusão é proporcional à concentração do defeito pontual responsável para a difusão<sup>[30]</sup>. Para um mecanismo de difusão intersticial, o coeficiente de difusão do oxigênio deve ser proporcional à concentração de oxigênio intersticial, isto é,  $D \propto [\text{O}_{\text{i}}^{\alpha'}]$  e, conseqüentemente, para maiores concentrações de oxigênio intersticial, o coeficiente de difusão será também maior. Portanto, é esperado que a incorporação desses óxidos no ZnO deve aumentar a difusão do oxigênio por meio de um mecanismo intersticial.

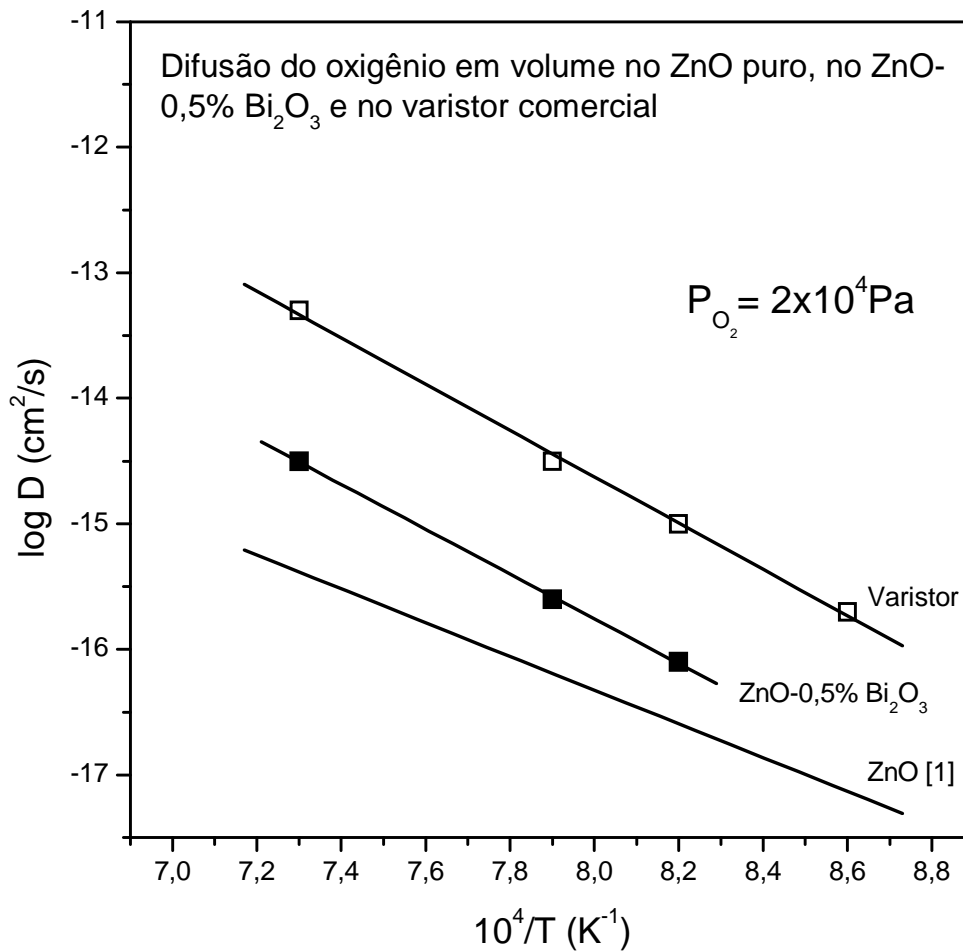
#### 5.2.4 – Comparações das difusividades do oxigênio no ZnO puro, no ZnO-0,5% $\text{Bi}_2\text{O}_3$ e no varistor comercial

Pelas análises descritas no item 5.2.3, mostramos que a difusão do oxigênio no ZnO aumenta com a incorporação de óxidos do tipo  $\text{M}_a\text{O}_b$ , sendo  $a = 2$  e  $b > 2$ . Portanto, devemos esperar que a difusividade do oxigênio por um mecanismo intersticial aumente gradualmente nas cerâmicas estudadas de acordo com a seguinte seqüência:

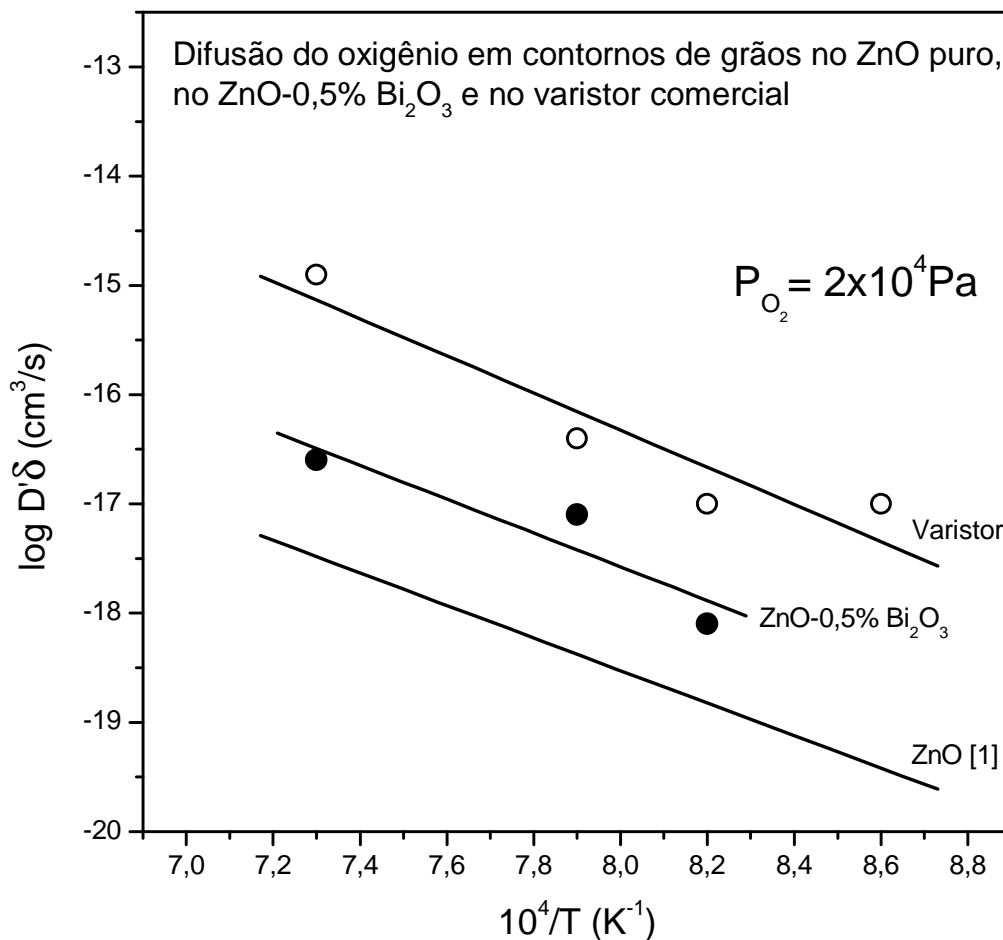


Esta seqüência foi prevista teoricamente e confirmada experimentalmente neste trabalho como mostram os diagramas de Arrhenius das Figuras 5.15 e 5.16.





**Figura 5.15:** Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio em volume no ZnO puro, no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial.



**Figura 5.16:** Diagrama de Arrhenius para difusão do oxigênio em contornos de grãos no ZnO puro, no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial.

Os únicos dados disponíveis na literatura para a difusão do oxigênio no ZnO puro em idênticas condições experimentais àquelas utilizadas neste estudo, são fornecidos por Tuller<sup>[1]</sup>. Estes dados são portanto considerados na comparação com os resultados de difusão do oxigênio no ZnO-0,5% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial.

Em primeira instância, o bom alinhamento dos pontos referentes aos coeficientes de difusão em volume do diagrama de Arrhenius da Figura 5.14 sugere que o eventual efeito da evaporação em temperaturas mais altas não deve ser significativo.

Fazendo uma análise qualitativa dos resultados de difusão do oxigênio mostrados nos diagramas de Arrhenius das Figuras 5.15 e 5.16, podemos notar que não há influência das impurezas sobre o mecanismo de difusão. Em todos os casos, os contornos de grãos são vias rápidas para a difusão do oxigênio e assim as difusividades em volume e em contornos de grãos são as mesmas nos materiais puro e dopados. Para uma análise quantitativa dos

diagramas de Arrhenius das Figuras 5.15 e 5.16, os resultados mostram um significativo aumento nos valores das difusividades em volume e em contornos de grãos nos materiais dopados em relação ao ZnO puro. Há um crescente aumento dessas difusividades nas cerâmicas de ZnO dopadas que podem chegar a cerca de duas ordens de grandeza no varistor, o que é coerente com o mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio no ZnO puro e no ZnO dopado com impurezas metálicas com valências iguais ou superiores à do zinco como no presente trabalho.

Contrariamente à difusão em volume, uma interpretação da difusão do oxigênio em contornos de grãos no varistor não é evidente. As várias impurezas incorporadas ao varistor podem segregar-se nos contornos de grãos como também pode ocorrer formação de novas fases nesses contornos. Além do mais, as análises da microestrutura do varistor mostram alguns poros ou trincas na região intergranular. Todos esses parâmetros podem contribuir para aumentar a difusão do oxigênio na região intergranular do varistor quando comparada com a difusão do oxigênio em contornos de grãos no ZnO puro.

Assim, a complexidade da região intergranular do varistor e a possibilidade de diferentes mecanismos para a difusão do oxigênio nessa região, não permitem uma interpretação simples desses mecanismos de difusão em contornos de grãos desse material.

## 6 – CONCLUSÕES

- Pela primeira vez foram determinadas medidas de coeficientes de difusão do oxigênio em cerâmicas de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com teores de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> entre 0,1 e 0,5% obtidas por sinterização da mistura de pós tais como nos varistores comerciais. Pela primeira vez também foi determinada a difusão do oxigênio em um varistor comercial à base de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo outros aditivos como NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub> e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Os tratamentos térmicos de difusão foram realizados na faixa de temperatura de 892 a 1100°C e sob pressão parcial de oxigênio de  $2 \times 10^4$  Pa utilizando o isótopo <sup>18</sup>O<sup>-</sup> como traçador do oxigênio por meio do sistema de troca isotópica sólido-gás.
- Os coeficientes de difusão do oxigênio foram medidos no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial à base de ZnO e comparados com a difusão do oxigênio em policristais de ZnO puro. Os valores mostram um aumento da difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos no ZnO dopado com Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor comercial quando comparados com a difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos no ZnO puro nas mesmas condições experimentais utilizadas neste estudo.
- A análise de nossos resultados mostra que a difusão do oxigênio no ZnO, em volume e em contornos de grãos, aumenta ligeiramente com a concentração de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neste óxido. Estes resultados sugerem que a incorporação do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ao ZnO aumente a concentração de oxigênio intersticial o qual concorda com um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio em volume e em contornos de grãos no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- Em nossas condições experimentais, foi observado que o aumento da difusão em volume do oxigênio no varistor concorda com um mecanismo intersticial para a difusão do oxigênio nesse material dopado com impurezas metálicas com valências iguais ou superiores à do zinco como no presente trabalho.
- Os resultados mostraram também que a relação  $D'\delta/D$ , entre os coeficientes de difusão intergranular e em volume, é cerca de  $10^{-2}$  no ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e no varistor, o que significa que os contornos de grãos são vias rápidas para difusão do oxigênio nestas cerâmicas,

nas condições experimentais utilizadas neste estudo. Entretanto, o aumento da difusão do oxigênio em contornos de grãos do varistor parece ser dependente de vários parâmetros, microestrutural e químico, e não permite, portanto uma interpretação simples.

## 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] TULLER, H L., ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion. *Journal of Electroceramics*. 1999; 4 (S1):33-40.
- [2] ERHART P. AND ALBE K., First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide. *Physical Review* 2006, B 73, 115207(1)-115207(9).
- [3] HANEDA, H., SAKAGUSHI, I., WATANABE, A., ISHIGAKI, T., TANAKA, J., Oxygen Diffusion in Single- and Poly-Crystalline Zinc Oxides, *Journal of Electroceramics*, v. 4-S1, pp41-48, 1999.
- [4] SABIONI, A. C. S., RAMOS, M. J. F., FERRAZ, W. B., Oxygen Diffusion in Pure and Doped ZnO, *Materials Research*, v.6, n.2, p173-178, 2003.
- [5] SABIONI, A. C. S., About the oxygen diffusion mechanism in ZnO: *Solid State Ionics* 170 (2004) 145-148.
- [6] PEITEADO, M, FERNANDEZ, J F, CABALLERO, A., Varistors based in the ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system: Microstructure control and properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007; 27(13-15):3867-3872.
- [7] PUYANÉ, P., GUY, I. AND METZ, R., High performance varistor disks obtained from chemically synthesized doped zinc oxide powder. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 1998, 13 (1/2/3): 575-578.
- [8] DIECKMANN, R., *J. Phys, Chem Solids; Point Defects and Transport in Non-Stoichiometric Oxides: Solved and Unsolved Problems – J. Phys Chem Solids* Vol 59, No. 4, pp 507 – 525, 1998.
- [9] Acesso a Internet: 11/2008 – Site de Pesquisa: [HTTP://lqes.iqm.unicamp.br-LQES-Laboratório de Química do Estado Sólido-Instituto de Química-UNICAMP](http://lqes.iqm.unicamp.br-LQES-Laboratório de Química do Estado Sólido-Instituto de Química-UNICAMP).

[10] NOGUEIRA, M. A. N., Estudo Experimental da Difusão do Zinco no Óxido de Zinco através de Técnicas Radioativas, (2003). 98 folhas. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP.

[11] KROGER AND VINK, H. J., The Chemistry of imperfect Crystals, Ed. By F. Seitz and D. Tumbell, 3 (1956) 307, Academic, Press, New York.

[12] HLAVÁČ, “The Technology of Glass and Ceramics: an introduction”. ISBN 0-444-99688-5 (V.4), Elsevier, Amsterdã, 1983 – 430p.

[13] BERNARDI, P. H., JESUS, P. M., Resistores Cerâmicos– Varistores – Universidade Federal do Paraná = Site de busca: [WWW.google.com.br](http://WWW.google.com.br) – Palavra Chave: varistores-ZnO – Acessado em Abril/2006.

[14] GUPTA, T. K., Applications of Zinc Oxide Varistors, J. Am. Ceram. Soc. V. 73, No 7, p. 1817 – 1840, 1990.

[15] MENTA, G., BLITZKOU, G. B., Varistores de óxido de Zinco–Microestrutura, Propriedades e Aplicações. Site de busca: [www.Google.com.br](http://www.Google.com.br) – Acessado em Abril/2006. Endereços: (email: [g-menta@hotmail.com](mailto:g-menta@hotmail.com) e [guilhermeb@yahoo.com](mailto:guilhermeb@yahoo.com)).

[16] Acesso a Internet: 11/2008 – Site de Pesquisa: [simeaogomes.blogspot.com/2006/07-filtros-de-linha-e-outras-protees.html](http://simeaogomes.blogspot.com/2006/07-filtros-de-linha-e-outras-protees.html).

[17] CARLSSON, J. M., HELLSING, B., DOMINGOS, H. S., BRISTOWE, P. D., The effects of doping a grain boundary in ZnO with various concentrations of Bi. Surface Science 532-535 (2003) 351-358.

[18] PEITEADO, M., FERNANDEZ, J. F., CABALLERO, A. C., Processing strategies to control grain growth in ZnO based varistors. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2999 – 3003.

- [19] SENDA, T. BRADT, R. C., Grain Growth in Sintered ZnO and ZnO – Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* 73 (1), 106 – 114 (1990).
- [20] NOBRE, M. A. L., DIAS, A. N. C., BALAN, A. M. O. A., LANFREDI, S., Engenharia de Microestrutura em varistor à base de ZnO: evidências de homogeneidade e correlação entre reações químicas – *cerâmica* 51 (2005) 13 – 18.
- [21] EL MELIEGY, E. M., SALEH, H.I., SELIM, M., Sintering and characterization of bismuth-oxide-containing zinc oxide varistors. *Materials Characterization* 52 (2004) 371-378.
- [22] RUBIA, M. A. DE LA, PEITEADO, M. FERNANDEZ, J. F., CABALLERO, A. C.; Compact shape as a relevant parameter for sintering ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> based varistors – *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 1209 – 1212.
- [23] PEITEADO, M., Rubia, M. A DE LA, VELASCO, M. J., VALLE, F. J., CABALLERO, A. C., Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vaporization from ZnO-based varistors-*Journal of the European Ceramic Society* (2004).
- [24] KIM, C. H. AND KIM, J. H., Microstructure and electrical of ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-M<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Mn) varistors – *Journal of the European Ceramic Society* 24 (8): 2537 – 2546, 2004.
- [25] PARIONA, M. M., PIANARO, S. A., Simulação da difusão do zinco e do oxigênio, e análise da durabilidade de varistor de ZnO utilizando o planejamento factorial – *CERÂMICA* 46 (299) 2000.
- [26] FURTADO, J. G. M., Correlações entre fenômenos de grão e de contornos de grão e o desempenho de cerâmicas varistoras, (2005), 225 folhas. Tese (Doutorado em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro (U.F.R.J.).
- [27] CAVENAGHI, J. M., Efeito da Prensagem sobre as Propriedades Elétricas e Microestruturais de um Varistor de ZnO, (2005), 129 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade São Francisco.



- [28] SABIONI, A. C. S., Medida de Coeficientes de Difusão a Partir de Curvas de Concentração-Distância. In: Difusão em Materiais. Editores. Philibert, J.; Sabioni, A. C. S., Dymont, F., Editora REM, p 77-96, 1996.
- [29] PHILIBERT, J., Les Équations de la Diffusion – In : Difusão em Materiais. Anais da Escola de Inverno Franco /Latino-Americana sobre Difusão em Materiais, Ouro Preto (1994).
- [30] PHILIBERT, J., "Atom Movements, Diffusion, and Mass Transport in Solids". Les Editions de Physique, Les Ulis, France, (1991).
- [31] CHIANG, Y. M., BIRNIE III, D., KINGERY, W. D., Physical Ceramics – Principles for Ceramic Science and Engineering Wiley - MIT, 522 p. – 1997.
- [32] HARRISON, L. G., Influence of Dislocations on Diffusion Kinetics in Solids with Particular Reference to the Alkali Halides, Transactions of Faraday Society, v. 57, p 1191-1199, 1961.
- [33] FISHER, J. C., Calculation of Diffusion Penetration Curves for Surface and Grain Boundary, Journal of Applied Physics, v22, p74, 1951.
- [34] LE CLAIRE, A. D., The Analysis of Grain Boundary Diffusion Measurements, British Journal of Applied Physics., v14, p351-366, 1963.
- [35] WHIPPLE R. T. P., Concentration Contours in Grain Boundary, The Philosophical Magazine, v45, p1225-1236, 1954.
- [36] SUZUOKA, T., Exact Solutions of 2 Ideal Cases in Grain Boundary Diffusion Problem + Application to Sectioning Method, J. Phys. Soc. Japan, v19, p839, 1964.
- [37] HART E. W., On the Role of Dislocations in Bulk Diffusion, Acta Metallurgica, V5, p597 – 598, 1957.
- [38] ATKINSON, A. AND TAYLOR, R I., The diffusion of Ni-63 along grain boundaries in nickel oxide. Philosophical Magazine A. 1981; 43: 999-1015.

[39] HOFFMAN, R. E., TURNBULL, D.J., Lattice and grain boundary self-diffusion in silver, *Jour. Appl. Phys.*, 22, 634 (1951) 7.

[40] SABIONI, A. C. S., FERRAZ, W.B., MILLOT, F., Effect of grain-boundaries on uranium and oxygen diffusion in polycrystalline  $UO_2$ . *J. Nucl. Mater.*, 257 (2000) 364-369.

[41] HILL, R. E. R., *Princípios de Metalurgia Física*; Editora Guanabara Dois S.A. 1982-776p.

[42] PANTANO, C. G., Secondary Ion Mass Spectroscopy in *Handbook of Ceramics and Glasses*.

[43] CAMECA (Catálogos Técnicos).

[44] DANIEL, A. M. J. M., Estudo Experimental da Difusão do Ferro na Hematita por Espectrometria de Massa de Íons Secundários, (2004). 78 folhas. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – REDEMAT/UFOP.

[45] TOMLINS, W. G., Self Diffusion, Electrical Properties and Defects Structure of Undoped Single Crystal Zinc Oxide, Ph. D, Northwestern University, Evanston, 1996.

[46] WEI-LEE AND YOUNG, R., Defects and Degradation in ZnO Varistor, *Applied Physics Letter*, v.69, n. 4, p526-528, 1996.

[47] LOTT, K., SHINKARENKO, S., KIRSANOVA, T., TÜRN, L., GOROHOVA, E., GREBENNIK, A., VISHNJAKOV, A., "Zinc nonstoichiometry in ZnO", *Solid State Ionics*, n.173, pp. 29-33, 2004.

[48] WANG, Y. J., WANG, J. F., LI, C. P., CHEN, H. C., SU, W. B., ZHONG, W.L., ZHANG, P. L., ZHAO, L. Y., "Effects of niobium and zinc dopants on the electrical properties of  $SnO_2$ -based varistor system", *J. Mat. Sci. Lett.* v.20, n.19, 2001.

[49] BERNARDINI, J., *Defect Diffusion Forum*, pp.393-404, 1993.

[50] ABRAHAMS, S. C. AND BERNSTEIN, J. L., Remeasurement of the structure of hexagonal ZnO, *Acta Cryst.* 25:1233-1244, 1969.

[51] MOORE, W. J. AND WILLIAM, E. L., Diffusion of Zinc and Oxygen in Zinc Oxide, pp.89-93. In: *Crystal Imperfections and the Chemical reactivity of Solids*. The Faraday Society. Aberdeen, Scotland, p. 86-93, 1959.

[52] HOFFMAN J. W. AND LAUDER, I., Diffusion of Oxygen in Single Crystal Zinc Oxide, *Trans. Faraday Soc.*, v. 66, pp2346-2353, 1970.

[53] ROBIN, R., COOPER, A. R. AND HENER, A. H., Applications of Nondestructive Single-spectrum Proton Activation Technique to Study Oxygen Diffusion in Zinc Oxide, *J. App. Phys.*, v.44, No 8, pp3770-3777, 1973.

[54] HALLWIG, D., PhD Dissertation, University of Erlangen, Nürnberg, Erlangen, Germany, 1979.

[55] TOMLINS, W. G., ROUTBORT J. L. AND MASON, T. O., Oxygen Diffusion in Single-Crystals Zinc Oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 81, n. 4, pp869-876, 1998.

[56] SABIONI, A. C. S., TULLER, H. L. AND WUENSCH, B., Difusão do  $^{18}\text{O}$  em Monocristais de Grãos do ZnO, 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, Curitiba, DEZ/98.

[57] SABIONI, A. C. S., TULLER H. L. AND WUENSCH, B., Difusão do Oxigênio em Contornos de Grãos do ZnO, *Anais do 42<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica*, v1, pp35-38, 1998.

[58] CARLSON, W.G., GUPTA, T. K. J., Improved Varistor Nonlinearity Via Donor Impurity Doping, *J. Appl. Phys.* 53 (1982) 5746.

[59] YANAGIDA, H., KOUMOTO, K., MIYAYAMA, M., *The Chemistry of Ceramics*, Wiley, England, 1996.

[60] DUARTE, N., FERRAZ, W., SABIONI, A.C.S., Estudo da Cinética de Evaporação do ZnO. Anais do 14<sup>o</sup> Congresso Bras. de Engenharia e Ciência dos Materiais, p04501-04505 (CD), 2000.

[61] FERREIRA, R. A. N., Determinação da Medida da Densidade pelo método MPI, NUCLEBRÁS/CDTN/DETS, Relatório de Missão PD-02/80, p1-123,1980.

[62] SABIONI, A. C. S., DANIEL, A. M. J. M., FERRAZ, W. B., JOMARD, F., HUNTZ, A. M., Study of oxygen diffusion in polycrystalline ZnO by SIMS. Diffusion and Defect Data, Solid State Data. Part A, Defect and Diffusion Forum. , v.289/92, p.523 - 530, 2009.