

Eliana Navarro dos Santos Muccillo

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Cidade Universitária, C.P. 11049, S.Paulo, S.P.

RESUMO

Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas entre 100 K e 350 K foram feitas em amostras cerâmicas de  $ZrO_2:MgO$  para discriminar os diferentes tipos de polarização (polarização orientacional, interfacial e de carga espacial intrínseca e extrínseca), com o objetivo de usar essa técnica para o estudo de formação de solução sólida em zircônia parcialmente estabilizada. As amostras foram preparadas por processamento cerâmico convencional. Foram empregados diferentes materiais como eletrodos, tais como grafite coloidal, ouro e prata, além de eletrodos isolantes (p. ex. mylar). Os espectros de correntes obtidos são fortemente dependentes do material que compõe os eletrodos, evidenciando a ocorrência de fenômenos de carga espacial nessas cerâmicas.

THERMALLY STIMULATED CURRENTS IN  $ZrO_2 : MgO$

ABSTRACT

Thermally Stimulated Depolarization Current measurements between 100 K and 350 K have been performed in  $ZrO_2:MgO$  ceramic samples to discriminate the several kinds of polarization (orientational and interfacial polarization, and extrinsic and intrinsic space charge effects) to allow for the use of the technique in the study of solid solution formation in partially stabilized zirconia. The samples were prepared by conventional ceramic processing methods. Different electrode materials have been used: colloidal graphite, silver, gold, and also insulating electrodes (e.g. mylar foils). The current spectra obtained are strongly dependent upon the electrode material showing the presence of spacial charge phenomenon in these ceramics.

## 1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia tem despertado bastante interesse para aplicações em células de combustível a altas temperaturas e sensores de oxigênio<sup>(1,2)</sup>. Para essas e outras aplicações da zircônia é importante a presença de aditivos para produzir a estabilização parcial ou total da fase cúbica e, com isto, evitar as dificuldades provenientes da transformação de fase tetragonal → monoclinica, que ocorre na zircônia pura, entre 1000°C e 1200°C.

A fase cúbica é geralmente considerada como tendo a estrutura fluorita com íons de  $Zr^{4+}$  e  $M^{2+}$  ou  $M^{3+}$  ( $M^{2+}$  e  $M^{3+}$  = cátion dopante) distribuídos aleatoriamente nas posições catiônicas, e com um número suficiente de vacâncias de oxigênio, também distribuídas aleatoriamente, para fins de compensação de carga.

No caso de cátions dopantes divalentes, p.ex.  $Mg^{2+}$ , para cada íon  $Mg^{2+}$  introduzido é criada uma vacância de oxigênio ( $Mg'_{Zr}$  e  $V_O^{..}$ , respectivamente, na notação de Kröger e Vinck). Já é sabido que em temperaturas não muito elevadas a interação coulombiana produz a associação desses defeitos, formando pares neutros do tipo:  $(Mg_{Zr} V_O)^X$ . Na figura 1 tem-se o diagrama que representa metade da célula unitária da estrutura fluorita, contendo um desses pares.

A presença desses pares controla a dependência da condutividade com a temperatura, pela introdução da entalpia de associação do par, nesta dependência<sup>(3)</sup>.

Esses pares atuam como dipolos elástico e elétrico e, sob certas condições, dão origem a relaxações anelástica e dielétrica, respectivamente. Portanto, medidas de atrito interno e de relaxação dielétrica podem ser empregadas no estudo desses defeitos, p.ex., estudar o que ocorre com a variação de sua concentração com a composição ou com diferentes tratamentos térmicos<sup>(4-6)</sup>, além de fornecer uma prova concreta da formação de solução sólida nessas cerâmicas<sup>(7)</sup>.

Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CTE) consistem basicamente em se medir, durante o aquecimento da amostra, a corrente de deslocamento resultante da liberação da polarização induzida previamente por um campo elétrico.

Analogamente ao que ocorre em dielétricos, diferentes tipos de polarização podem ocorrer em materiais cerâmicos: polarização de orientação (devida ao par neutro), polarização interfacial ou de Maxwell-Wagner-Sillars (devida a presença de fases com diferentes constantes dielétricas), e polarização de car

ga espacial de origem intrínseca ou extrínseca (devida a migração de portadores de carga intrínsecos ou extrínsecos).

Este estudo tem por objetivo discriminar os diferentes tipos de polarização a fim de usar a técnica de CDTE para o estudo da formação de solução sólida em zircônia parcialmente estabilizada.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

As amostras, com  $\varnothing = 10$  mm e espessura = 1,5 mm, de  $ZrO_2 : x MgO$  (com  $0,1 \leq x \leq 3\%$  mol e  $x = 21\%$  mol de  $MgO$ ), foram preparadas por mistura manual de pós de  $ZrO_2$  e de  $MgO$ , compactação uniaxial a 196 MPa, seguida de pré-sinterização e sinterização ao ar a  $1450^\circ C$  por 4 horas. Na tabela I tem-se os resultados de análises de impurezas pelo método espectrográfico semiquantitativo, dos materiais de partida, e de superfície específica determinada pelo método de B.E.T.

Diversos materiais foram empregados como eletrodos: grafite coloidal, folhas de ouro (espessura = 0,068 mm), monocristal de KBr nominalmente puro (Harshall Chem. Co., espessura = 1 mm) e folhas finas de mylar (espessura = 0,014 mm). Os espectros CDTE obtidos usando-se grafite coloidal não são reprodutíveis enquanto que aqueles obtidos usando-se folha de ouro apresentam de formações nas curvas de correntes de despolarização.

As medidas de CDTE foram feitas na faixa de temperaturas compreendidas entre 100 K e 350 K, sob vácuo dinâmico de  $10^{-2}$  Torr. A velocidade de aquecimento empregada é de  $4^\circ / \text{min}$ . Na figura 2 tem-se o diagrama de blocos do sistema de medidas.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na figura 3 tem-se o espectro CDTE obtido para uma amostra com concentração nominal de 21% mol de  $MgO$ , para três diferentes temperaturas de polarização ( $T_p$ , indicadas pelas setas na figura), empregando-se como eletrodos folhas de ouro. Observa-se que o espectro é dominado por uma relaxação bastante alargada ( $\omega_{1/2} = \text{largura na meia altura} \approx 40$  K) sendo que sua temperatura de máximo aumenta com  $T_p$ . Este comportamento é característico de relaxações devidas a efeitos de carga espacial<sup>(8)</sup>.

Com o objetivo de detetar o defeito  $Mg_{Zr}^{''} - V_O^{..}$ , evitando os efeitos indesejáveis que ocorrem em soluções sólidas concentradas<sup>(9)</sup>, foram obtidos espectros de relaxação dielétrica em amostras com concentrações relativamente

baixas ( $0,1 \leq x \leq 3\%$  mol de MgO). Nesta faixa de concentrações as amostras, após a sinterização, devem conter apenas a fase monoclinica. Na figura 4 tem-se o espectro característico obtido para uma cerâmica contendo 0,1% mol de MgO. Como pode ser visto o espectro CDTE é caracterizado por uma relaxação com máximo em torno de 240 K e com  $\omega_{1/2} = 6$  K. Este comportamento é característico de efeitos de carga espacial de origem extrínseca, ou seja, deve-se a injeção de portadores de carga pelos eletrodos. Este mecanismo é confirmado por meio do espectro CDTE obtido com o monocristal de KBr, onde o pico de despolarização aparece em sentido contrário ao detectado com eletrodos de mylar.

Os resultados obtidos mostram a importância da escolha adequada do material para eletrodos de amostras cerâmicas, no estudo de suas propriedades elétricas, além de permitir a identificação dos tipos de polarização que podem ocorrer nesses materiais.

Estudos complementares, com cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada, encontram-se em andamento com a finalidade de se identificar a relaxação devida ao par  $(Mg_{Zr} - V_O)^X$ , permitindo o uso da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas nos estudos de formação de solução sólida em cerâmicas à base de zircônia.

#### 4. CONCLUSÕES

- 1) Eletrodos de grafite e folhas de ouro não são adequados para medidas de CDTE em cerâmicas de zircônia, sendo mais adequado o uso de eletrodos isolantes.
- 2) Em zircônia estabilizada com magnésia o fenômeno predominante é devido a efeitos de carga espacial.
- 3) Para baixas concentrações de MgO o mecanismo mais importante é o de injeção de cargas pelos eletrodos.

AGRADECIMENTOS: aos Drs. L.F.C.P. Lima e R.Muccillo pelas proveitosas discussões.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Dell, R.M. e Hooper, A. in - "Solid Electrolytes", cap. 18, eds. Hagemuller, P. e van Gool, W., Academic Press, N.Y., 1978.
- (2) Rohr, F.J. in - "Solid Electrolytes", cap. 25, eds. Hagemuller, P. e van Gool, W., Academic Press, N.Y., 1978.
- (3) Wang, Da Yu, Park, D.S., Griffith, J. e Nowick, A.S. - Oxygen-ion Conductivity and Defect Interactions in Yttria-Doped Ceria - Sol. St. Ionics 2, 95(1981).
- (4) Watchman Jr., J.B. e Corwin, W.C. - Internal Friction in  $ZrO_2$  Containing CaO - J. Res. Natl. Bur. Standards 69A, (5), 457 (1965).
- (5) Mazot, P., Halbwachs, M, e Woizard, J. - Mobilité Lacunaire Dans une Céramique  $ZrO_2$  - 17,5% CaO - J. Phys. 44, C9, 433 (1983).
- (6) Matsushita, K., Okamoto, T. e Shimada, M. - Internal Friction in Partially Stabilized Zirconia - J. Phys. 46, C10, 549 (1985).
- (7) Muccillo, R. - Pesquisa e Desenvolvimento de Eletrólitos Sólidos à base de Zircônia e Tória para a Fabricação de Sensores de Oxigênio - Cerâmica 31, (181), 1 (1985).
- (8) Vanderschueren, J. e Gasiot, J. in - "Thermally Stimulated Relaxation in Solids", cap. 4, ed. Bräunlich, P., Springer-Verlag, N.Y., 1979.
- (9) Wang, Da Yu e Nowick, A.S. - Dielectric Relaxation in Yttria - Doped Ceria Solid Solutions - J. Phys. Chem. Sol. 44, (7), 639 (1983).

TABELA I - Teores de impurezas ( em ppm) determinados por análise espectrográ-  
fica semiquantitativa e valores de superfície específica (em m<sup>2</sup>/g)  
determinados por B.E.T. nos materiais de partida.

	ZrO <sub>2</sub> *	MgO**
Si	> 400	20
P	80	-
Fe	≥ 400	150
Mg	100	-
Pb	10	< 4
Cr	12	< 20
Al	180	< 20
Cu	40	200
Na	120	-
Zn	40	60
Ca	-	< 100
Superfície Específica	2,6	18,5

\* ZrO<sub>2</sub> da E. Merck

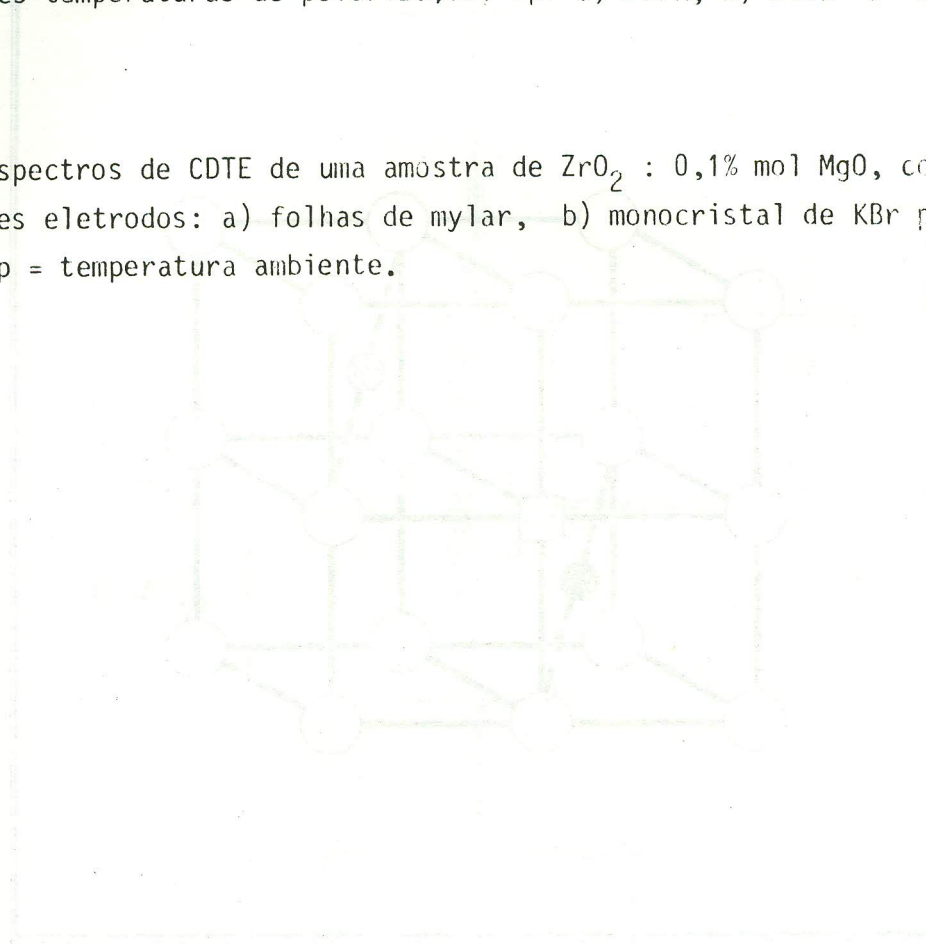
\*\* MgO da Carlo Erba

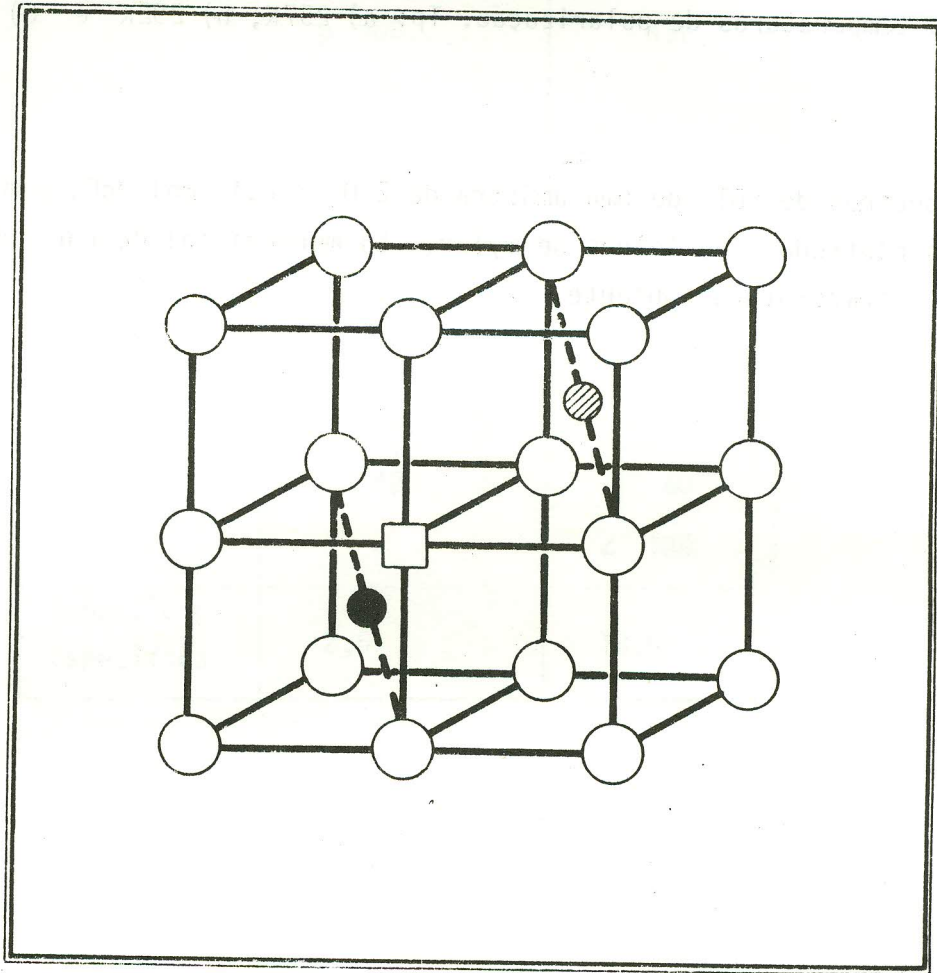
FIG. 1 : Diagrama que representa metade da célula unitária da estrutura fluorita. ○ íon  $O^{2-}$ , □, vacância de  $O^{2-}$ , ● íon  $Zr^{4+}$ , ⊗ impureza catiônica divalente.

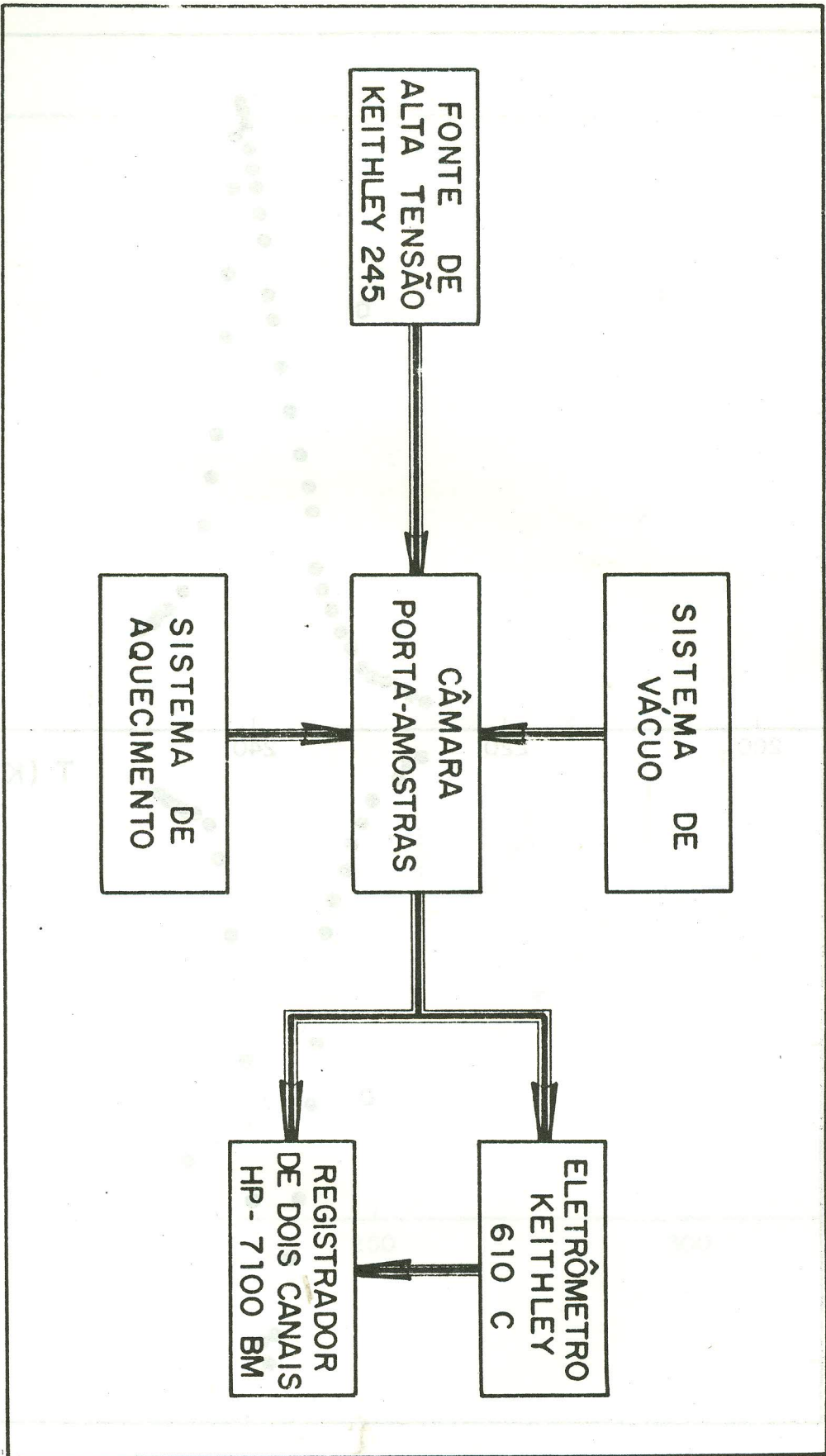
FIG. 2 : Diagrama de Blocos do Sistema de Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas.

FIG. 3 : Espectros de CDTE de uma amostra de  $ZrO_2$  : 21% mol MgO, para diferentes temperaturas de polarização.  $T_p$ : a) 257K, b) 292K e c) 295K.

FIG. 4 : Espectros de CDTE de uma amostra de  $ZrO_2$  : 0,1% mol MgO, com diferentes eletrodos: a) folhas de mylar, b) monocristal de KBr puro.  
 $T_p$  = temperatura ambiente.









$I (10^{-13} \text{ A})$

