

DIFUSÃO DO OXIGÊNIO EM UM VARISTOR À BASE DE ZnO

A. C. S. Sabioni^{1*}, A. M. J. M. Daniel¹, R. Metz², A. M. Huntz³, F. Jomard⁴

¹ *Laboratório de Difusão em Materiais / Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, 35400-000, Ouro Preto, MG, Brasil.*

² *Laboratoire Hydrazines et Procédés UCBL-CNRS-ISOCHEM (groupe SNPE) UMR5179, Université de Lyon, UCB Lyon1, , 69622 VILLEURBANNE Cedex*

³ *Laboratoire d'Etude des Matériaux Hors-Équilibre, ICMMO, LEMHE, CNRS UMR 8182, Université Paris XI, 91405, Orsay, France.*

⁴ *Groupe d'Etude de la Matière Condensée (GEMaC), CNRS UMR 8635, 92195 Meudon, France*

* sabioni@iceb.ufop.br

RESUMO

Coeficientes de difusão do oxigênio foram determinados em um varistor por meio do método da troca isotópica sólido-gás utilizando o isótopo ^{18}O como traçador do oxigênio. Os ensaios de difusão foram realizados entre 892 e 1092° C, em uma atmosfera de $\text{Ar} + ^{18}\text{O}_2$ sob uma pressão parcial de oxigênio de $2 \times 10^4 \text{ Pa}$. Os perfis de difusão do oxigênio ^{18}O foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (SIMS). Os resultados mostram um aumento da difusão do oxigênio no varistor em relação à difusão do oxigênio no ZnO puro, tanto em volume como nos contornos de grãos. O aumento da difusão do oxigênio em volume no varistor pode ser explicado considerando para a difusão do oxigênio um mecanismo intersticial. Entretanto, o aumento da difusão nos contornos de grãos do varistor depende de vários parâmetros químicos e microestruturais e não permite uma explicação simples.

Palavras-chave: difusão do oxigênio, varistor, ZnO dopado com Bi_2O_3 , difusão em volume, difusão em contorno de grão.

INTRODUÇÃO

Dados de autodifusão e da química de defeitos do ZnO têm sido utilizados para interpretar o comportamento não-ôhmico e a degradação em serviço de varistores à base de ZnO-Bi₂O₃^(1,2). Considerando que os varistores são sistemas multicomponentes e apresentam uma microestrutura polifásica é desejável que a interpretação daquelas propriedades seja feita com dados sobre difusão e defeitos obtidos no próprio varistor a fim de considerar o efeito das impurezas sobre as propriedades do ZnO.

Este trabalho trata do estudo experimental da difusão do oxigênio em um varistor à base de ZnO-Bi₂O₃ contendo como aditivos os óxidos NiO, Sb₂O₃, MnO₂, Co₃O₄ e Cr₂O₃. O objetivo do estudo é verificar o efeito dos aditivos sobre a difusividade do oxigênio no varistor em relação à difusão do oxigênio no ZnO puro. As experiências de difusão foram realizadas utilizando o isótopo ¹⁸O como traçador do oxigênio e os perfis de difusão foram estabelecidos por espectrometria de massa de íons secundários. Os resultados obtidos para os coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos são discutidos e comparados a dados disponíveis para a difusão do oxigênio no ZnO puro, nas mesmas condições experimentais.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Material

O varistor comercial utilizado neste trabalho apresenta a seguinte composição (% em peso): ZnO (87,3), Bi₂O₃ (6,0), Sb₂O₃ (3,6), MnO₂ (0,71), NiO (0,88), Co₃O₄ (0,56) e Cr₂O₃ (0,93). A Fig. 1 mostra a superfície polida e não atacada do varistor, cujo processo de fabricação é mostrado na referência ⁽³⁾. O tamanho médio dos grãos, medido pelo método de Mendelson ⁽⁴⁾, é $8,8 \pm 0,2 \mu\text{m}$. Além dos grãos de ZnO, várias fases intergranulares podem ser observadas, como macroporos, gerados durante o polimento da amostra, espinélio de fórmula geral Zn₇Sb₂O₁₂, e fases ricas em Bi com teores variáveis dos outros elementos.

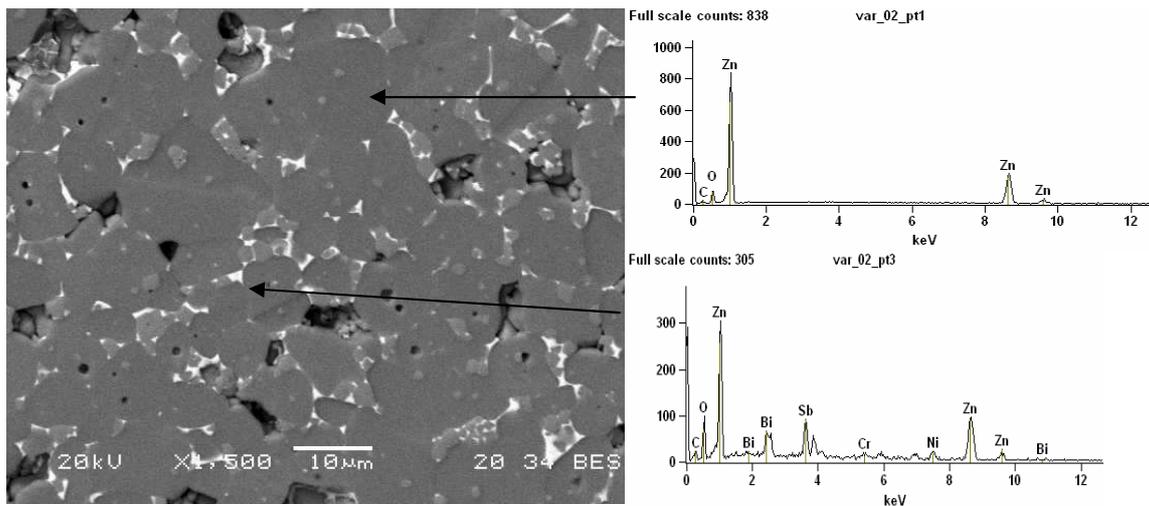


Figura 1. Microestrutura do varistor analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análises EDS de um grão (ZnO) e de uma fase intergranular.

Experiências de Difusão

As amostras, com as dimensões 4mm x 4mm x 2mm, foram polidas com pastas de diamante de 6, 3, 1 e 0,25 μm . A seguir, as amostras polidas foram submetidas a um pré-tratamento térmico para equilibrá-las termodinamicamente com a temperatura e a atmosfera dos ensaios de difusão. As experiências de difusão do oxigênio foram realizadas pelo método da troca isotópica utilizando-se o isótopo ^{18}O como traçador do oxigênio. A atmosfera dos tratamentos térmicos de difusão foi constituída de uma mistura de argônio/ $^{18}\text{O}_2$ com pressão parcial de oxigênio de $2 \times 10^4 \text{ Pa}$. Os ensaios foram realizados entre 892 e 1092 $^\circ\text{C}$. Após os tratamentos térmicos, os perfis de difusão foram determinados por espectrometria de massa de íons secundários (secondary ion mass spectrometry-SIMS) mediante o uso de um equipamento CAMECA. As análises SIMS dos isótopos do oxigênio foram estabelecidas utilizando-se um feixe primário de íons Cs^+ com energia de 10 keV. A área varrida pelo feixe primário foi de 200 μm x 200 μm e os sinais iônicos foram coletados de uma zona com diâmetro de 62 μm . Os perfis de difusão do oxigênio foram estabelecidos em função dos sinais dos íons secundários negativos $^{16}\text{O}^-$ e $^{18}\text{O}^-$ por meio da relação:

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

onde $C(t)$ é a concentração do ^{18}O em função do tempo de *sputtering*. A profundidade das crateras foi determinada por meio de um perfilômetro Tencor. A taxa de *sputtering* foi determinada em função da profundidade da cratera e do tempo de *sputtering* e foi utilizada para converter o tempo de *sputtering* da Eq. (A) em profundidade.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Determinação dos coeficientes de difusão em volume e em contornos de grãos

A Figura 2 mostra um perfil de difusão do oxigênio no varistor, após difusão por 8h30min, à 992° C. O perfil mostra duas regiões distintas. A primeira parte do perfil, próxima à superfície, com alto gradiente de concentração, corresponde à difusão em volume (na rede), enquanto que a segunda parte com baixo gradiente de concentração, isto é, a cauda da curva, é característica da difusão em contornos de grãos no regime B ⁽⁵⁾. Da primeira parte do perfil, coeficientes de difusão em volume foram determinados utilizando-se a solução da segunda lei de Fick para difusão em meio semi-infinito com concentração superficial constante através da relação ⁽⁶⁾:

$$\frac{C(x) - C_s}{C_o - C_s} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (\text{B})$$

onde C_s is concentração cosntane do traçador na superfície da amostra, $C(x)$ é a concentração do traçador à uma profundidade x , C_o é a abundância natural de ^{18}O no oxigênio (0.2% de ^{18}O), D é o coeficiente de difusão em volume, t é o tempo de difusão, e erf é a função erro.

O coeficiente de difusão em volume foi determinado pelo ajuste da Eq. (B) à primeira parte dos perfis de difusão por regressão não-linear.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a difusão intergranular ocorreu no regime B, para a qual é satisfeita a seguinte condição de Harrison ⁽⁵⁾:

$\delta < (Dt)^{1/2} < \Phi/2$, onde δ é a largura do contorno de grão, D é o coeficiente de difusão em volume, t é o tempo de difusão e Φ é o tamanho médio dos grãos. Para o regime B, é possível determinar o produto $D'\delta$, onde D' é o coeficiente de difusão em contornos de grãos, por meio da relação de Le Claire dada por ⁽⁷⁾:

$$D'\delta = 0.661 \left(\frac{4D}{t} \right)^{1/2} \left(- \frac{d \ln C(x)}{dx^{6/5}} \right)^{-5/3} \quad (C)$$

O gradiente $\ln C/dx^{6/5}$ da equação de Le Claire foi calculado da segunda parte dos perfis de difusão como mostrado na Fig. 3.

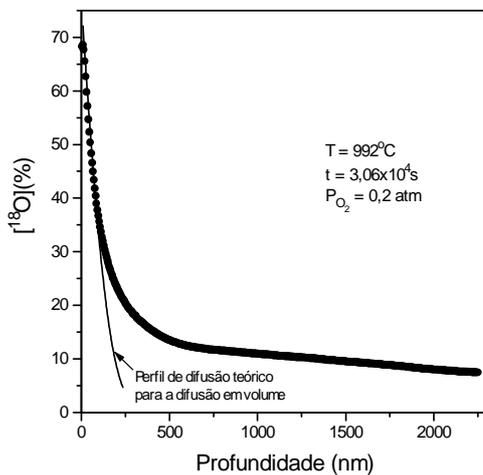


Figura 2. Perfil de difusão do ^{18}O no varistor de ZnO após difusão à 992°C .

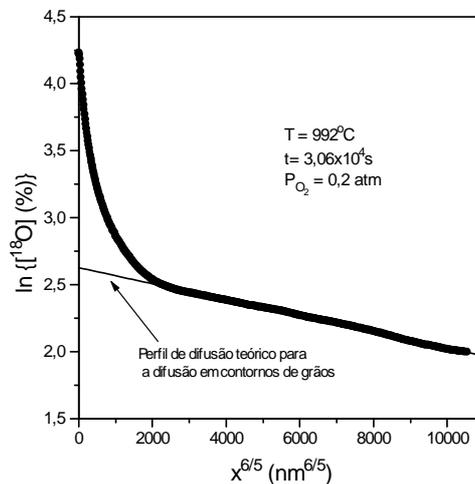


Figura 3. Gráfico de $\ln \{[^{18}\text{O}]\%$ versus $x^{6/5}$ para difusão do oxigênio no varistor à base ZnO após difusão à 992°C .

Os coeficientes de difusão em volume (D) e o produto $D'\delta$, determinados entre 892 e 1092°C , estão representados na Fig. 4 e podem ser descritos pelas seguintes relações de Arrhenius: D (cm^2/s) = $2,1 \exp [-(356 \pm 15) \text{kJmol}^{-1}/RT]$ e $D'\delta$ (cm^3/s) = $8,4 \times 10^{-3} \exp [-(340 \pm 77) \text{kJmol}^{-1}/RT]$, respectivamente.

A fim de avaliar o valor de D' em óxidos não dopados é usual considerar para δ o valor de 1nm [8]. Entretanto, este não é o caso no presente trabalho, visto que há segregação de impurezas e formação de novas fases nos contornos de grãos do varistor como mostrado na Fig. 1 e, conseqüentemente, neste caso não é claro o

valor a ser atribuído à largura do contorno de grão. Portanto, para comparações da difusão do oxigênio no varistor com outros estudos de difusão do oxigênio consideraremos o produto $D' \delta$ e não D' .

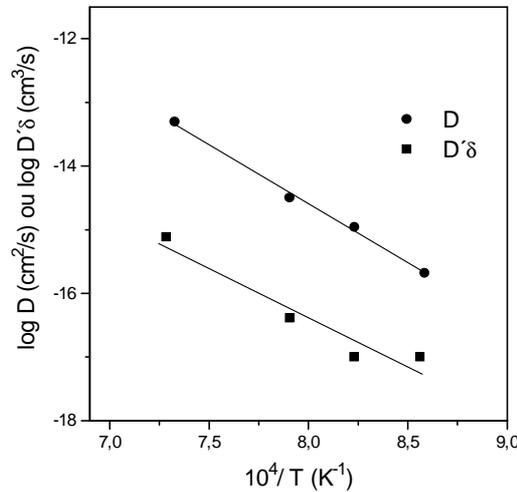
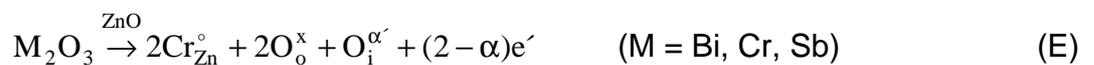
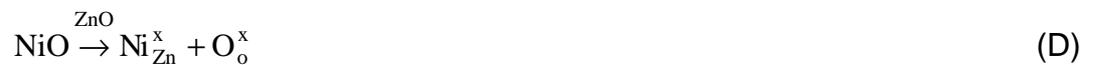


Figura 4. Resultados obtidos para a difusividade em volume e para o produto $D' \delta$

Efeitos dos aditivos sobre a difusão do oxigênio no varistor à base de ZnO

De acordo com estudos recentes^(9,10), o mecanismo provável da difusão do oxigênio no ZnO, em atmosfera oxidante, deveria ser por meio de oxigênio intersticial com carga efetiva nula ou -1. No varistor de ZnO os aditivos utilizados são os óxidos: NiO, Bi₂O₃, Cr₂O₃, Sb₂O₃ e MnO₂. As incorporações desses óxidos ao ZnO podem ser descritas por meio da notação de Kröger e Vink como segue:



onde α é o grau de ionização do oxigênio intersticial ($\alpha = 0, 1$ ou 2).

Considerando para o oxigênio um mecanismo de difusão intersticial conforme mostrado em trabalhos recentes^(9,10), maior a concentração de oxigênio intersticial, maior é o coeficiente de difusão do oxigênio. De acordo com as equações (E) e (F), a incorporação de óxidos de metais com valências superiores à do zinco deveria

aumentar a concentração do oxigênio intersticial. Portanto é esperado que a incorporação desses óxidos, por meio das equações (E) e (F), aumente a difusão do oxigênio por meio de um mecanismo intersticial.

Os únicos dados disponíveis na literatura para a difusão do oxigênio no ZnO não dopado, nas mesmas condições experimentais do presente trabalho, são dados na referência⁽²⁾. Na Fig. 5 são comparados os coeficientes de difusão do oxigênio no varistor com os coeficientes de difusão medidos no ZnO puro⁽²⁾, nas mesmas condições experimentais. Pode ser observado, claramente, que o coeficiente de difusão do oxigênio em volume no varistor é maior do que no ZnO puro, o que está de acordo com um mecanismo de difusão intersticial conforme as equações (E) e (F). A Fig. 5 compara também a difusividade intergranular do oxigênio no varistor com a difusividade intergranular do oxigênio no ZnO puro. Conforme pode ser visto, a difusão intergranular do oxigênio no varistor é também maior do que no ZnO puro. As equações (E) e (F) podem explicar parcialmente o aumento da difusão nos contornos de grãos do varistor. Entretanto, a interpretação da difusão intergranular no varistor não é simples, como a da difusão em volume, porque a química do contorno de grão do varistor é complexa devido à segregação de impurezas e a formação de novas fases. Além disso, nos contornos de grãos do varistor há poros e trincas que podem favorecer a difusão intergranular.

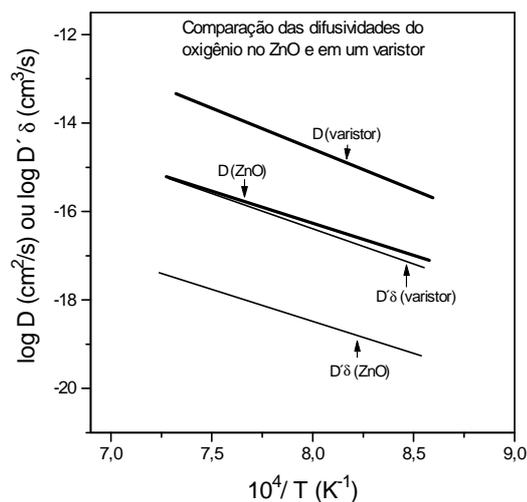


Figura 5 – Comparação das difusividades do oxigênio medidas no ZnO puro [2] e no varistor à base de ZnO .

CONCLUSÕES

Coeficientes de difusão do oxigênio foram medidos em um varistor à base de ZnO e comparados com os coeficientes de difusão do oxigênio determinados em ZnO puro nas mesmas condições experimentais. Os resultados mostram um aumento da difusão no varistor em relação à difusão do oxigênio no ZnO puro, tanto em volume quanto nos contornos de grãos. O aumento da difusão em volume no varistor pode ser explicado considerando um mecanismo de difusão intersticial para a difusão do oxigênio. Entretanto, o aumento da difusão do oxigênio em contornos de grãos do varistor depende de vários parâmetros químicos e microestruturais e não permite uma explicação simples.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos à FAPEMIG, ao CNPq e ao CNRS (França) pelo apoio financeiro.

REFERÊNCIAS

1. Gupta, T K. Application of Zinc Oxide Varistors. J. Am. Ceram. Soc., 1990, 73 [7]: 1817-1840
2. Tuller H L. ZnO Grain Boundaries: Electrical Activity and Diffusion. Journal of Electroceramics. 1999; 4 (S1):33-40.
3. Puyane 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.
4. Mendelson M I. Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 1969, 52 [8]: 443-46.
5. Harrison L G. Influence of dislocations on diffusion kinetics in solids with particular reference to the alkali halides. Transactions of Faraday Society. 1961; 57: 1191-1199
6. Philibert, J. Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids. Les

- Editions de Physique. Les Ulis, France.1991.
7. Le Claire A D. The analysis of grain boundary diffusion measurements. *British Journal of Applied Physics* 1963; 14: 351-366.
 8. Atkinson A and Taylor R I. The diffusion of Ni-63 along grain boundaries in nickel oxide. *Philosophical Magazine A*. 1981; 43: 999-1015
 9. Sabioni A C S. About the oxygen diffusion in ZnO. *Solid State Ionics*. 2004; 170: 145-148.
 10. 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).

OXYGEN DIFFUSION IN A ZnO-BASED VARISTOR

ABSTRACT

Oxygen diffusion coefficients were determined in a ZnO-based varistor by means of the gas-solid exchange method using the isotope ^{18}O as the oxygen tracer. The diffusion annealings were performed from 892 to 1092°C, in an Ar + $^{18}\text{O}_2$ atmosphere under an oxygen partial pressure of $2 \times 10^4 \text{ Pa}$. The ^{18}O diffusion profiles were determined by secondary ion mass spectrometry (SIMS). The results show an increase of the oxygen diffusion in the varistor, when compared to the oxygen diffusion in undoped ZnO, both in bulk and in grain boundaries. The increase of the oxygen bulk diffusion in the varistor may be explained by an interstitial mechanism for the oxygen diffusion. However, the increase of the oxygen diffusion in the grain boundaries of the varistor depend on several chemical and microstructural parameters and does not allow a simple explanation.

Keywords: Oxygen diffusion, varistor, Bi_2O_3 -doped ZnO, bulk diffusion, grain boundary diffusion