



CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS EM ThO_2

Letícia Lucente Campos

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 110
IEA - DT - 110**

ABRIL/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach – Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto de Costa
Ivano Humbert Marchesi
Ademar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Baretto
Filvio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Piaroni

CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS EM ThO₂

Letícia Lucente Campos

Disertação para obtenção do Título de "Mestre em Ciências" – Área de Concentração Tecnologia Nuclear. Orientador Dr. Reginaldo Mucillo. Apresentada e Defendida em 30 de março de 1978, no Instituto de Energia Atômica

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B23

Thorium oxides
Electric properties
Microstructure
Depolarization

Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
1.1 – Óxido de Tório	1
A – Descrição Físico-Química	1
B – Propriedades Elétricas	2
C – Defeitos em Óxidos	5
D – Utilização	7
1.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada – CDTE	8
A – Descrição do Método	9
B – Teoria de Duas Cargas	9
C – Determinação da Função $i(T, E, b)$	10
1.3 – Objetivos	14
.	
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	14
11.1 – Amostras	14
A – Origem	14
B – Preparação	14
C – Tratamentos Térmicos	15
11.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada	16
A – Câmara Porta-Amostras	16
B – Etapas Experimentais	16
11.3 – Determinação do Tamanho Médio de Cristalitos	20
CAPÍTULO III	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
111.1 – Caracterização do ThO_2 como Termoeletrito	20
111.2 – Caracterização da Polarização Induzida no ThO_2	34
111.3 – Dependência da Polarização Induzida com o Caráter Microestrutural do ThO_2	35
CAPÍTULO IV	
CONCLUSÕES	47
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	50

CORRENTES DE DESPOLARIZAÇÃO TERMICAMENTE ESTIMULADAS EM ThO₂

Letícia Lucente Campos

RESUMO

Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) resultantes da destruição do estado de termoeletreto de amostras policristalinas de ThO₂ foram detectadas entre 100 K e 350 K.

Neste estudo foram utilizadas amostras de ThO₂ de duas procedências: cerâmica comercial de alto grau de pureza, e pastilhas preparadas com material de partida nuclearmente puro.

A preparação de amostras levou em conta as possíveis modificações na micro-estrutura causadas pelas variações de temperatura, de tempo e de atmosfera durante os tratamentos térmicos pós-compactação.

As experiências de CDTE foram efetuadas para diferentes condições de polarização, despolarização, e de atmosfera na câmara porta-amostra.

Os principais resultados mostram que:

- i) a polarização induzida em ThO₂ é de volume, e provavelmente devida à migração de portadores de carga dentro dos cristalitos da amostra;
- ii) esses portadores de carga estão diretamente relacionados com a presença de defeitos pontiformes (O²⁻ e correlatos) na amostra;
- iii) a polarização induzida é inversamente proporcional ao volume médio do cristalito, permitindo propor a técnica de CDTE tanto no estudo de sinterização de materiais isolantes, como na determinação relativa de tamanho médio de grão em "pellets" de combustíveis nucleares.

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Óxido de Tório

A – Descrição Físico-Química

O isótopo predominante no minério natural de Tório é o ²³²₉₀Th, um emissor α com sua meia vida de 1,4 x 10¹⁰ anos. O átomo de Th perde seus elétrons (6d)²(7s)², permanecendo no estado Th⁴⁺; esse íon tetravalente tem número de coordenação 8. O ThO₂ cristaliza no sistema cúbico, mostrado na Figura 1.1, na forma de cubo-octaédros, não possuindo aparentemente outras formas cristalinas; tem uma rede cristalina do tipo da fluorite (cfc). A constante da rede é 3,84 Å à 26°C e as distâncias interatômicas são 3,858 Å entre dois átomos de Th, 2,799 Å entre dois átomos de O e 2,424 Å entre um átomo de Th e um de O⁽²⁷⁾.

Aprovada para publicação em Junho/1978.

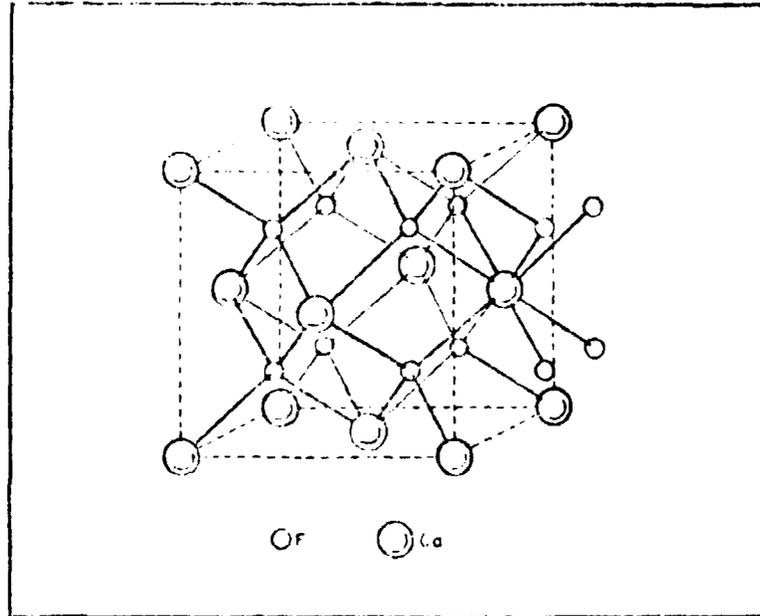


Figura 1.1 – Estrutura da Fluorita

O peso específico teórico é 10,05; os valores experimentais encontrados aproximam-se de 10, sendo que o ThO_2 pode ser considerado o mais pesado dos óxidos conhecidos; é também o mais refratário dos óxidos; o ponto de fusão do ThO_2 puro é 3300°C ; seu ponto de ebulição é também muito alto, sendo considerado um valor provável 4250°C . A elevadas temperaturas, a estabilidade do ThO_2 é bastante grande, tornando-se levemente substequiométrico ($\text{ThO}_{2,8}$), mesmo próximo do ponto de fusão.

Sua condutividade térmica em $\text{cal/cm}\cdot\text{seg}\cdot^\circ\text{C}$ é 0,025 a 100°C , 0,008 a 1000°C e 0,0076 a 1200°C (7).

O alto ponto de fusão e o fato de ser quimicamente inerte tornam o ThO_2 um material interessante para o uso em altas temperaturas. Os requisitos para qualquer cerâmica ser utilizada em altas temperaturas dependem grandemente da sua resposta mecânica à pressão induzida pela carga aplicada e a gradientes de temperatura. Conhecendo somente o ponto de fusão do ThO_2 podemos prever que ele é um material altamente resistente, o qual pode comportar-se elasticamente para relativamente altas temperaturas.

B – Propriedades Elétricas

O ThO_2 puro é caracterizado como um semi-condutor tipo-n, cuja condutividade é fortemente afetada pela temperatura, atmosfera e certas mudanças na composição, sendo que as vacâncias de íons de oxigênio contribuem na condutividade.

Em geral o ThO_2 é um condutor eletrônico cujo grau de condutividade depende da temperatura e da pressão parcial de oxigênio; mudanças nesses parâmetros causam pequenos desvios na estequiometria, a qual estabelece a concentração de portadores de carga eletrônica, sendo o equilíbrio de

densidade de portadores de carga eletrônica o principal determinante do grau de condutividade; a mobilidade desses portadores é levemente afetada por mudanças em T e em p_{O_2} . Devido a dependência com p_{O_2} , os pequenos desvios na estequiometria dependem da transferência de carga iônica que para o ThO_2 tem lugar pela difusão de íons de oxigênio⁽¹⁾.

A condutividade total σ de uma substância pode ser expressa como

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i = \sum_i \sigma_i$$

onde

n_i é o número de portadores de espécie i por unidade de volume;

q_i é a carga da espécie;

μ_i é a mobilidade;

σ_i é a condutividade parcial da espécie.

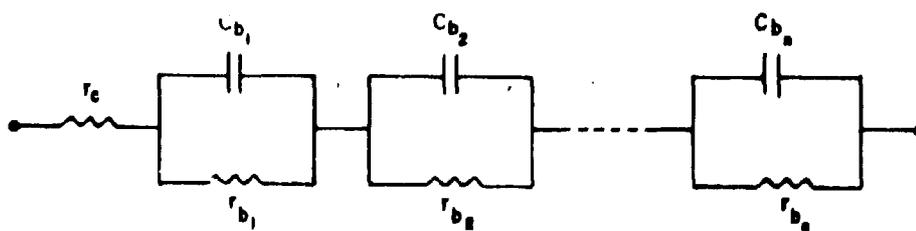
Nos dielétricos a condutividade elétrica total é dada pela soma das condutividades iônica e eletrônica

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_{elet}$$

Para entender o comportamento de um material cerâmico, que é policristalino, precisamos estender nossas considerações aos efeitos dos contornos de grão. Desse modo, o equivalente elétrico de um monocristal é um elemento resistivo não sendo considerados os efeitos de imperfeições na rede ou impurezas; leva-se em conta somente a resistência intrínseca do material.



O policristal é representado por um equivalente elétrico que considera isoladamente o efeito dos grãos e contornos de grãos



onde C_b e r_b representam contribuição de grão.

Esse modelo representa o movimento dos portadores de carga, o qual é interrompido nos contornos de grão que agem como eletrodos bloqueantes internos.

Numerosos autores tem contribuído para o entendimento do efeito da temperatura, atmosfera, composição e processamento na intensidade e tipo de condutividade exibida pelo ThO_2 .

Hammou, Deportes e Robert⁽¹⁰⁾ determinaram a condutividade de cerâmicas sinterizadas de ThO_2 como função da temperatura ($1000^\circ\text{C} - 1500^\circ\text{C}$) e pressão parcial de oxigênio ($1 - 10^{-20}$ atm); o ThO_2 (pó) foi preparado por decomposição térmica de precipitado de oxalato de tório. De seus resultados foi constatado que os valores da condutividade não são afetados por diferentes condições de sinterização (atmosfera e temperatura). Seus resultados mostram também tanto o caráter iônico quanto o eletrônico na condução elétrica do ThO_2 .

A condutividade elétrica do ThO_2 foi medida desde a temperatura ambiente até 2500°C , sendo também efetuadas medidas a 800°C em campo gama de alta intensidade.

Bates e Schimmel⁽⁴⁾ publicaram recentemente um artigo revisão de propriedades elétricas do óxido de tório onde são discutidas as dificuldades para medidas a altas temperaturas, e em detalhe as medidas em campo gama. Nesse trabalho são considerados os resultados obtidos para a condutividade elétrica do ThO_2 em função da temperatura, pressão parcial de oxigênio, impurezas e polarização elétrica. Verifica-se que as grandes variações nos valores da condutividade resultam principalmente das variações na pressão parcial de oxigênio, na composição das amostras e nas técnicas experimentais. Para altas temperaturas as medidas experimentais são complicadas pela presença de uma relativamente alta corrente de emissão termoiônica, pela condução de gás, e pela polarização elétrica. O aumento na condutividade induzido pela radiação γ é considerado como proveniente da ionização do gás envolvendo a amostra em vez de condução de estado sólido, isto é, a provocada por defeitos criados pela radiação ionizante. O ThO_2 é um condutor misto iônico - eletrônico dependendo da pressão parcial de oxigênio e da composição do dopante. É um condutor tipo-p para baixas temperaturas e um aparente condutor tipo-n acima de 1400°C .

Hammou e Deportes⁽⁹⁾ determinaram o número de transporte iônico no ThO_2 pelo método da f.e.m entre 1065°C e 1500°C e pressão parcial de oxigênio de 1 a 10^{-20} atm. Esse estudo permitiu determinar as curvas de variação da condutividade iônica e eletrônica do ThO_2 a altas temperaturas, mostrando que o transporte de matéria e carga é devido à presença de vacâncias de íons de oxigênio induzidas pela presença de dois tipos de impurezas: aquelas cujo grau de oxidação é estável e aquelas cujo grau de oxidação varia com o domínio de temperatura e pressão pesquisados. Considerando esses dois tipos de impurezas foi possível interpretar de uma maneira satisfatória os resultados obtidos.

Maiti e Subbarao⁽²⁰⁾ determinaram a condutividade elétrica de cerâmicas sinterizadas de ThO_2 nominalmente puro, dopado com 1% - 15% (mol) de CaO , medida entre 600°C e 1400°C , num intervalo de pressão parcial de oxigênio de 1 a 10^{-25} atm. A condutividade medida decresce inicialmente com o decréscimo da pressão parcial de oxigênio (região de condução mista onde buracos e íons de oxigênio contribuem) até tornar-se independente da pressão parcial de oxigênio; nessa região, é uma função da temperatura e da composição. A variação da condutividade com a temperatura dá origem a três regiões: região de altas temperaturas, onde a condutividade é atribuída a vacâncias dissociadas; região de temperaturas intermediárias onde dominam os complexos impureza-vacância associados; e região de baixas temperaturas, onde os efeitos dos contornos de grão tornam-se significantes. A energia de ativação para a condução elétrica é uma função da composição do material e da pressão parcial de oxigênio.

Ardo, Oishi e Hidaka⁽²⁾ determinaram o coeficiente de auto-difusão de íons de oxigênio em monocristais de ThO_2 , num intervalo de temperatura entre 845°C e 1648°C , pela técnica de troca isotópica gás-sólido, usando O^{18} como traçador. Os coeficientes de auto-difusão (D) obedecendo a equação

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/KT) ,$$

onde

D_0 = fator de frequência expresso nas mesmas unidades de D ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

ΔH = energia de ativação (eV)

K = constante de Boltzmann

T = temperatura absoluta

determinados num intervalo de temperaturas altas ($1100^\circ\text{C} - 1646^\circ\text{C}$), foram encontrados como sendo

$$D = 5,73 \times 10^{-7} \exp(-2,16 / KT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

e interpretados como sendo difusão intrínseca devida a defeitos do tipo Frenkel (vacância de oxigênio intersticial). O coeficiente de auto-difusão determinado no intervalo de baixas temperaturas ($845^\circ\text{C} - 1100^\circ\text{C}$) foi encontrado como sendo

$$D = 1,00 \times 10^{-6} \exp(-0,76 / KT) \text{ cm}^2/\text{s}$$

e interpretado como difusão extrínseca. Utilizando esses dados, conclui-se que os portadores de carga para a condução iônica do ThO_2 são íons de oxigênio.

Tuller⁽²⁶⁾ fez um estudo da região de pressão parcial de oxigênio e temperatura na qual a condutividade do ThO_2 , dopado com impurezas catiônicas aliovalentes, é quase exclusivamente iônica. Um dos resultados mais importantes de sua análise é que a condutividade iônica desse eletrólito aumenta com o aumento da temperatura (sob condições oxidantes), contrariando o que era esperado⁽⁴⁾. Isso pode ser verificado se a energia de ativação para condução iônica foi maior do que a energia de ativação para a condução eletrônica. Também foi verificado que para um dado tipo de dopante, a região de pressão parcial de oxigênio e temperatura em que a condutividade é quase exclusivamente iônica tende a aumentar com o aumento da concentração do dopante.

C – Defeitos em Óxidos

Os dióxidos do tipo MO_2 possuem geralmente estrutura cristalina do tipo fluorita ou rutilo. A estrutura de fluorita é encontrada em vários óxidos que possuem cátions tetravalentes de elementos químicos tais como ZrO_2 , CeO_2 , ThO_2 , UO_2 e PuO_2 .

Um cristal ideal é um cristal que possui a rede espacial perfeitamente ordenada, na qual todas as posições intersticiais são vazias e todas as posições normais da rede são ocupadas por átomos ou íons apropriados, e todos os elétrons de valência desses átomos estão situados na banda de valência, preenchendo-a completamente. O cristal ideal tem então a menor energia interna e teoricamente pode existir somente na temperatura do zero absoluto.

O cristal ideal existente na natureza não pode nunca alcançar esse estado ideal. Mesmo na temperatura do zero absoluto ele contém algumas imperfeições estruturais, as quais podem ter sido formadas durante o crescimento do cristal.

Os defeitos da rede cristalina podem ser classificados em 3 grupos: defeitos pontiformes, defeitos lineares e defeitos planos. Os defeitos pontiformes podem existir em equilíbrio com a rede e

com outra fase envolvendo o cristal (por exemplo, fase gasosa); os defeitos lineares (deslocações) e os defeitos planos (contornos de grão, por exemplo) não podem existir em equilíbrio com a rede e outra fase envolvendo o cristal.

Os defeitos puntiformes na rede cristalina podem ser classificados em defeitos atômicos e defeitos eletrônicos. Os defeitos atômicos são as vacâncias, os intersticiais (átomos ou íons), defeitos de anti-estrutura (formados pela incorporação de átomos do cristal fora de seus lugares para algumas posições da rede), e a incorporação de átomos estranhos à rede cristalina; os defeitos eletrônicos são elétrons quase livres e buracos quase livres. Os defeitos atômicos resultantes da desordem em átomos do cristal ou da presença de átomos estranhos são divididos em defeitos atômicos neutros (a carga efetiva do mesmo com respeito à rede é zero) e defeitos atômicos ionizados (exibem alguma carga efetiva com respeito à rede); estes últimos podem ser criados pela ionização de defeitos atômicos neutros dando origem aos defeitos eletrônicos: elétrons ou buracos quase livres. Os elétrons e buracos quase livres são formados pela transferência de elétrons de valência da banda de valência para a banda de condução. Nos óxidos esse processo é de pequena importância devido ao relativamente largo intervalo de energia da banda proibida nesses compostos. Para o ThO_2 esse intervalo é de 10,45 eV.

Os defeitos de anti-estrutura tem sido desprezados pois a possibilidade de ocorrência desse tipo de defeitos em óxidos é muito pequena por razões geométricas e energéticas.

As deslocações podem ser criadas já no processo de formação do cristal como resultado de falha no crescimento, como também podem ser formadas durante deformações plásticas nos cristais.

Os defeitos em não equilíbrio de grande importância nas propriedades dos óxidos são os contornos de grão. Eles podem ser formados durante a cristalização: quando esse processo começa em dois ou mais pontos, eles formam então dois ou mais cristais crescendo independentemente um do outro; os eixos cristalográficos desses cristais tem diferentes orientações, de tal modo que quando os cristais estão em contato, eles não podem ser ajustados completamente na escala atômica. Podemos considerar então que o crescimento de um material cristalino pode ser composto de um agregado de grãos, cada qual sendo um monocristal separado do grão por um contorno de grão.

Mais recentemente tem-se dado maior atenção à superfície livre do cristal; essa superfície constitui um tipo especial de defeito, sendo que em vários casos exerce uma influência muito grande nas propriedades dos materiais. Mesmo a superfície perfeita de um cristal com um arranjo ideal de átomos constitui um defeito no sentido em que a continuidade dos planos atômicos da rede cristalina é aí quebrada. Os átomos da superfície são quimicamente ativos e a superfície livre pode absorver átomos da atmosfera ambiente ou reagir com eles⁽¹²⁾.

Os óxidos em equilíbrio com seu meio ambiente são geralmente não estequiométricos, exceto sob condições específicas de temperatura e pressão parcial de seus componentes⁽¹⁶⁾.

A não estequiometria em óxidos pode consistir de dois tipos principais: deficiência de oxigênio (ou excesso de metal) em relação à composição estequiométrica; excesso de oxigênio (ou deficiência de metal) em relação à composição estequiométrica. A não estequiometria em um composto é equivalente à presença de defeitos puntiformes, e a extensão da não estequiometria é medida direta da concentração do defeito ou defeitos correspondentes em um composto. Enquanto que para conservar a neutralidade elétrica nos compostos estequiométricos são formados defeitos puntiformes complementares, a neutralidade elétrica dos compostos não estequiométricos é conservada através da formação de defeitos puntiformes e defeitos eletrônicos complementares.

Verifica-se que tanto a formação de vacâncias de oxigênio como de oxigênio intersticial, levam à formação de elétrons quase livres. Em óxidos deficientes de oxigênio a condutividade eletrônica é devida a um transporte de elétrons; esses condutores eletrônicos são denominados condutores tipo-n. Em óxidos com excesso de oxigênio a condutividade eletrônica envolve o transporte de buracos; tal condutividade eletrônica é denominada tipo-p.

É de interesse também fazer-se algumas considerações sobre processos dependentes dos defeitos.

Como já foi mencionado, pode-se descrever um cristal em termos do arranjo de seus átomos constituintes. Esse arranjo é então descrito em termos de uma célula unitária, a qual é um paralelepípedo imaginário contendo átomos do cristal; a repetição dessas células reconstitui o arranjo de todos os átomos no cristal. Chamamos monocristal a cristais os quais não possuem qualquer região com orientação diferente em relação a uma outra região.

Em muitos sólidos, os cristais são relativamente pequenos e dizemos então que o material contém vários cristalitos. Cada um desses cristalitos tem orientação diferente em relação aos seus vizinhos; então, esses cristalitos são chamados grãos, e as regiões entre cristalitos são chamados contornos de grão.

Normalmente, os contornos de grãos em materiais cerâmicos são estabelecidos por crescimento de grão durante processos de compactação a quente ou de sinterização. Seu estudo é feito principalmente por técnicas de microscopia ótica e eletrônica.

D – Utilização

O estudo de materiais isolantes tem despertado interesse por sua grande aplicação em dosimetria das radiações e sua tecnologia de reatores.

Os isolantes de interesse na dosimetria das radiações nucleares caracterizam-se principalmente por suas propriedades de estado sólido. Uma das propriedades muito utilizadas é a luminescência termicamente estimulada (TL), sendo que os materiais mais estudados são CaF_2 natural, $\text{CaSO}_4:\text{Dy}$, LiF:Mg e BeO . Os isolantes de interesse em tecnologia de reatores caracterizam-se por seus altos pontos de fusão. Alguns, como BeO , ZrO_2 , Al_2O_3 , MgO , podem ser utilizados como partes integrantes dos reatores, como isolantes térmicos ou como encamisadores para o elemento combustível; outros, como ThO_2 , UO_2 , PuO_2 , como combustíveis nucleares.

O ThO_2 tem sido usado como um aditivo ao tungstênio ou como uma película sobre materiais refratários para aumentar a emissão termiônica. Devido a sua natureza refratária e baixa condutividade elétrica tem sido usado como isolante elétrico. Todavia, seu alto custo e radioatividade natural tem algumas vezes limitado seu uso em eletrônica. O relativamente súbito desenvolvimento da energia nuclear como fonte de energia competitiva, na década de 60, serviu para aumentar o interesse no ThO_2 como um potencialmente útil material combustível para os reatores regeneradores. Resistência à corrosão pela água em ebulição, alto ponto de fusão e o fato de não sofrer transformações cristalográficas são os fatores que tornaram o ThO_2 de interesse na tecnologia nuclear.

Mais recentemente, devido à sua alta condutividade iônica, tem sido expandido o seu uso como um óxido base para eletrólitos sólidos em células eletroquímicas de oxigênio⁽⁴⁾.

Como os combustíveis de tório não tem sido estudados sistematicamente, muitos trabalhos ainda precisam ser desenvolvidos tanto na tecnologia de fabricação de elementos combustíveis como no entendimento de seu comportamento sob irradiação. Na área de fabricação tem sido dada ênfase tanto na caracterização das propriedades do pó virgem e processado como na das propriedades de "pellets" sinterizados. O objetivo dos trabalhos de caracterização e programas de irradiação é aumentar o nível de conhecimento do ThO_2 como combustível nuclear, do mesmo modo como foi feito para o UO_2 .

A produção de combustível com densidade maior que 95% da densidade teórica é muito difícil. Os fatores que afetam a produção de "pellets" de tório de alta densidade tem sido muito pesquisados.

As propriedades físicas e químicas do ThO_2 sugerem que ele pode exibir uma melhor performance, sob irradiação, do que o UO_2 . A alta condutividade térmica do ThO_2 resulta em menor

temperatura do combustível e sendo assim, menor liberação dos gases de fissão, para uma mesma potência específica, o alto ponto de fusão fornece uma maior margem para ruptura do combustível em caso de acidente. Uma vez que o ThO_2 não oxida como o UO_2 , os defeitos posteriores de deterioração dos elementos de tório são fortemente reduzidos.

As propriedades específicas dos "pellets" de combustíveis à base de Tório para o reator regenerador refrigerado a água leve são alta densidade e alta integridade.

É importante estabelecer essas propriedades porque isto é fundamental na obtenção das propriedades necessárias para o desenvolvimento do processo de fabricação. Alta densidade implica na obtenção de cerâmicas com 97% da densidade teórica. Alta integridade implica na escolha do tamanho de grão adequado, tamanho, distribuição e orientação dos poros e controle de fraturas internas, de tal modo a se obter um máximo de aproveitamento das propriedades do material combustível, com o mínimo de danos causados por efeitos como alta temperatura, radiação e pressão.

A necessidade de alta densidade foi especificada para dar uma alta condutividade térmica, minimizar as dimensões do elemento combustível e aumentar a regeneração. A necessidade de grandes tamanhos de grão está baseada em resultados dos testes de irradiação. A necessidade de pequenos tamanhos de grão foi especificada para minimizar as deformações e a liberação de gases. Os requisitos para a porosidade foram especificados para manter uma condutividade térmica adequada, resistência mecânica e resistência à liberação dos gases de fissão. O controle de fraturas internas é importante para reduzir a quebra do elemento e a subsequente injeção combustível-encamisador durante os ciclos de potência. Todos esses requisitos para "pellets" de combustíveis são também baseados em testes de irradiação.

Como foi dito, ainda há necessidade de muito trabalho de pesquisa para a obtenção de cerâmicas de ThO_2 de alta densidade e alta integridade como são necessárias para o desenvolvimento de reatores regeneradores; este trabalho é uma contribuição ao estudo das propriedades elétricas.

1.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada – CDTE

É uma técnica utilizada para o estudo de propriedades elétricas em sólidos de alta resistividade. O método consiste basicamente na detecção de relaxação durante o aquecimento de uma amostra a qual foi previamente polarizada eletricamente e levada a uma temperatura menor que a de polarização.

A CDTE de um dielétrico polarizado fornece dados para o conhecimento de suas propriedades dielétricas. Todos os mecanismos que contribuem para a constante dielétrica, que dependem da temperatura, como polarização orientacional de dipolos permanentes ou dipolos induzidos por campo elétrico, polarização de carga espacial e efeitos de eletrodos, podem ser estudados por este método⁽²²⁾.

Algumas das vantagens desse método são:

- a montagem experimental é relativamente simples;
- a polarização é feita em temperaturas mais baixas do que as utilizadas nos métodos de perdas dielétricas. Como os defeitos intrínsecos são predominantemente vacâncias de cátions e ânions cujas concentrações obedecem a relação

$$n_v = n_c = n_i = n_0 e^{-E/2KT}$$

e como são as vacâncias os portadores de carga responsáveis em princípio, pelas características dielétricas de sólidos de alta resistividade, sua relativamente baixa

concentração nessa situação permite a separação dos componentes devidos à polarização dos devidos à condução (eletrolito).

- a posição e forma do espectro de corrente de despolarização termicamente estimulada fornece informações sobre a energia de ativação térmica e tempo de relaxação de defeitos responsáveis pela polarização.
- a amplitude máxima do pico (ou picos) da corrente de despolarização termicamente estimulada fornece eventualmente uma medida do número de defeitos que causam a polarização⁽¹³⁾.
- pode ser aplicado a substâncias ferroelétricas⁽²⁵⁾ devido a presença de um estado de eletreto criado pelos dipolos permanentes do material; na pesquisa de centros de cor com características de dipolo elétrico; na determinação do tipo de condução de um semi-condutor^(3,21).

Esta técnica tem sido empregada durante os últimos anos principalmente para determinar parâmetros de relaxação e estudar fenômenos de precipitação de impurezas em monocristais de haletos alcalinos dopados com impurezas divalentes positivas⁽⁵⁾, e mais recentemente com impurezas divalentes negativas^(17,23).

No presente trabalho os resultados de CUTE apresentados foram obtidos utilizando-se amostras de TnO_2 policristalino, no qual são também considerados os defeitos tais como poros e contornos de grão.

A – Descrição do Método

O método da detecção de correntes de despolarização termicamente estimuladas consiste das seguintes operações:

- a) condução da amostra até uma certa temperatura de polarização T_p . O conhecimento desta temperatura é muito importante porque nela existe a melhor relação de compromisso entre a probabilidade de mobilidade das cargas para estados meta-estáveis ao se aplicar um campo elétrico, e sua relaxação por ativação térmica;
- b) aplicação de um campo elétrico estático durante um certo tempo de polarização t_p , tal que uma polarização é produzida no material;
- c) resfriamento rápido da amostra até uma temperatura T_0 bem inferior à temperatura de polarização ($T_0 \ll T_p$), com o campo elétrico ainda aplicado. Nas nossas experiências esta temperatura T_0 foi a do nitrogênio líquido (77K). Nestas condições, os defeitos com características de dipolo elétrico se comportam como se estivessem com sua orientação fixa, isto é, a energia térmica não é grande o suficiente para desorientar esses dipolos mesmo depois de removido o campo elétrico; se a polarização do material for devida à migração de carga, esses permanecem fixos na rede e, analogamente, a energia térmica não é suficiente para que migrem, mesmo depois de removido o campo elétrico;
- d) atingida a temperatura T_0 , o campo elétrico é removido, um eletrômetro é conectado, o cristal é aquecido a uma velocidade constante $b = dT/dt$, quando então a polarização "congelada" vai sendo destruída, e a corrente $I(T)$ é detectada.

B – Teoria de Duas Cargas

Um dielétrico torna-se um eletreto quando, submetido à ação de um campo externo permanece polarizado mesmo após o campo externo ter sido removido.

A teoria utilizada para descrever o comportamento do eletreto é a teoria de duas cargas, proposta por Gross⁽⁸⁾

Segundo essa teoria, a carga do dielétrico pode ser dividida em dois tipos: homocarga e heterocarga. Homocarga é a carga do dielétrico devida a um efeito de superfície envolvendo a transferência de carga através da interface dielétrico-eletródo, possuindo a mesma polaridade que os eletrodos adjacentes durante o período de aplicação da tensão. Heterocarga é a carga do dielétrico devida a um efeito de volume; as cargas permanentes associadas a esta polarização tem polaridade contrária àquela dos eletrodos adjacentes, durante o período de aplicação da tensão; esse efeito de volume pode ainda ser uniforme ou não uniforme. A polarização de volume não uniforme pode ser produzida por injeção de carga pelos eletrodos ou pela migração de íons por distâncias macroscópicas com posterior armadilhamento. A polarização de volume uniforme pode ser produzida pelo alinhamento de defeitos com característica de dipolo elétrico ou pela migração de cargas por distâncias microscópicas com posterior armadilhamento. Ambos os tipos de cargas podem coexistir em um dielétrico polarizado.

C – Determinação da Função $i(T, E, b)$

O circuito elétrico de medida da CDTE está representado na Figura 1.2.

A amostra, que no caso é o ThO_2 policristalino, é um dielétrico que está colocado entre as duas placas de um capacitor. No instante em que começa o aquecimento, o capacitor que está polarizado se despolariza dando origem a uma corrente que é função da temperatura.

A densidade de corrente em um sistema como o da Figura 1.2 é dada por⁽¹³⁾:

$$j(t, T) = \frac{i(T)}{A} = e \cdot j(x, t) + \frac{\partial D(x, t)}{\partial t} \quad (1)$$

onde

$e \cdot j(x, t)$ = densidade de transporte de carga

$\frac{\partial D(x, t)}{\partial t}$ = densidade de corrente de deslocamento

A = área da seção do dielétrico normal ao fluxo de corrente.

Sob condições ideais, a medida é efetuada sem qualquer potencial existente entre os eletrodos

$$\Delta V = \int_0^L E(x, t) dx = 0 \quad (2)$$

e sem qualquer transferência de carga para os eletrodos, isto é,

$$j(0, t) = j(L, t) = 0 \quad (3)$$

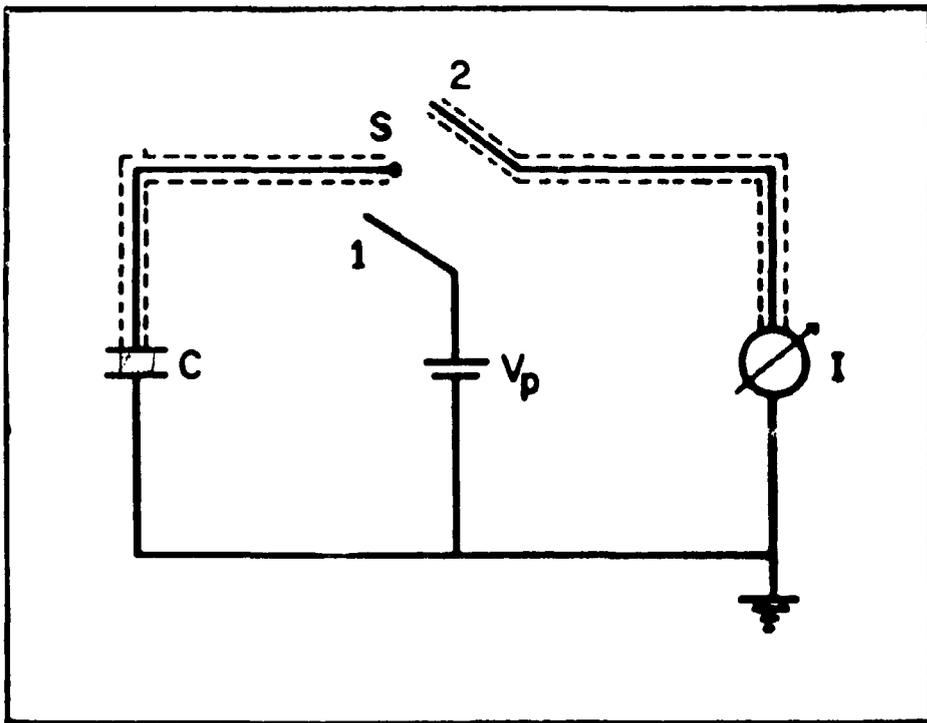


Figura 1.2 – Esquema do Circuito Elétrico de Medida de CDTE

Sob estas condições, somente é detectada a densidade de corrente de deslocamento

$$j(t,T) = \left[\frac{\partial D(x,t)}{\partial t} \right]_{x=0,L} \quad (4)$$

devido a redistribuição de cargas dentro da amostra.

Desse modo, a densidade de corrente de despolarização fica

$$j(t,T) = - \frac{dP(t,T)}{dt} \quad (5)$$

onde

$P(t,T)$ é a polarização elétrica e

$$T = f(t)$$

Se P_0 a polarização da amostra no instante t_0 , no instante $t+dt$ sua polarização será $P_0 + dP$ onde

$$dP = - P\omega dt$$

ω = probabilidade de desorientação do dipolo elétrico no caso de polarização orientacional, e probabilidade de salto do portador de carga no caso de polarização devida a migração de portadores de carga com armadilhamento.

$$\omega^{-1} = \tau$$

τ = vida média ou tempo de relaxação; um parâmetro que depende da temperatura segundo a estatística do Boltzmann:

$$\omega = \omega_0 \exp(-E/KT) \quad (7)$$

ou seja

$$\tau = \tau_0 \exp(E/KT) \quad (8)$$

Usando esta última expressão, para a velocidade de aquecimento constante temos:

$$\frac{dP}{P} = - \frac{1}{b\tau_0} \exp(-E/KT) dT$$

Integrando:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = - \int_{T_0}^T \frac{1}{b \tau_0} \exp(-E/KT') dT'$$

$$P = P_0 \exp \left[- \frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \right] \quad (9)$$

que dá a polarização remanescente na amostra durante o aquecimento. Diferenciando (9) vem

$$\frac{dP}{dt} = - \frac{P_0}{\tau_0} e^{-E/KT} \exp \left[- \frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' \right] \quad (10)$$

De (5), onde

$$j(t,T) = - \frac{dP(t,T)}{dt}$$

temos

$$j(t,T) = \frac{P_0}{\tau_0} e^{-E/KT} \exp \left[- \frac{1}{b \tau_0} \int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' \right] \quad (11)$$

Chamando

$$\int_{T_0}^T e^{-E/KT'} dT' = F(T,E) \quad (12)$$

$$j(t,T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp \left[- \frac{E}{KT} - \frac{F(T,E)}{b \tau_0} \right] \quad (13)$$

Para determinar o ponto de máximo onde $T = T_m$, basta diferenciar (13) e igualar a zero, obtendo-se

$$T_m = \left| \frac{b E \tau(T_m)}{K} \right|^{1/2} \quad (14)$$

Se o valor de $F(T,E)$ for próximo de zero, o que acontece para temperaturas baixas relativamente à T_m , temos

$$j(t,T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp(-E/KT) \quad (15)$$

então

$$\ln j(t,T) = \ln \frac{P_0}{\tau_0} - \frac{E}{KT} = C - \frac{E}{KT} \quad (16)$$

As equações (15) e (16) representam a maneira convencional de se determinar os valores de E e τ_0 .

1.3 – Objetivos

Este trabalho consiste no estudo de propriedades elétricas de cerâmicas sinterizadas de ThO₂ pela técnica de correntes de despolarização termicamente estimuladas (CDTE).

Seu objetivo principal é a explicação dos mecanismos responsáveis pela polarização induzida nas amostras de ThO₂, e o estudo da possibilidade da utilização dessa técnica na caracterização de cerâmicas nucleares.

Um fator que deve ser salientado é a faixa de temperatura em que se vai trabalhar (100K a 350K); até agora a condutividade elétrica do ThO₂ tem sido medida numa região de temperaturas entre a temperatura ambiente e 2500°C. Medidas da condutividade elétrica em temperaturas abaixo da temperatura ambiente são dificultadas por efeitos "espúrios" da polarização nesses dielétricos. Esses efeitos, considerados como espúrios por pesquisadores que estudaram o ThO₂ como eletrólito, serão aqui estudados, sendo também mostrado como esse estudo leva a informações quanto à caracterização micro-estrutural de óxidos nucleares.

II – PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Amostras

A – Origem

As amostras utilizadas foram cerâmicas sinterizadas de ThO₂ de duas procedências:

- a) Cerâmica sinterizada comercial de alta pureza Cerally – 908 C°, em forma de disco de 12,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura. A sua densidade aparente foi por nós determinada como sendo de 9,95 g/cm³.
- b) Cerâmicas compactadas a frio, produzidas a partir de pó fino de ThO₂ nuclearmente puro**, sinterizadas em atmosfera ambiente ou sob vácuo dinâmico (da ordem de 10⁻⁶ mm Hg).

B – Preparação

Inicialmente, amostras de ThO₂ em forma de pó granulado foram submetidas a tratamentos térmicos a fim de se eliminar a umidade. Os tratamentos térmicos foram feitos a temperaturas de 300°C,

(*) Ceradyne Inc., USA

(**) Fornecido pela AEO-IEA

800°C e 1000°C durante 1 hora; essas diferentes temperaturas foram utilizadas com a finalidade de verificar a influência da temperatura do tratamento do pó no processo de sinterização.

Os discos foram compactados a frio em prensa hidráulica; foram utilizadas duas prensas diferentes com a finalidade de se obter amostras com melhor resistência mecânica, obtendo-se assim duas séries de amostras: Série P₁, utilizando-se prensa hidráulica (Mecânica Rio) com uma matriz permitindo-se confeccionar amostras em forma de discos de 10,3 mm de diâmetro sob pressão de 1000 psi. Os tempos de compactação foram escolhidos no intervalo entre 3 e 15 minutos; a quantidade de pó utilizada por amostra para obtenção de discos de 1,0 mm de espessura foi 600 mg; Série P₂, utilizando-se uma prensa hidráulica Carver Modelo C da Perkin Elmer, com uma matriz permitindo-se confeccionar amostras em forma de discos de 13,0 mm de diâmetro sob pressão de 40000 psi. Os tempos de compactação foram escolhidos no intervalo entre 3 e 15 minutos; a quantidade de pó utilizada por amostra para a obtenção de discos de 1,0 mm de espessura foi de 1000 mg.

C – Sinterização

A sinterização foi efetuada em duas séries de ensaios: sinterização em atmosfera ambiente e sinterização sob vácuo.

A sinterização em atmosfera ambiente foi feita em uma Mufla Thermolyne Type 2000, com tempos de sinterização no intervalo entre 1 e 24 horas e temperaturas de sinterização entre $400 \pm 25^\circ\text{C}$ e $1100 \pm 25^\circ\text{C}$. Esses tratamentos isotérmicos são conseguidos com um controlador de temperatura TECO Model TC 1000 (Theall Engineering Co.) sendo que a temperatura da amostra é monitorada com um termopar de Cromel-Alumel ligado a um multímetro digital Keithley Modelo 160. Como suporte para as amostras foram utilizados cadinhos de porcelana. As amostras sinterizadas foram separadas em duas séries: série A₁, de amostras sinterizadas em contato com o cadinho, e série A₂, de amostras sinterizadas imersas em pó de ThO₂, previamente tratado termicamente a uma temperatura superior à de sinterização. A sinterização sob vácuo foi feita em um evaporador tipo Vacuum Bell Jar System da NRC, modelo 3177. Esse sistema consiste de um conjunto de alto vácuo (até 10^{-7} mm Hg), uma fonte de correntes (até 1000 A) e uma câmara porta-amostra onde se tem um elemento metálico resistivo que funciona como aquecedor, sendo que as temperaturas de sinterização foram escolhidas entre 800°C e 1200°C. A determinação da temperatura foi feita por meio de um pirômetro ótico Mikro-Pyrometer da Pyro-Werk - GMBH - Hannover, que permite a determinação de temperaturas na faixa entre 700°C e 3000°C. Os elementos resistivos metálicos utilizados como suportes para a amostra no evaporador foram feitos de Tântalo, Molibdênio ou Nióbio, na forma de placas de 100 mm x 25 mm.

As amostras sinterizadas foram também separadas em suas séries: série V₁, de amostras sinterizadas em contato direto com o elemento resistivo metálico e série V₂, de amostras sinterizadas em contato com um material isolante intermediário entre o suporte e a amostra. Os materiais isolantes intermediários isolados foram: Nitreto de Boro policristalino, tratado termicamente a 1500°C sob vácuo dinâmico da ordem de 10^{-6} mm Hg por 30 minutos; Alumina γ - pó fino ($0,05 \mu$) tratado termicamente a 1000°C sob vácuo dinâmico da ordem de 10^{-6} mm Hg por 15 minutos.

As amostras obtidas pela sinterização em contato direto com o material do suporte apresentaram uma cor cinza azulada, devida provavelmente a um desvio na estequiometria, pelo contato óxido-metal⁽¹⁶⁾. Uma outra possibilidade a ser considerada é de que o desvio da estequiometria no ThO₂ seja devido ao tratamento térmico a temperaturas acima de 1000°C e pressões menores que 10^{-5} mm Hg⁽¹⁶⁾.

A velocidade de aquecimento em ambos os ensaios foi de aproximadamente 10 grau/min.

A densidade aparente das cerâmicas produzidas nos diferentes processos foi determinada como sendo 40% a 84% da densidade teórica, dependendo do tratamento térmico.

II.2 – Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada – CDTE

O sistema de detecção de correntes de despolarização na faixa entre 10^{-15} A e 10^{-6} A consiste de uma câmara porta-amostra com temperatura variável entre 100K e 350K e atmosfera controlada (vácuo dinâmico de 10^{-2} mm Hg ou pressão de gás inerte) ligada em série a uma fonte de alta tensão d.c. Keithley modelo 245 ($0 - \pm 2000$ V) ou a um eletrômetro Keithley modelo 610 C. A temperatura da amostra é monitorada utilizando-se um termopar de cobre – constantan com a junção soldada no porta amostra. A Figura 2.1 mostra o diagrama de bloco do equipamento utilizado.

A – Câmara Porta-Amostra

A câmara porta-amostra (Figura 2.2), permite manter uma amostra sob vácuo dinâmico de 10^{-2} mm Hg usando uma bomba de vácuo mecânica Alcatel – CEM. Um dos eletrodos é o próprio porta-amostra que funciona como terra, e o outro um fio condutor colocado entre o cristal e uma peça de teflon. O teflon, embora seja um material piezoelétrico e triboelétrico, foi escolhido como isolante por possuir uma alta resistência a absorção de água e uma resistividade de volume de $10^{17} - 10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$; a peça de teflon, mesmo sofrendo uma mudança apreciável de temperatura, não interfere na detecção de corrente de despolarização devida ao ThO_2 . O gradiente de temperatura entre as duas faces do cristal, durante o aquecimento da amostra, devido ao fato de a fonte quente estar em contato somente com um dos eletrodos, foi determinado na faixa entre 100K e 350K como sendo de no máximo de 4 graus. O cristal é mantido entre os eletrodos por meio de uma leve pressão exercida por uma mola acoplada à peça de teflon já citada.

O resfriamento da amostra é feito por meio da injeção de nitrogênio líquido no tubo em contato com o eletrodo terra. A velocidade de aquecimento usada foi de aproximadamente 0,08 grau/s, para a qual o gradiente de temperatura entre as faces do cristal foi determinado como sendo de no máximo 4 graus.

A amostra é "shuntada" com uma resistência de $10^{11} \Omega$ e a corrente de fundo é da ordem de 6.10^{-15} A sem amostra e 1.10^{-14} A com a amostra. A constante de tempo do circuito no intervalo de medida da corrente utilizada é de 2 segundos.

A temperatura é determinada através de um termopar de Cobre-Constantan soldado no eletrodo terra e ligado a um registrador de duas penas (Strip Chart Recorder – Modelo 7100 BM da H.P.). Acoplado ao registrador existe um módulo de temperatura H.P. modelo 17502 A, que tem embutida uma referência de temperatura e também lineariza a resposta TxFEM do termopar. O termopar foi calibrado nas temperaturas do nitrogênio líquido e do ponto triplo da água.

As correntes de despolarização foram medidas com o eletrômetro Keithley 610 C, acoplado com um módulo HP nº 17501A do registrador de duas penas.

B – Etapas Experimentais

A medida da CDTE é obtida do seguinte modo:

Uma voltagem d.c. polarizante entre 50 V e 1000 V (V_p) é aplicada à uma amostra à uma temperatura T_p na faixa entre 350K e 100K (T_0), por um intervalo de tempo t_p . A temperatura da amostra é então abaixada até T_0 (o tempo de resfriamento em todas as medidas foi de 3 min), a voltagem é desligada e o eletrômetro é colocado em série no lugar da fonte d.c. A amostra é finalmente aquecida até a temperatura ambiente à uma velocidade constante $b = dT/dt$. Obtém-se assim o espectro de correntes de despolarização em função da temperatura.

As etapas experimentais serão representadas no esquema da Figura 2.3.

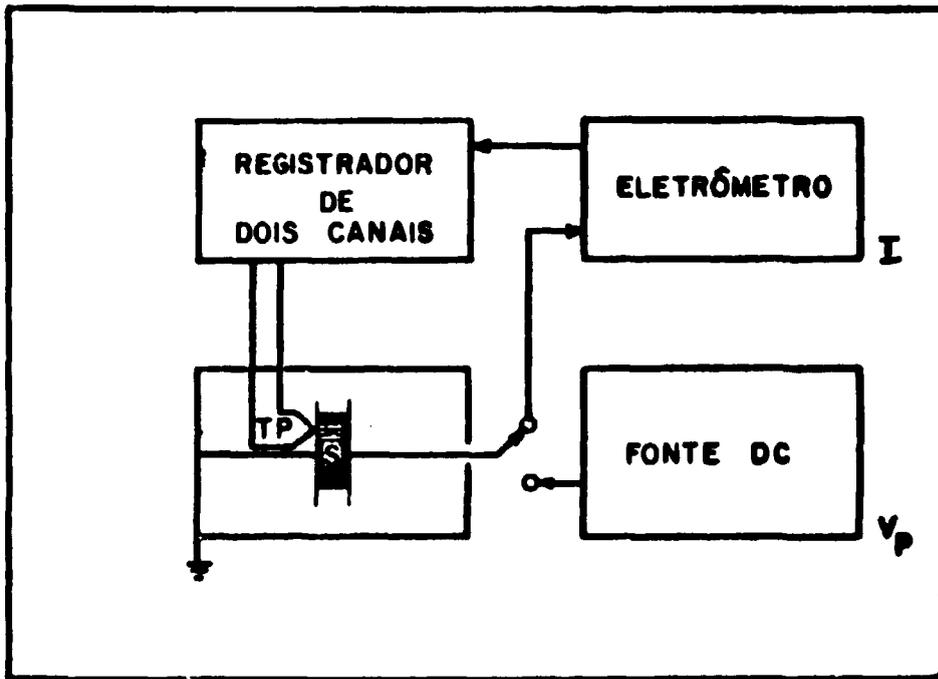


Figura 2.1 - Diagrama de Blocos do Aparelhamento Necessário para Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

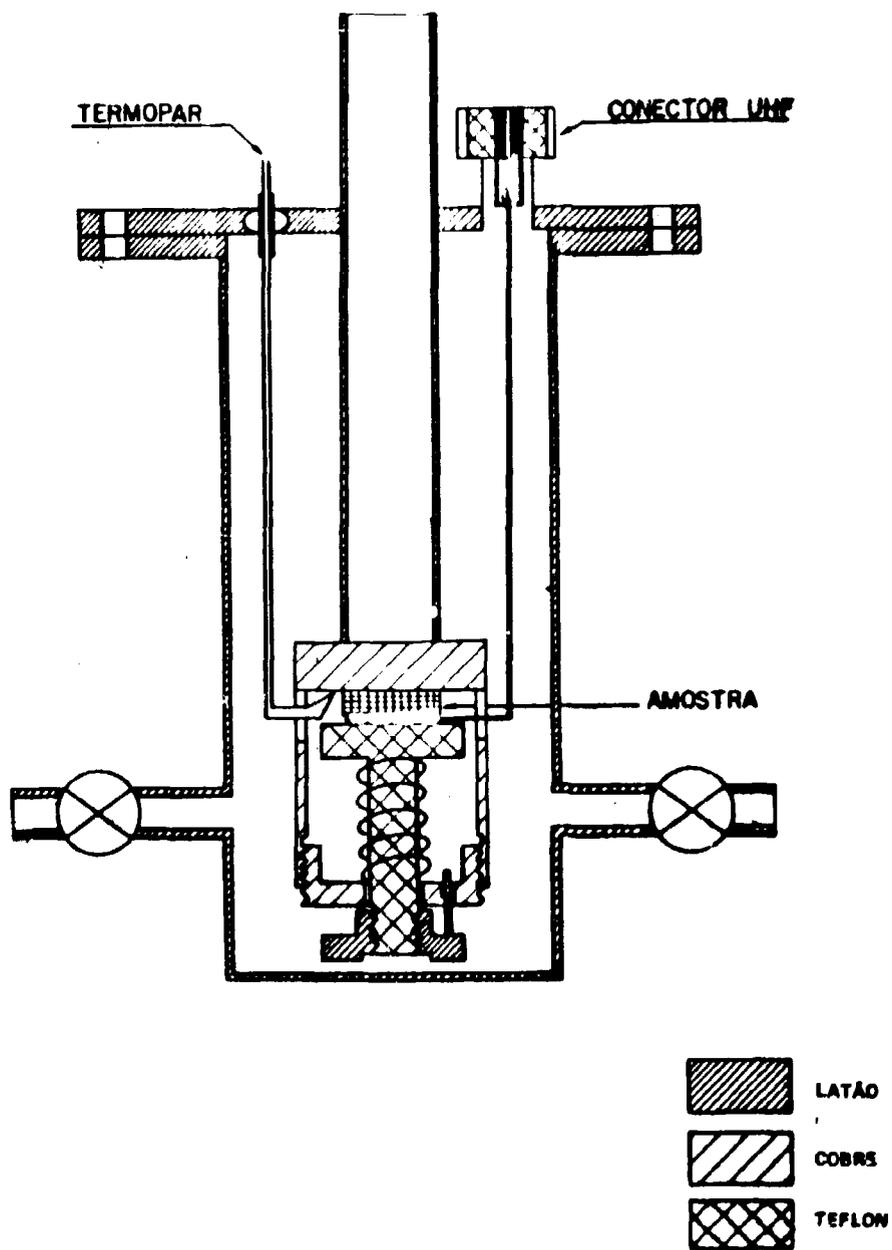


Figura 2.2 - Desenho Esquemático da Câmara Porta-Amostra para Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

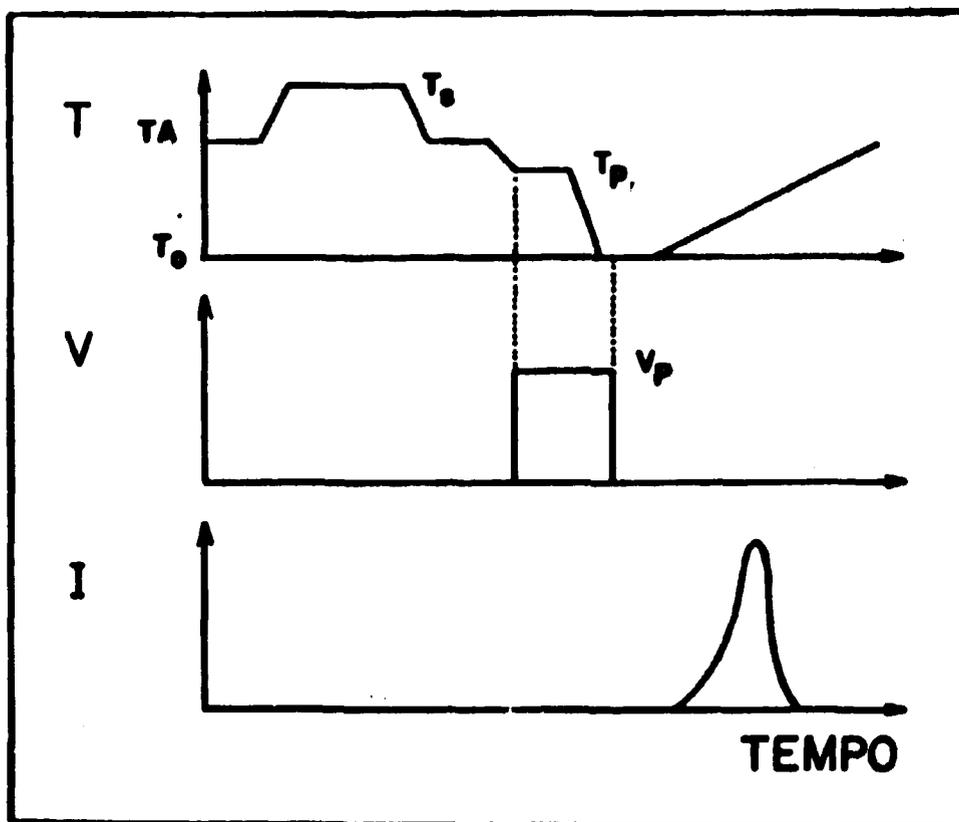


Figura 2.3 – Esquema do Processo de Medida de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas. E Representa o Campo Elétrico Aplicado, T a Temperatura da Amostra (TA: Temperatura Ambiente; T_s : Temperatura de Sinterização da Amostra; T_p : Temperatura de Polarização da Amostra) e I a Corrente de Despolarização

Foram efetuadas medidas de CDTE com a amostra polarizada sob vácuo, atmosfera ambiente ou em atmosfera de oxigênio.

II.3 – Determinação do Tamanho Médio de Cristalito

O tamanho médio de cristalito das amostras policristalinas de ThO_2 sinterizadas sob diferentes temperaturas foi determinado pela técnica do alargamento de linha de raio X, utilizando-se um conjunto completo da Rigaku Denki Co. Ltda. (X-ray Generator Model D-10C). Os suportes utilizados para as amostras foram de alumínio na forma de placas retangulares com aproximadamente 50 mm x 70 mm com um orifício central nas dimensões da amostra.

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – Caracterização do ThO_2 como Termoeletreto

Foram realizados estudos sistemáticos de correntes de despolarização termicamente estimuladas na faixa de temperatura entre 100K e 350K em amostras policristalinas de ThO_2 sob diferentes condições de polarização e de despolarização.

O espectro característico obtido é mostrado na Figura 3.1 (curva A). São observados pelo menos 5 picos de correntes de despolarização com temperaturas de máximo de aproximadamente 190K, 225K, 240K e 285K, os quais foram denominados picos 1, 2, 3, 4 e 5, respectivamente. Essas temperaturas foram determinadas através de experiências pelo método de "peak cleaning". Esse método consiste em despolarizar parcialmente a amostra até uma temperatura entre 200K e 300K, abaixar novamente sua temperatura, e então medir o espectro CDTE total. As amplitudes de corrente apresentam alto quociente sinal-ruído, pois as amplitudes máximas estão na região entre 10^{-13} A e 10^{-11} A (a corrente de fundo do sistema-detector é de 1×10^{-14} A com a amostra posicionada no sistema). A amostra possui uma carga persistente na temperatura do nitrogênio líquido, após ter sido removido o campo elétrico, caracterizando-a como um termoeletreto; esse estado de termoeletreto é destruído ao se aquecer a amostra desde a temperatura do nitrogênio líquido até a temperatura ambiente obtendo-se o espectro CDTE. A carga total associada ao processo é determinada medindo-se a área sob o espectro CDTE; esse parâmetro é indicativo da relativa capacidade de armazenamento de carga pela amostra. No caso do ThO_2 foi determinado sendo da ordem de 10^{-11} C/cm².V.

A corrente detectada em uma amostra não polarizada é mostrada na Figura 3.1 (curva B); esse resultado indica que não há despolarização do teflon da câmara porta-amostra nessa faixa de temperaturas.

A temperatura de polarização é de grande relevância na amplitude relativa dos sinais de corrente, pois dela depende a mobilidade de portadores de carga, segundo a equação (no caso simples de um só tipo de portador):

$$\mu \propto F(T) \exp(-H/KT)$$

onde

$F(T)$ é uma função que varia com o inverso da temperatura

μ é a mobilidade

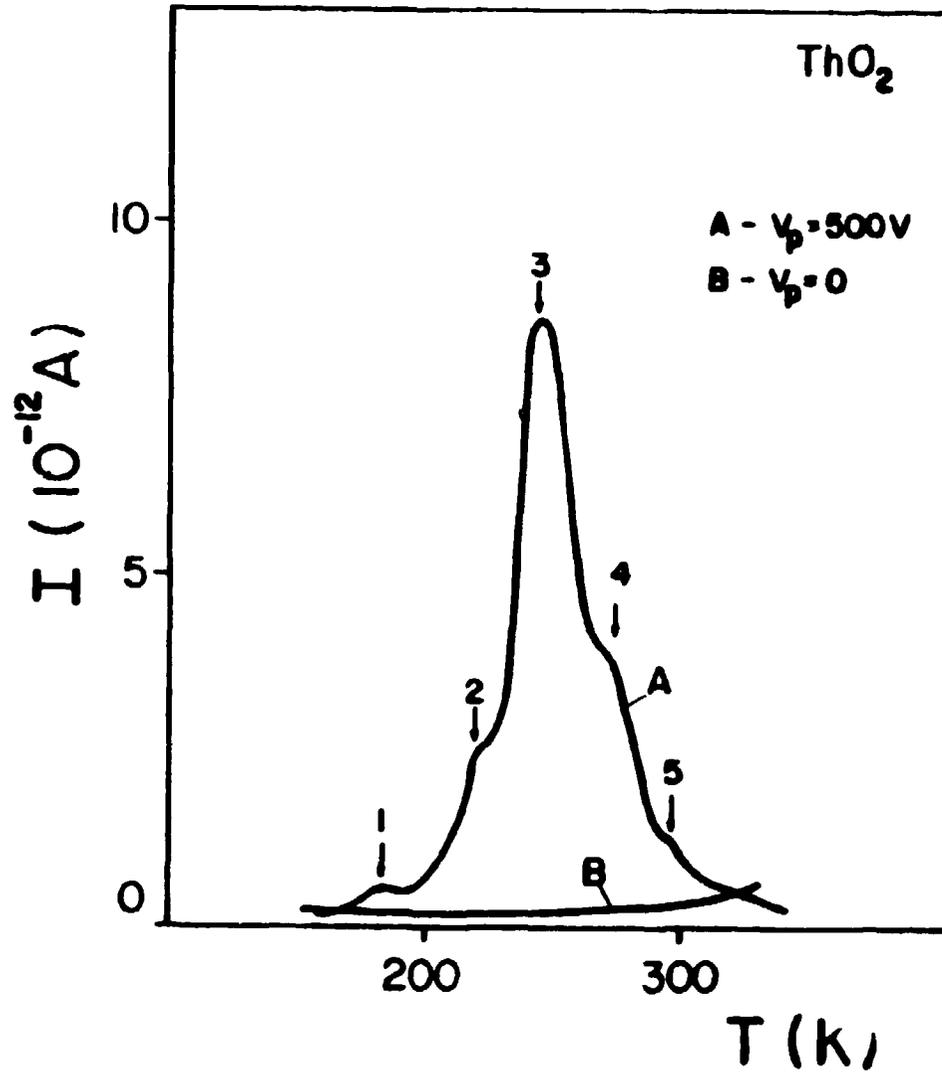


Figura 3.1 - Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) de Amostra Policristalina de ThO_2 : A) Amostra Polarizada com 500 V a Temperatura Ambiente; B) Amostra não Polarizada

K é a constante de Boltzmann

T é a temperatura absoluta

H é a altura da barreira de potencial que o portador de carga tem que superar para que haja mobilidade.

Pela relação acima verifica-se que a mobilidade dos portadores é um processo termicamente estimulado.

Medidas da CDTE foram efetuadas em uma mesma amostra para uma série de diferentes temperaturas de polarização; primeiramente foram efetuadas medidas com polarização nas temperaturas 295K (temperatura ambiente) e 375K; posteriormente nas temperaturas 180K, 216K, 250K, 312K e 375K, sendo que todas as medidas foram feitas sob vácuo dinâmico de $\sim 10^{-2}$ mm Hg mantendo-se fixos a voltagem polarizante, o tempo de polarização e a velocidade de aquecimento. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.2. Verifica-se que quanto maior a temperatura de polarização, maior é a mobilidade dos portadores de carga e, conseqüentemente, maior é a polarização obtida. A carga total associada com a CDTE obtida é mostrada na Figura 3.3.

Esses valores são determinados a partir da área sob o espectro CDTE, normalizando para uma mesma velocidade de aquecimento (a normalização se fez necessária uma vez que as velocidades de aquecimento apresentaram pequenos desvios-desvio máximo 0,2 grau/min).

O pico 2 apresenta maior amplitude em relação aos demais, para temperaturas de polarização abaixo da temperatura ambiente. Isso está provavelmente relacionado com a condensação de vapor de água na superfície da amostra. Para polarização à temperatura de 312K ainda pode haver influência da presença do vapor de água na superfície da amostra, o que não se espera ao se polarizar a amostra a 375K. Nesse último caso se obtém um espectro semelhante ao obtido nas medidas de CDTE para temperaturas de polarização de 295K e 375K. A Figura 3.4 mostra a amplitude dos picos 2 e 3 em função da temperatura de polarização.

A dependência da polarização induzida com a voltagem polarizante foi determinada efetuando-se as medidas de CDTE em uma mesma amostra polarizada sob diferentes voltagens polarizantes V_p (50 V, 100 V, 150 V, 200 V, 350 V, 500 V, 600 V, 750 V e 1000 V), sob vácuo dinâmico de $\sim 10^{-2}$ mm Hg. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.5. A Figura 3.6 mostra a dependência da amplitude de corrente de despolarização termicamente estimulada para os picos 3 e 4 em função da voltagem polarizante aplicada. Verifica-se uma dependência linear das amplitudes dos picos 3 e 4 com a voltagem polarizante entre 150 V e 600 V, o que caracteriza a polarização induzida como uma polarização de volume⁽⁶⁾. O decréscimo na amplitude máxima do pico 3 e a saturação do pico 4 foram interpretadas como sendo devidos a uma fuga de corrente (através da amostra por meio dos contornos do grão) para voltagens polarizantes superiores a 600 V. Isso implica que o valor real do campo interno é alterado, levando conseqüentemente a um decréscimo na polarização induzida nas amostras. A dependência da carga total associada com a CDTE com a voltagem polarizante é mostrada na Figura 3.7.

Uma possível explicação para o mecanismo envolvido na polarização induzida nas amostras policristalinas de ThO_2 é o da formação de carga espacial em todo o volume da amostra; nesse caso, cada cristalito seria polarizado preferencialmente na direção do campo elétrico externo, dentro das possíveis posições da rede cristalina. Além disso, os limites dos cristalitos atuariam como eletrodos homoplaneantes. Desse modo, de acordo com a teoria de duas cargas⁽⁸⁾, a carga associada com a CDTE seria uma heterocarga do tipo "migração de carga por distâncias microscópicas com posterior expansão do dielétrico".

Devido à heterogeneidade do tamanho de grão do pó de ThO_2 utilizado, esperava-se um espectro bastante complexo da CDTE resultante da formação de carga espacial nos grãos. Porém, os

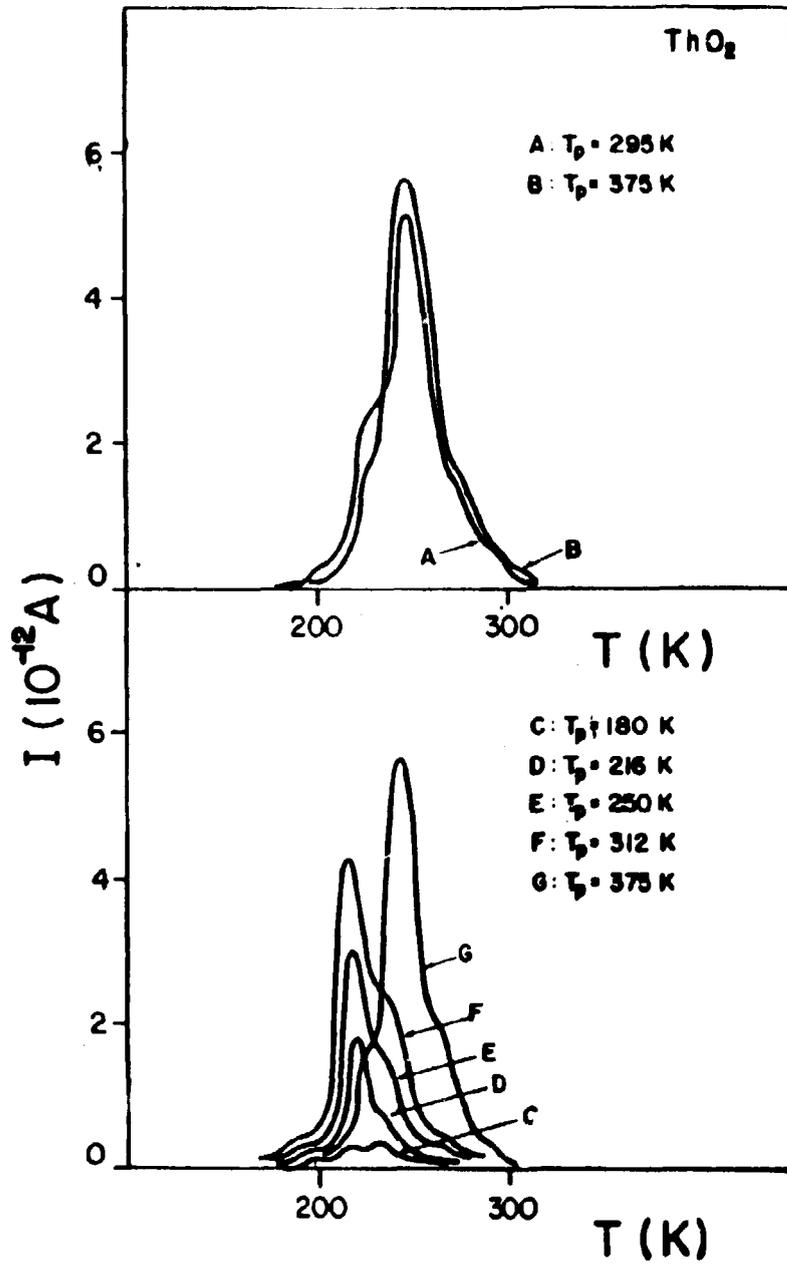


Figura 3.2 - CDTE de Amostra Policristalina de ThO₂ para Diferentes Temperaturas de Polarização ($V_p = 500$ V, $t_p = 3$ min, $b = 4,5$ grau/min)

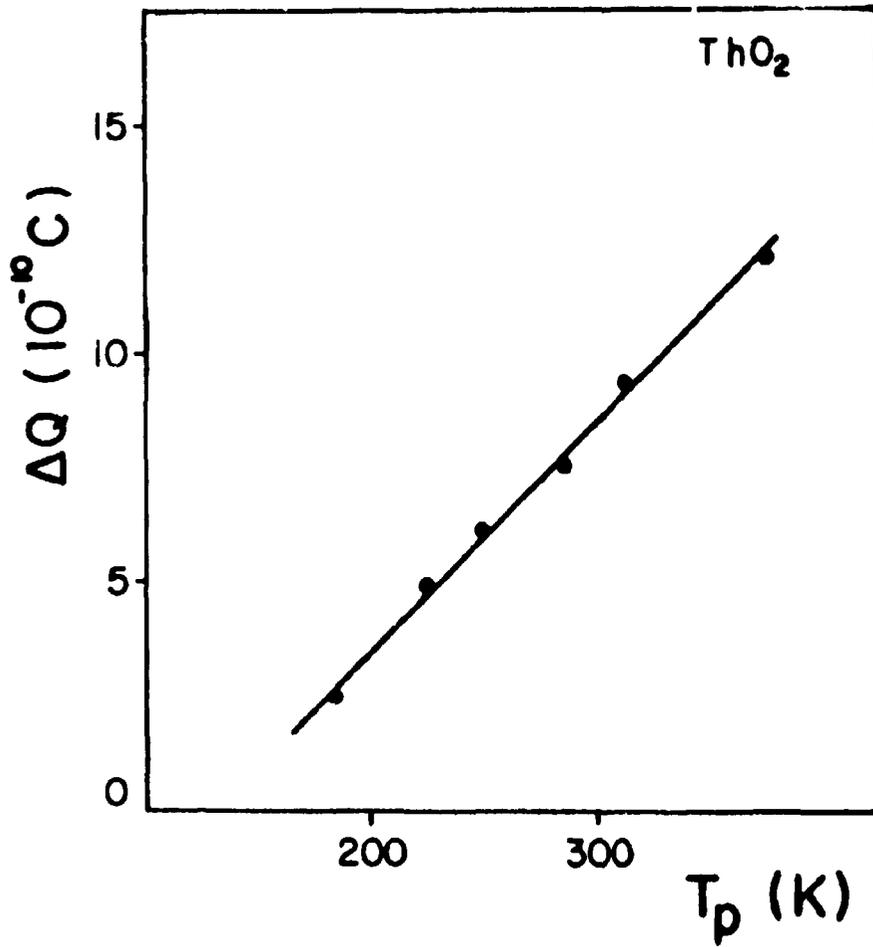


Figura 3.3 – Carga Total Associada com a CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 , em Função da Temperatura de Polarização

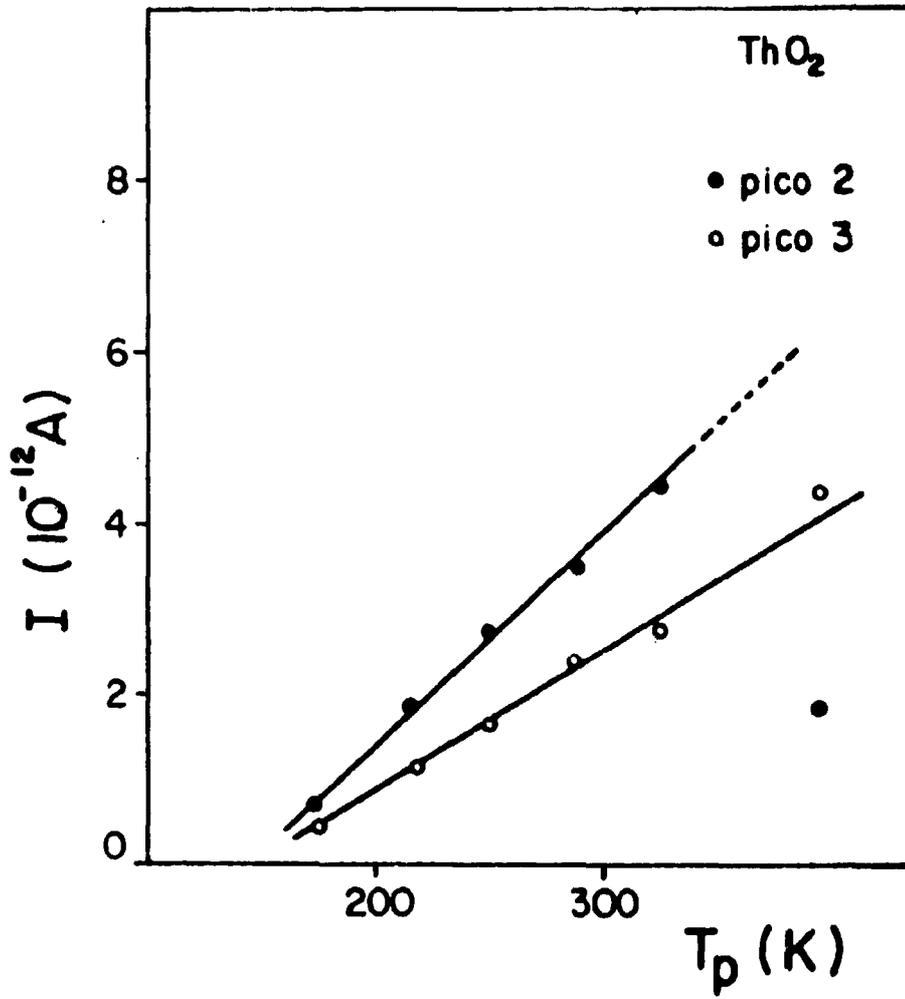


Figura 3.4 – Amplitude Máxima dos Picos 2 e 3 da CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 em Função da Temperatura de Polarização T_p

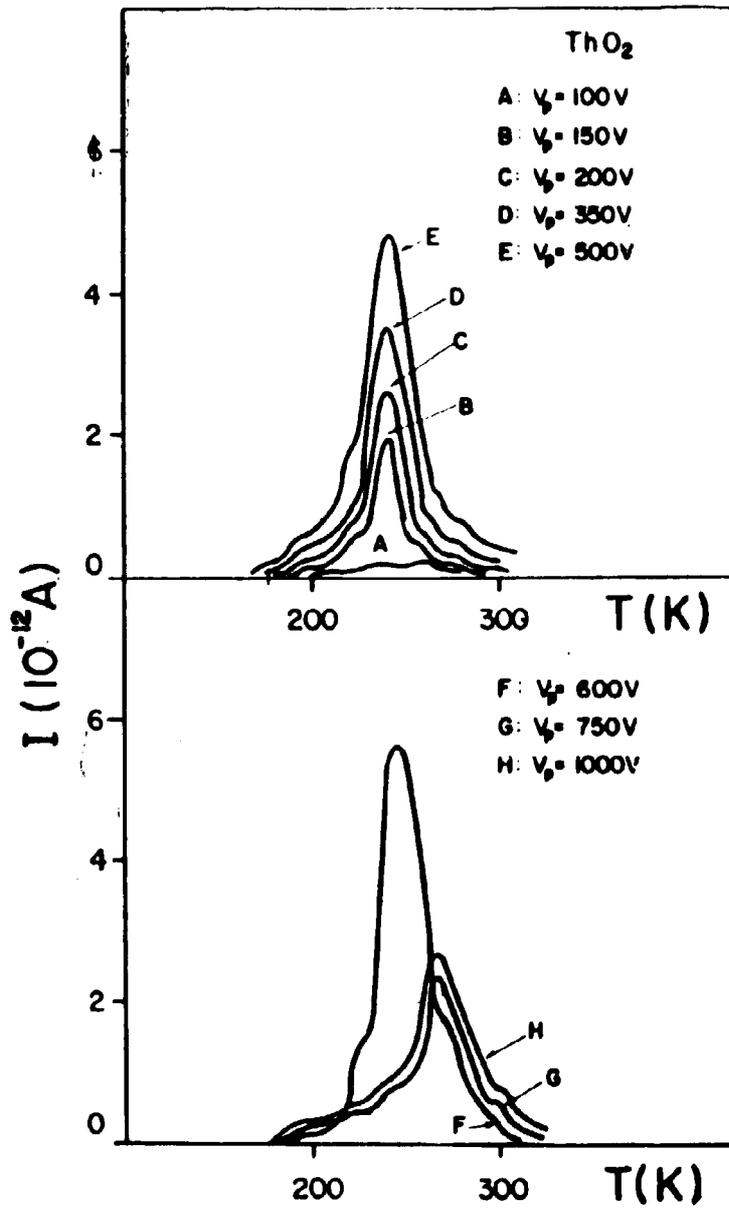


Figura 3.5 - CDTE de Amostra Policristalina de ThO₂ Polarizada Sob Diferentes V_p ($t_p = 3$ min, $b = 5$ grau/min, $T_p =$ Temperatura Ambiente)

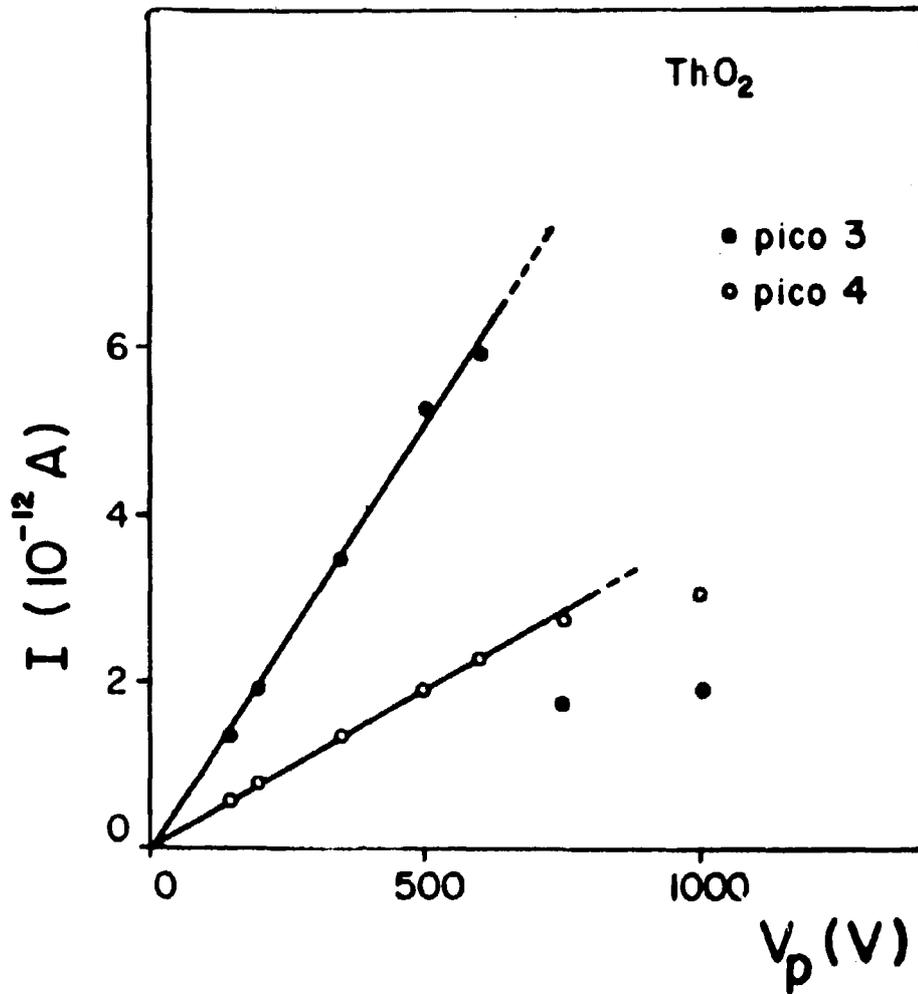


Figura 3.8 – Amplitude Máxima dos Picos 3 e 4 da CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 em Função da Voltagem de Polarização V_p

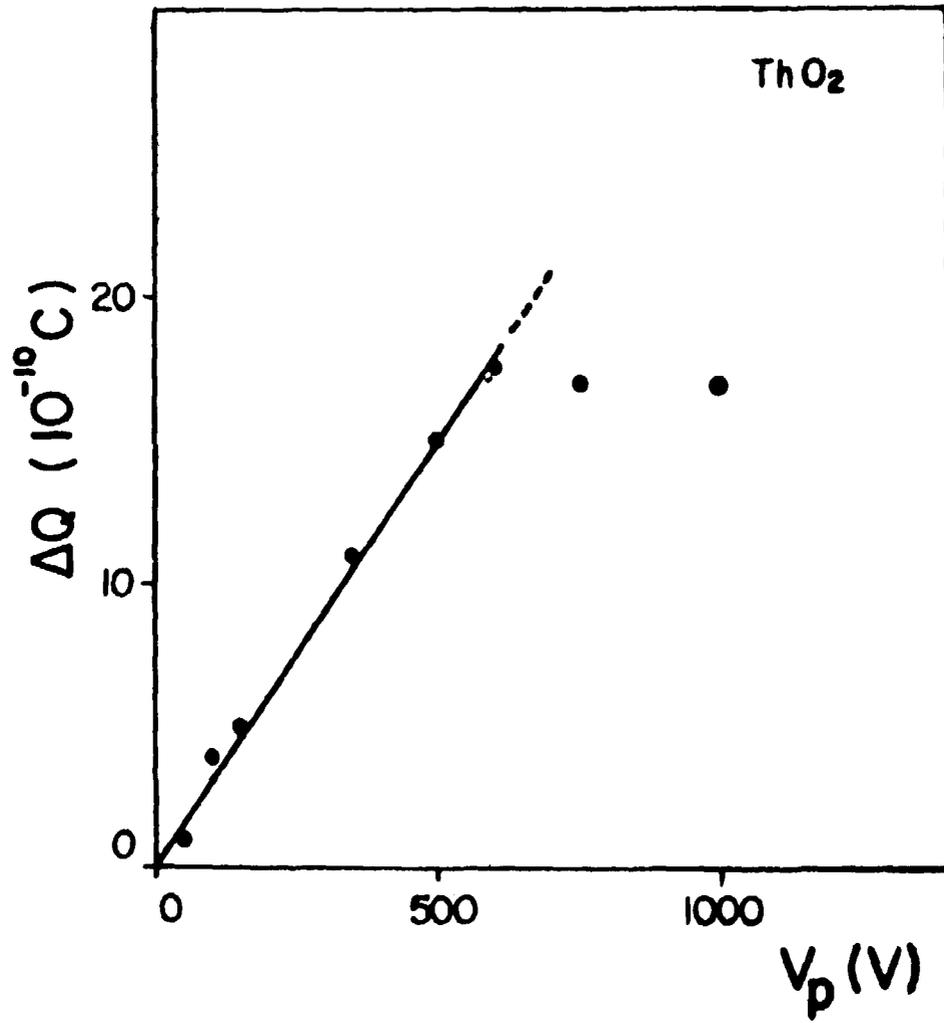


Figura 3.7 - Carga Total Associada com a CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 em Função da Voltagem Polarizante

espectros obtidos são reprodutivos e apresentarão amplitudes máximas em picos em temperaturas bem determinadas.

A dependência da polarização induzida com o tempo de polarização t_p foi determinada através de medidas da CDTE de uma mesma amostra polarizada na temperatura ambiente para diferentes tempos de polarização t_p (30 s, 180 s, 600 s e 1200 s). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.8. Os valores da carga total associada com a CDTE, em função do tempo de polarização, são mostrados na Figura 3.9.

Esperava-se um aumento da polarização induzida com o tempo de polarização, isto é, que sendo maior o tempo que uma amostra fica sujeita ao campo elétrico, maior seria o número de portadores de carga com possibilidade de migrar; esse processo, obviamente, levaria a uma saturação quando os próprios portadores de carga ocupam as armadilhas disponíveis na rede cristalina. Verifica-se um aumento da polarização induzida para os tempos de polarização de até 180 s; para tempos superiores a 180 s, há um decréscimo na polarização induzida nas amostras. Uma possível explicação seria a seguinte: a temperatura de polarização (temperatura ambiente), sendo superior às temperaturas de máximos dos picos 3 e 4, dois fenômenos competitivos poderiam ocorrer durante a polarização da amostra; o primeiro é o responsável pelo armadilhamento dos portadores de carga, sendo uma função da temperatura, da voltagem e do tempo de polarização, bem como da mobilidade dos portadores de carga; o segundo é responsável pelo desarmadilhamento dos portadores de carga, sendo uma função da temperatura e do tempo em que a amostra é mantida a essa temperatura. Os tempos de polarização até 180 s não seriam suficientes para o fenômeno de desarmadilhamento se tornar apreciável, enquanto que para tempos superiores a 180 s esse processo começaria a ser competitivo. A dependência da amplitude da corrente de despolarização com o tempo de polarização é mostrada na Figura 3.10.

As condições de despolarização termicamente estimulada de uma amostra polarizada eletricamente foram estudadas por meio da variação da velocidade de aquecimento da amostra na destruição do estado termoeletreto. As condições de polarização foram: $V_p = 500$ V, $t_p = 3$ min e $T_p =$ temperatura ambiente. As velocidades de aquecimento foram $4,8^\circ\text{C}/\text{min}$ e $6,7^\circ\text{C}/\text{min}$. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.11. Pode-se verificar que o aumento da velocidade de aquecimento provoca um deslocamento das temperaturas dos máximos dos 5 picos de corrente, causando também um aumento da amplitude máxima dos mesmos, de tal modo a manter a mesma carga total associada à CDTE.

Este resultado é explicado utilizando-se a eq. (1.14) onde

$$T_m = \left| \frac{b E \tau (T_m)}{K} \right|^{1/2}$$

que mostra a dependência da temperatura de máximo com a velocidade de aquecimento. A Tabela I foi construída, fazendo-se a relação entre as temperaturas de máximo respectivas dos dois espectros. A energia de ativação térmica associada ao processo, foi calculada por meio da aproximação⁽²⁴⁾

$$E(\text{eV}) = T_m(\text{K})/500$$

Foram admitidos os valores de T_{m_i} experimentais, fixada uma velocidade de aquecimento b (experimental) e determinado o valor da velocidade de aquecimento b (calculado) correspondente à T_{m_i} .

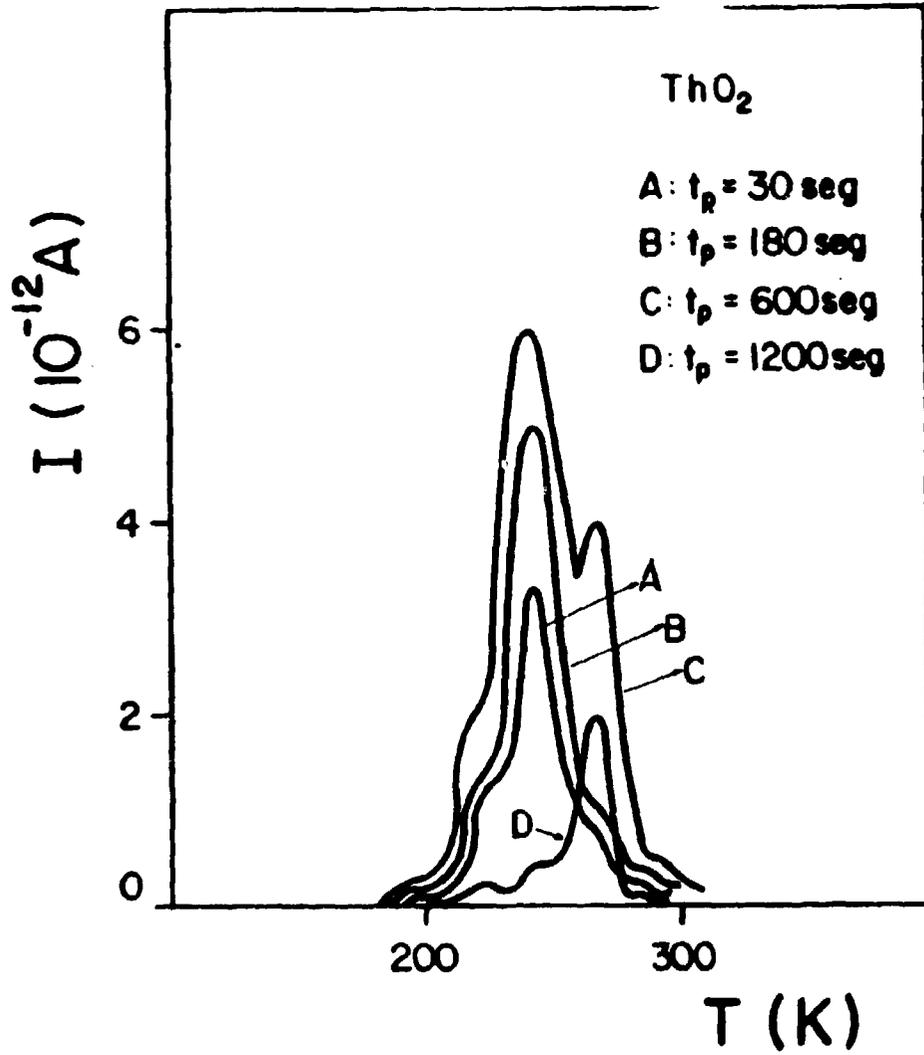


Figura 3.8 - CDTE de Amostra Policristalina de ThO₂, Polarizada na Temperatura Ambiente com $V_p = 500$ V para Diferentes Tempos de Polarização

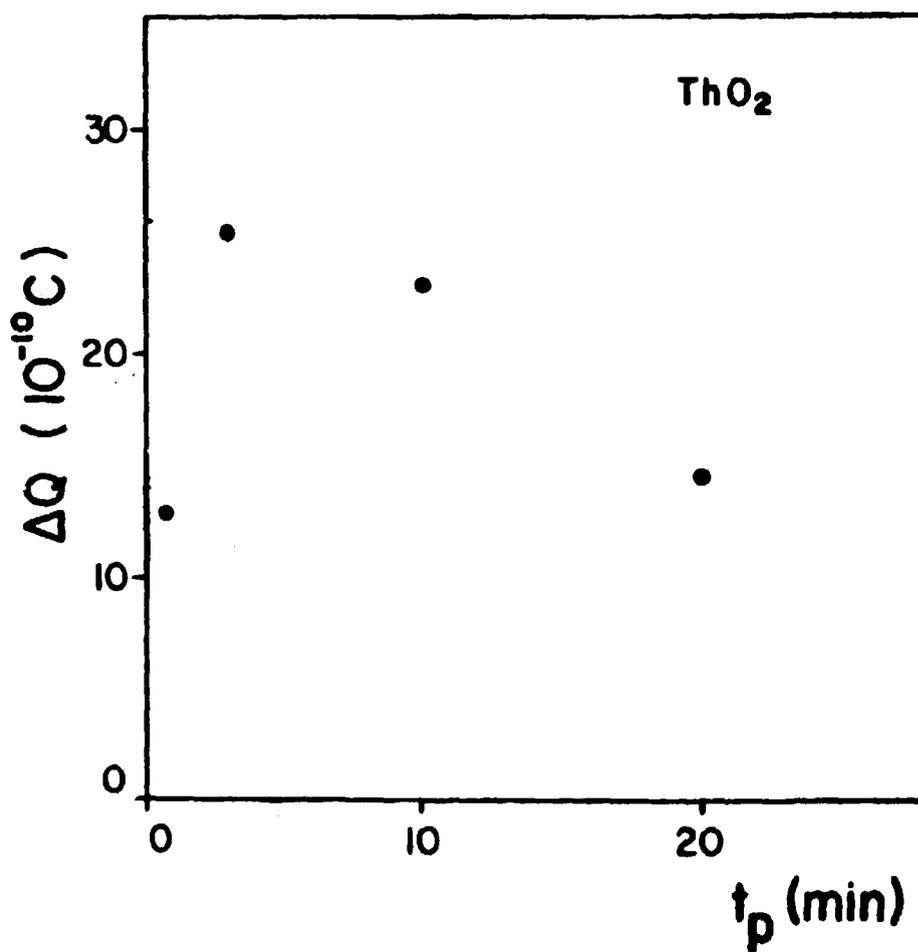


Figura 3.9 – Carga Total Associada com a CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 , em Função do Tempo de Polarização

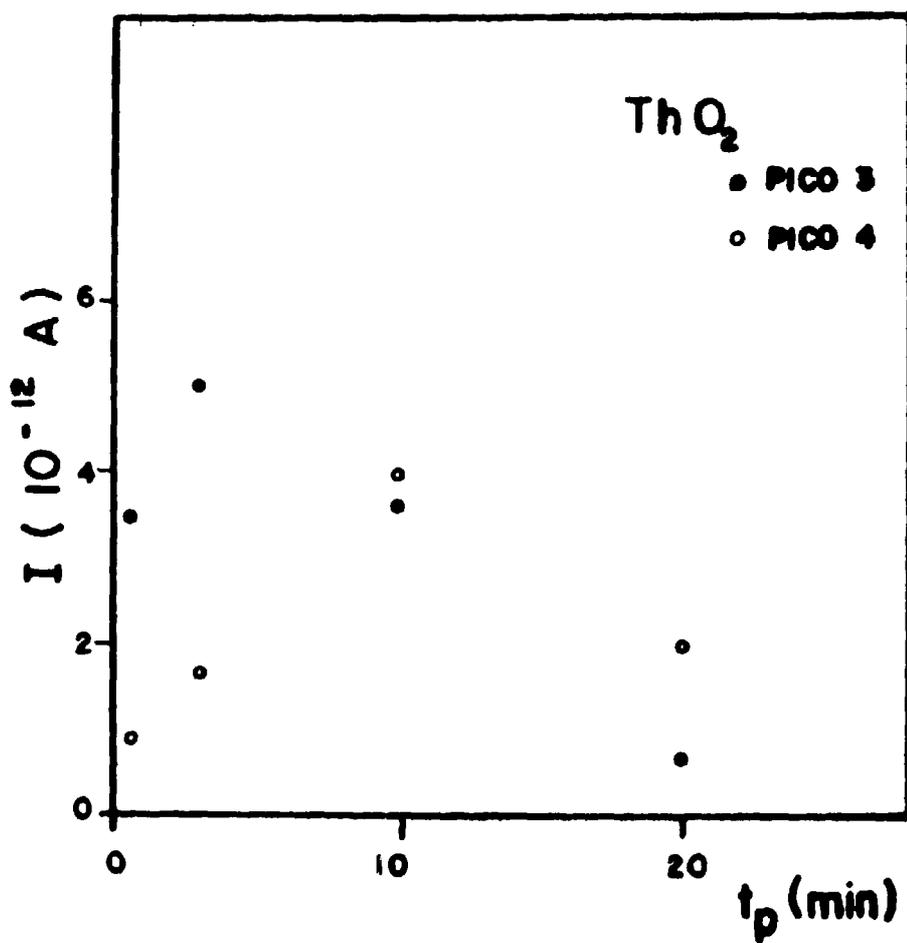


Figura 3.10 – Amplitude Máxima dos Picos 3 e 4 de CDTE de Amostra Policristalina de ThO_2 , para Diferentes Tempos de Polarização

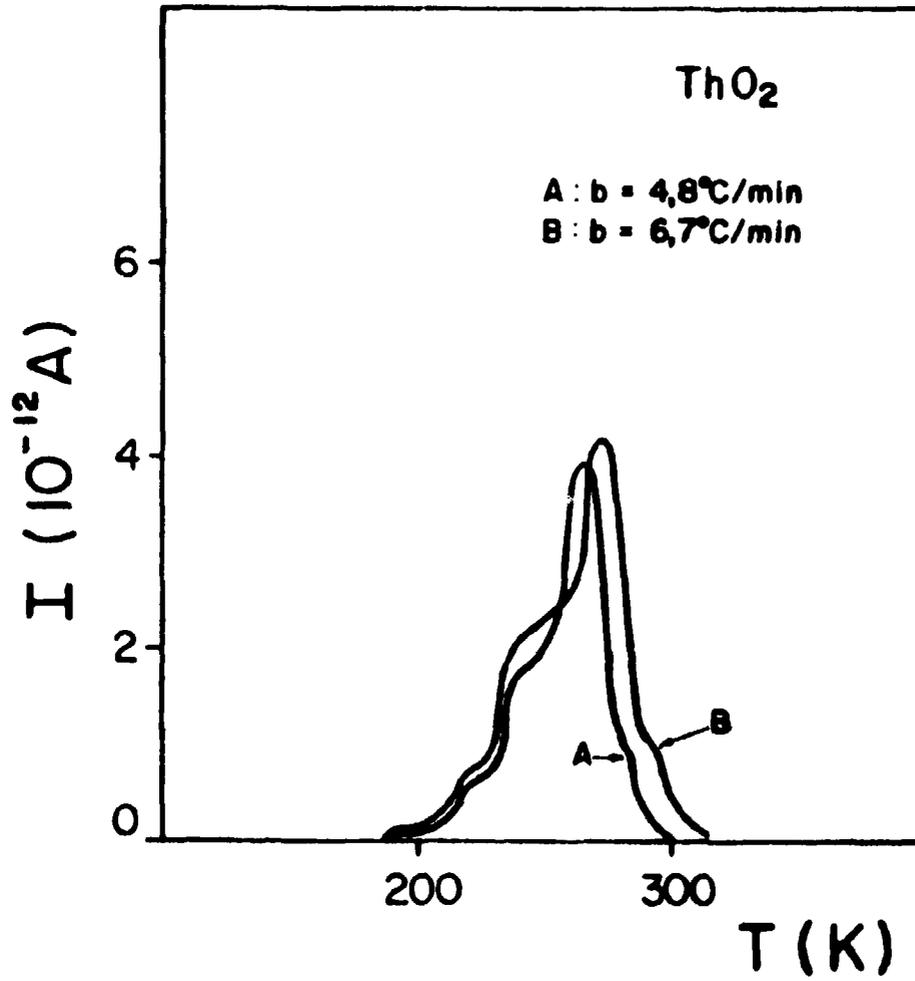


Figura 3.11 – CDTE de Amostra Policristalina de ThO₂ (Polarizada à Temperatura Ambiente) com Velocidades de Aquecimento Diferentes

Tabela I

Comparação entre Valores Calculados e Experimentais de Velocidades de Aquecimento Relativos aos Picos 3 e 4 de CDTE de Amostras Policristalinas de ThO_2 , Utilizando a Equação (1-14) com $E(\text{eV}) = T_m(\text{K})/500$

T_{m_i} (K)	b ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) experimental	b ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) calculado
i = 3 240	4,8	—
i = 3 243	6,7	6,68
i = 4 257	4,8	—
i = 4 260	6,7	6,81

III.2 – Caracterização da Polarização Induzida no ThO_2

Sabe-se que a condutividade iônica do ThO_2 , é devida à presença de vacâncias de íons de oxigênio induzidas pela presença de impurezas e variações na estequiometria⁽¹⁸⁾. Trabalhando com material proveniente de uma mesma remessa, foram efetuados tratamentos térmicos de amostras policristalinas compactadas a frio, sob diferentes condições de atmosfera e montagem no porta-amostra.

O contato óxido-metal a altas temperaturas provoca uma oxidação do metal e um conseqüente desvio na estequiometria do óxido; foram então produzidas duas séries de amostras: amostras tratadas termicamente sob vácuo dinâmico de 10^{-5} mm Hg em contato direto com o metal do porta-amostra (Tântalo), e amostras tratadas termicamente em contato com um material isolante (imersas em pó de Al_2O_3 ou acondicionadas entre lâminas de BN policristalino); os tratamentos térmicos foram de 1400°C durante 1 hora.

Efetuada experiências de CDTE, verificou-se que a não estequiometria, que é causada por deficiência de íons de oxigênio, contribuiu favoravelmente para a corrente de despolarização: a amplitude máxima dos picos 3 e 4 é cerca de 10 vezes maior para a amostra tratada em contato com o metal, indicando que os portadores de carga que migram ao ser aplicado um campo elétrico, podem ser íons de oxigênio.

O pico 1 para as amostras tratadas termicamente imersas em pó de Al_2O_3 é duas vezes maior do que o obtido nos outros casos; uma explicação possível é de que fenômenos de superfície ocorrem com a provável adesão de Al_2O_3 na superfície da cerâmica de ThO_2 .

Foram também efetuados tratamentos térmicos na atmosfera ambiente em amostras de ThO_2 imersas em pó de ThO_2 , e em amostras em contato com o metal do porta-amostra; do mesmo modo que

o resultado anterior, as amostras termicamente em contato com o metal, apresentaram as amplitudes máximas dos picos 3 e 4 da CDTE cerca de 10 vezes maiores; os tratamentos térmicos foram de 1100°C durante 3 horas. Este comportamento sugere que os portadores de carga responsáveis pelos picos 3 e 4 estão relacionados com vacâncias de oxigênio.

A condutividade do ThO₂ é fortemente afetada pela temperatura da amostra e atmosfera envolvente. Por este motivo, foram realizadas experiências para detecção da CDTE em atmosfera de O₂ e de N₂ de uma amostra policristalina de ThO₂ tratada termicamente em atmosfera ambiente a 700°C durante 3 horas. Nessas experiências circulou-se gás através da câmara, durante todo o processo de medida da CDTE, sendo mantidos constantes a voltagem, o tempo e a temperatura de polarização. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.12. Pode-se verificar que a atmosfera da câmara não afeta a polarização obtida, sendo a carga total associada com a CDTE a mesma em ambos os casos: 2×10^{-10} C. As amplitudes dos picos de corrente são diferentes nos dois espectros devido à diferentes velocidades de aquecimento. Esse resultado pode ser explicado considerando-se que na região de temperaturas relativamente baixas em que são efetuadas as experiências, a atmosfera na câmara não causa desvios na estequiometria do óxido e portanto não há variação na concentração dos portadores de carga.

Com a finalidade de se verificar a influência da presença de vapor de água na superfície das amostras policristalinas de ThO₂ no espectro CDTE, foi desenvolvida a seguinte sequência experimental: a) medida de CDTE de amostra tratada termicamente em atmosfera ambiente, armazenada sob vácuo na câmara de medidas; b) análogo ao anterior, mas com absorvedor de água (sílica gel) dentro da câmara; c) análogo ao item a, mas saturando a amostra com água em uma de suas superfícies. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.13.

O uso da sílica gel não causa interferência na corrente de despolarização termicamente estimulada, mas a presença de vapor de água, causa um aumento acentuado na amplitude máxima do pico 2, relativamente às dos demais (3 e 4) resultado esse já observado no caso de polarização à temperaturas abaixo da temperatura ambiente (Figura 3.2).

III.3 – Dependência da Polarização Induzida com o Caráter Microestrutural do ThO₂

O estado de termoeletreto do ThO₂ foi tentativamente descrito como sendo devido à formação de carga espacial no volume do material, de modo que cada cristalito torna-se polarizado e que os contornos de grão funcionam como eletrodos bloqueantes internos. A carga associada com a polarização detectada, é uma heterocarga devida provavelmente a uma migração de portadores de carga por distâncias microscópicas com posterior armadilhamento. Devemos também considerar que a migração tanto pode ser produzida dentro do cristalito e bloqueada nos contornos de grão, como pode ser através dos contornos de grão que são conhecidos como caminhos de difusão⁽¹⁹⁾. Se essas hipóteses são corretas, variações microestruturais devem variar a polarização induzida porque variam o tamanho médio e consequentemente a densidade de cristalitos na amostra.

Um parâmetro de grande importância para o controle do tamanho médio de grão, é a temperatura de sinterização. No caso em que a polarização obtida é resultante da migração dos portadores dentro do cristalito com posterior armadilhamento nos contornos de grão, com o aumento da temperatura de sinterização há um aumento do tamanho médio dos cristalitos, tal que para $T_{s1} < T_{s2} < T_{s3}$, o tamanho médio dos cristalitos será $\bar{L}_1 < \bar{L}_2 < \bar{L}_3$. Seja n_1 a concentração de armadilhas e δ a distância mínima possível entre dois portadores de carga; por meio de um cálculo algébrico simples e admitindo que os portadores de carga sejam armadilhados nos contornos de grão, demonstra-se que $n_{11} > n_{12} > n_{13}$. Desse modo, quanto maior a temperatura de sinterização, maior o tamanho médio dos cristalitos e menor a concentração de armadilhas. Essa redução na concentração de armadilhas deverá acarretar um decréscimo na carga total associada com a CDTE.

O estudo de efeito da microestrutura na polarização elétrica, foi feito analisando-se os

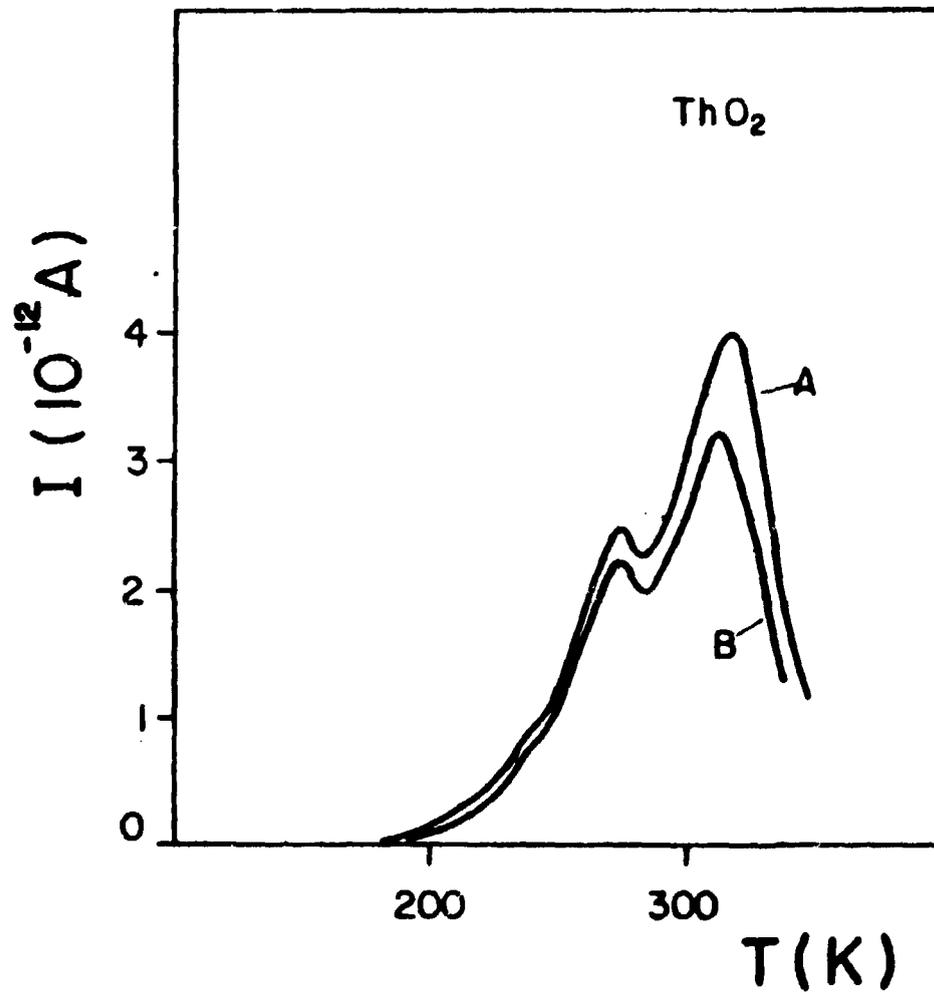


Figura 3.12 - Espectros de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas de uma Amostra Policristalina de ThO₂, Polarizada Sob Diferentes Atmosferas: O₂ (curva A) e N₂ (curva B)

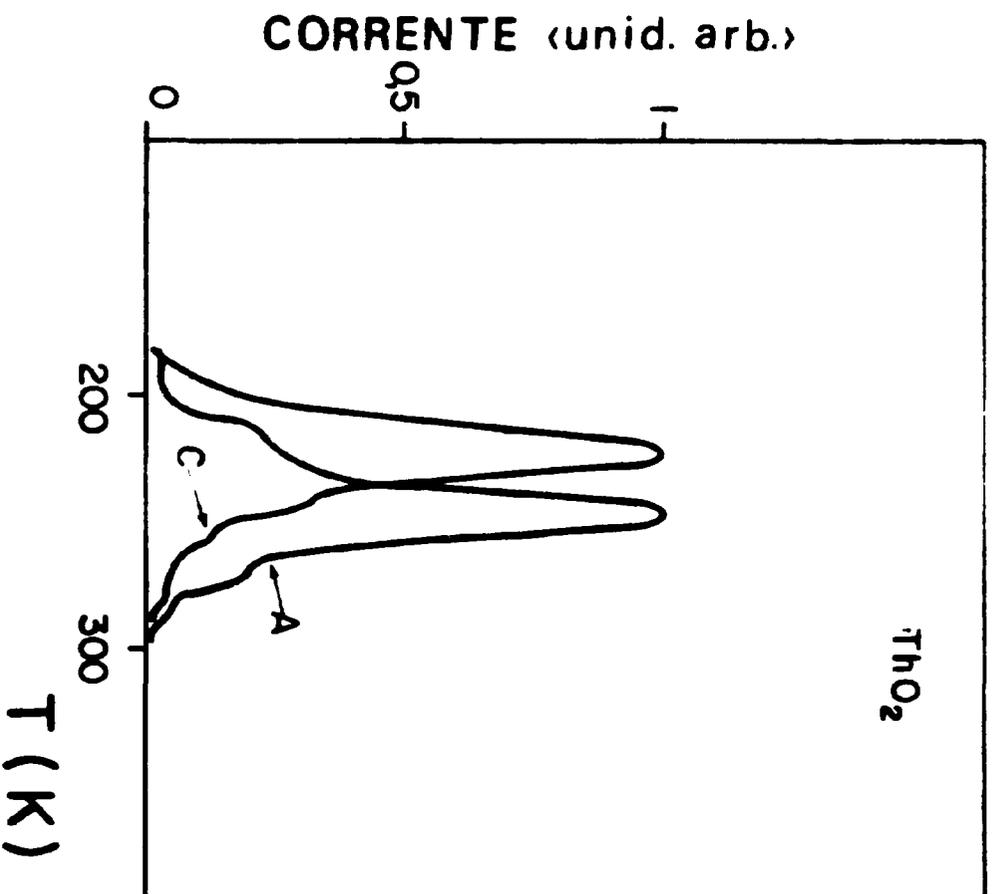
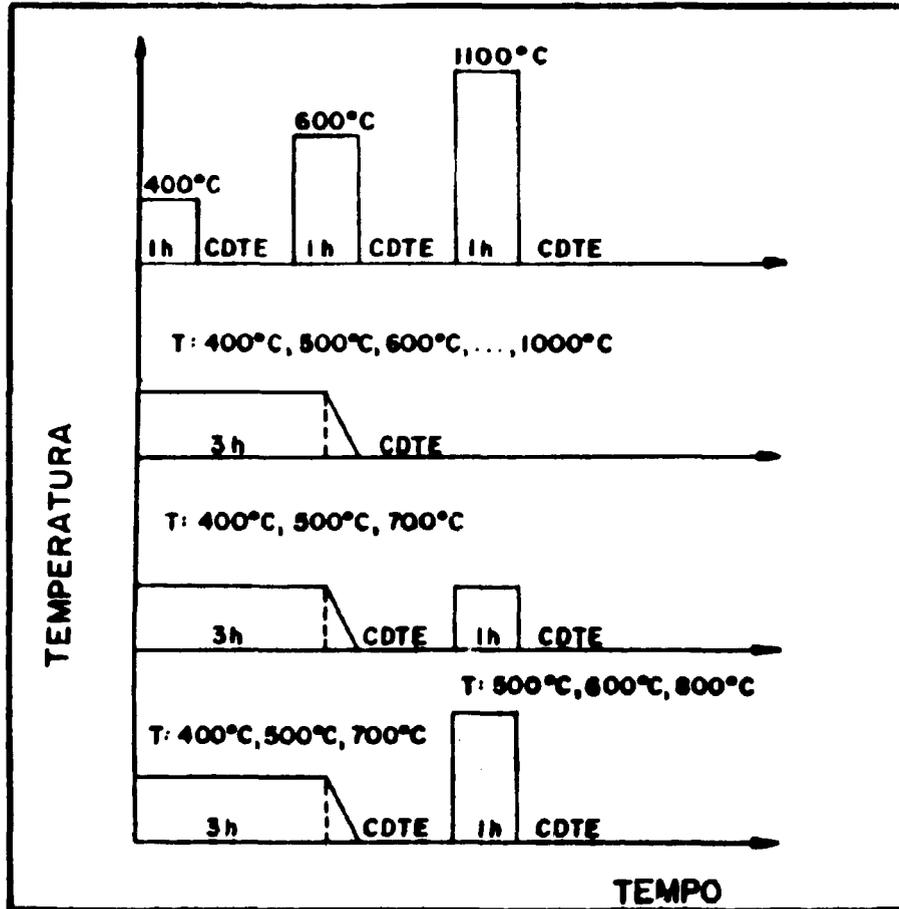


Figura 2.13 - CDTE de ThO₂, Policristalino: Com (A) e Sem (C) Presença de Vapor d'Água na Câmara Porta-Amostra

resultados de experiências de CDTE em amostras de ThO_2 sinterizadas sob diferentes temperaturas e submetidas a diferentes tratamentos térmicos pós-sinterização, conforme esquema abaixo.



Esquema das Sequências Experimentais Envolvendo Diferentes Tratamentos Térmicos Antes de Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas.

Uma amostra de ThO_2 foi sinterizada a 400°C durante 1 hora em atmosfera ambiente, com velocidades de aquecimento e resfriamento relativamente rápidas (a amostra foi introduzida na mufla a qual se encontrava a 400°C ; terminado o tempo de sinterização, a amostra foi retirada da mufla e colocada sobre uma placa de alumínio).

Feita a medida da CDTE a amostra foi novamente sinterizada segundo o procedimento experimental acima descrito, mas à temperaturas de 600°C e 1100°C .

Na Figura 3.14, tanto a amplitude máxima do pico 4, quanto a carga total associada à CDTE, são mostradas em função da temperatura de sinterização. Verifica-se uma diminuição tanto da amplitude máxima do pico 4 como da carga total associada para temperaturas de sinterização crescentes, de acordo

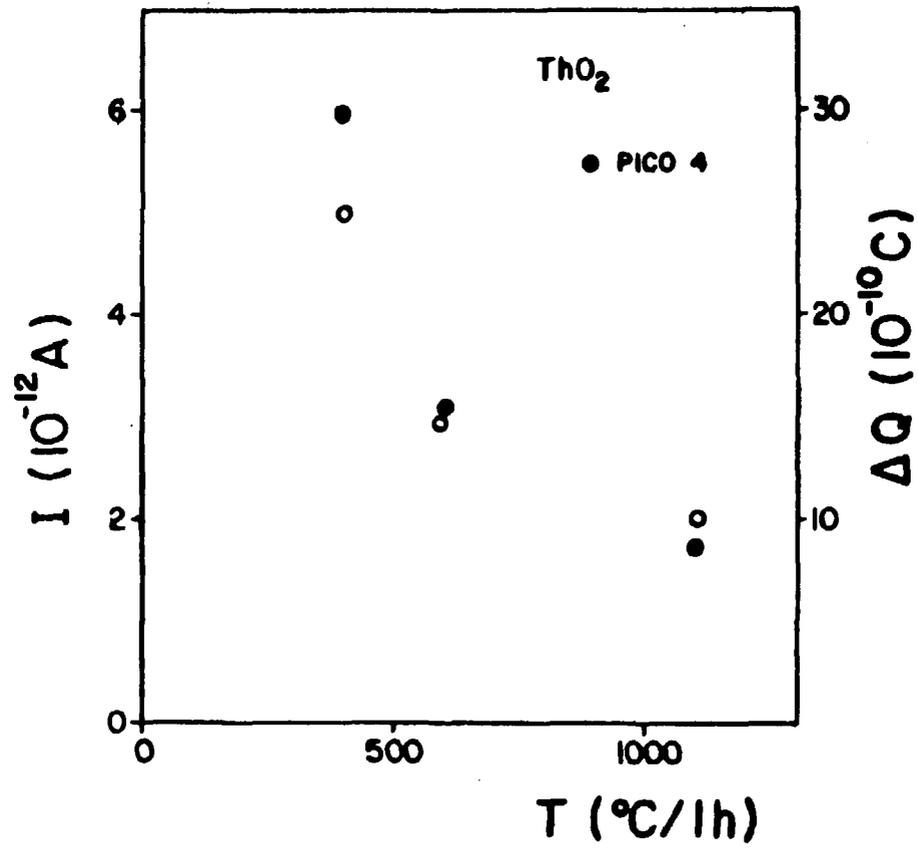


Figura 3.14 – Amplitude Máxima do Pico 4 da CDTE de uma Amostra Policristalina de ThO₂ em Função da Temperatura de Sinterização (●); Tempo de Sinterização: 1 h. Na Mesma Figura é Também Mostrada a Carga Associada à CDTE (○)

com o esperado, confirmando o mecanismo proposto para polarização de amostras policristalinas de ThO_2 .

Para um estudo mais detalhado da influência da microestrutura da cerâmica na polarização, amostras foram sinterizadas às temperaturas de 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 800°C, 900°C e 1000°C, em atmosfera ambiente durante 3 horas. Os tamanhos médios dos cristallitos dessas amostras, foram determinados pelo método de alargamento de linha do raio X.

Todas as experiências de CDTE foram efetuadas nas mesmas condições de polarização e de despolarização. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.15, onde estão representadas as amplitudes máximas dos picos 3 e 4 em função da temperatura de sinterização. Esses resultados, do mesmo modo que o anterior, mostram que quanto maior a temperatura de sinterização menor a amplitude da corrente de despolarização. Portanto, quanto maior for o tamanho médio do cristallito, menor a polarização induzida da amostra.

A Figura 3.16 mostra os valores da carga total associada em função da temperatura de sinterização.

Verifica-se que há uma discordância no comportamento para amostra sinterizada à 900°C. Este comportamento não é fácil de ser explicado, mas sabe-se que ocorre nessa temperatura uma espécie de diminuição de volume dos poros⁽¹⁴⁾.

O tamanho médio dos cristallitos das amostras policristalinas de ThO_2 sinterizadas a diferentes temperaturas foi determinado utilizando-se a técnica de alargamento de linha de raio-X.

A fórmula padrão utilizada foi⁽¹¹⁾:

$$D = \frac{0,94 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

onde

D tamanho médio de cristallito

λ 1.392 Å (linha $K\beta$ do Cu),

θ ângulo particular de reflexão considerado, e

β largura da meia altura. (valor teórico)

A largura da meia-altura experimental (B) é obtida considerando-se a variação da intensidade do feixe de raio-X difratado com o ângulo θ .

O valor de β (devido ao tamanho do cristallito), foi determinado por 2 métodos:

$$\beta = B - b = \beta_1$$

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2} = \beta_2$$

onde

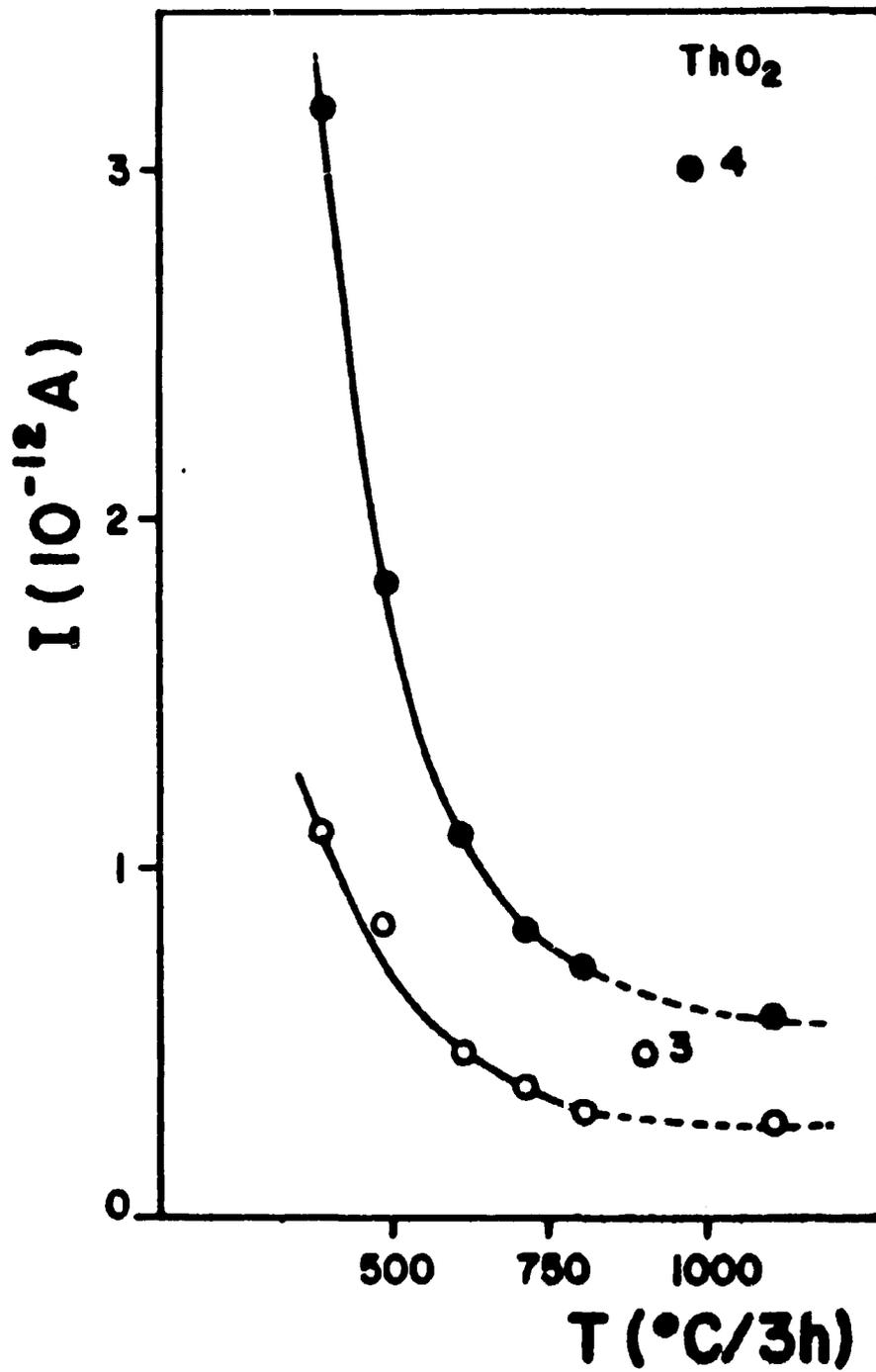


Figura 3.15 - Amplitudes Máximas dos Picos 3 e 4 de CDTE de Amostras Policristalinas de ThO₂, Sinterizadas Durante 3 horas em Atmosfera Ambiente

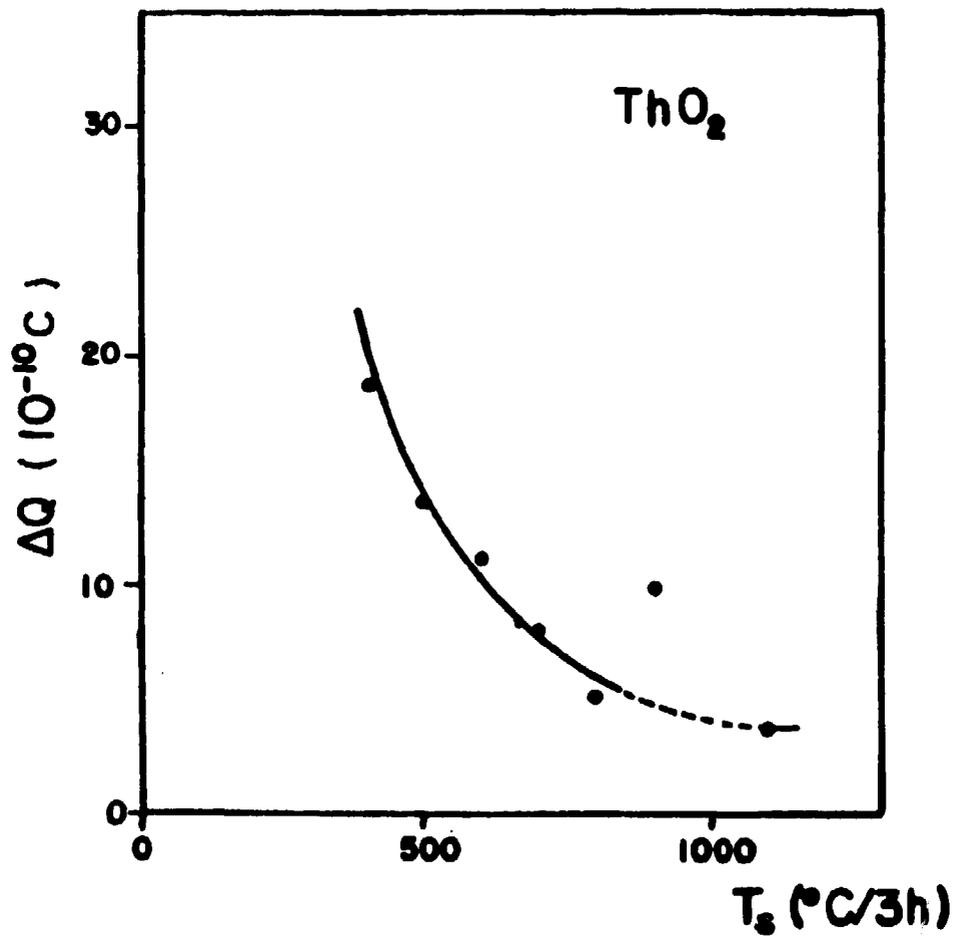


Figura 3.16 — Carga Total Associada com a CDTE de Amostras Policristalinas de ThO_2 , Sinterizadas Durante 3 horas em Atmosfera Ambiente

B é a largura total da meia-altura (valor experimental).

b é a largura da meia-altura de uma amostra padrão de um monocristal de silício, usada na calibração

Foi tomada a média dos dois valores de β determinados:

$$\beta = \sqrt{\beta_1 \beta_2}$$

calculando-se então o tamanho médio do cristalito.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.17, onde pode-se verificar um aumento do tamanho médio de cristalito para temperaturas de sinterização crescentes. A título de comparação, foi também determinado o tamanho médio de cristalito de uma amostra submetida à tratamento térmico pós-compactação, e de uma amostra comercial, compactada a quente a uma temperatura superior à 1800°.

Um modelo simples para a dependência da polarização induzida com o tamanho médio do cristalito, foi desenvolvido, levando em conta que os portadores de carga migram sob a ação de um campo dc e são parcialmente bloqueados nos contornos de grão. A acumulação de portadores de carga nos contornos de grão é limitada por uma distância mínima entre portadores, devido a um potencial repulsivo Coulombiano. Esse modelo simplificado leva a uma dependência linear da polarização induzida com a densidade de armadilhas, que por sua vez é inversamente proporcional ao volume médio do cristalito $\langle L \rangle^3$. Isso implica que a carga total associada à destruição do estado de eletreto, depende do tamanho médio dos cristalitos de acordo com a equação:

$$\Delta Q + \Delta Q_0 = \text{const.} \langle L \rangle^{-3}$$

onde

ΔQ_0 é uma constante

A Figura 3.18 mostra $\langle L \rangle^{-3}$ em função da temperatura de sinterização. O comportamento é análogo ao verificado para a amplitude máxima dos picos 3 e 4 da corrente de despolarização.

Na Figura 3.19, é mostrada a dependência da carga total associada à CDTE com $\langle L \rangle^{-3}$. Esses pontos correspondem à área sob o espectro de correntes de despolarização obtido para amostras sinterizadas à diferentes temperaturas, a fim de se obter amostras com diferentes tamanhos médios de cristalitos. Esse resultado está de acordo com a equação acima e confirma a proposição de que

$$\Delta P \propto \Delta Q \propto \eta_1 \propto \langle L \rangle^{-3}$$

onde

ΔP é a polarização induzida.

Foram também feitas algumas experiências a fim de se verificar a influência dos tratamentos térmicos pós-sinterização no espectro CDTE.

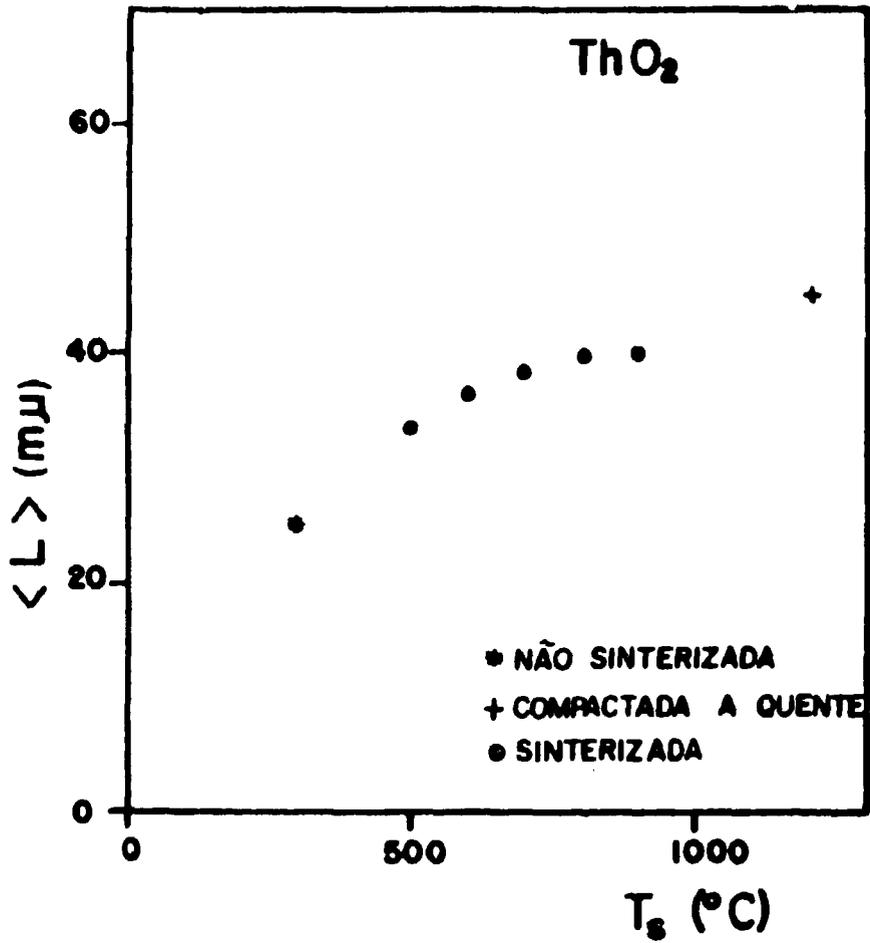


Figura 3.17 — Tamanho Médio de Cristalito Determinado pela Técnica do Alargamento de Linha de Raio-X de Amostras Policristalinas de ThO₂, Sinterizadas em Atmosfera Ambiente Durante 3 horas a Diferentes Temperaturas

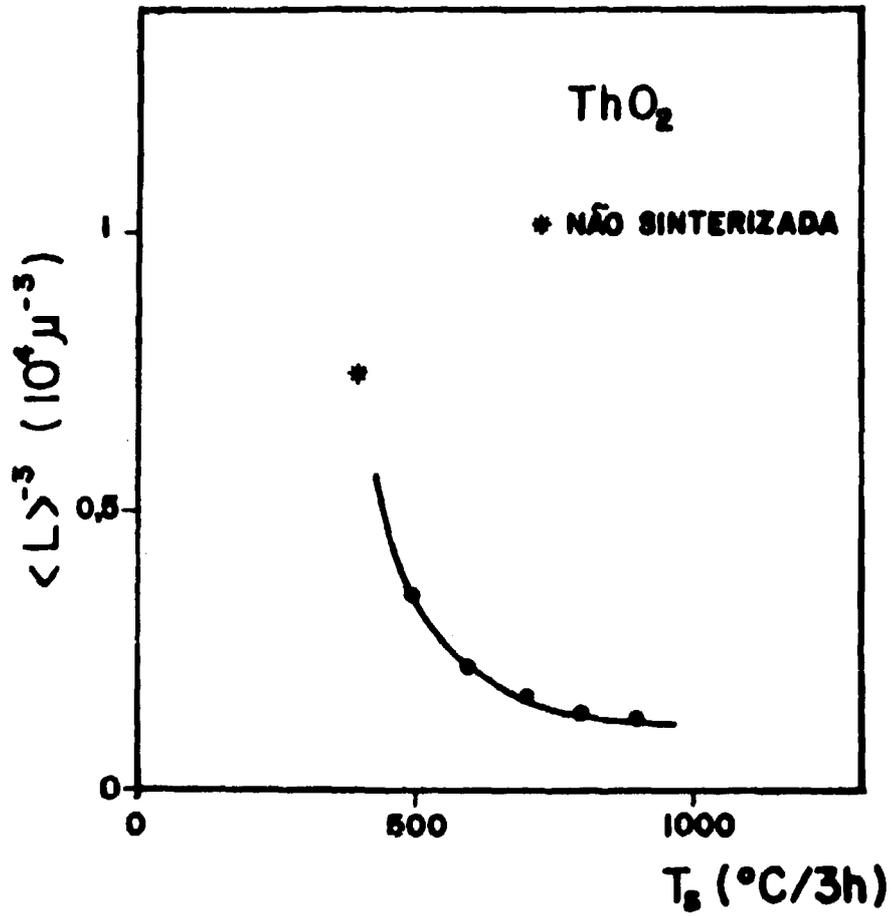


Figura 3.18 — Variação do Inverso do Volume Médio de Cristalito ($\langle L \rangle^{-3}$) com a Temperatura de Sinterização

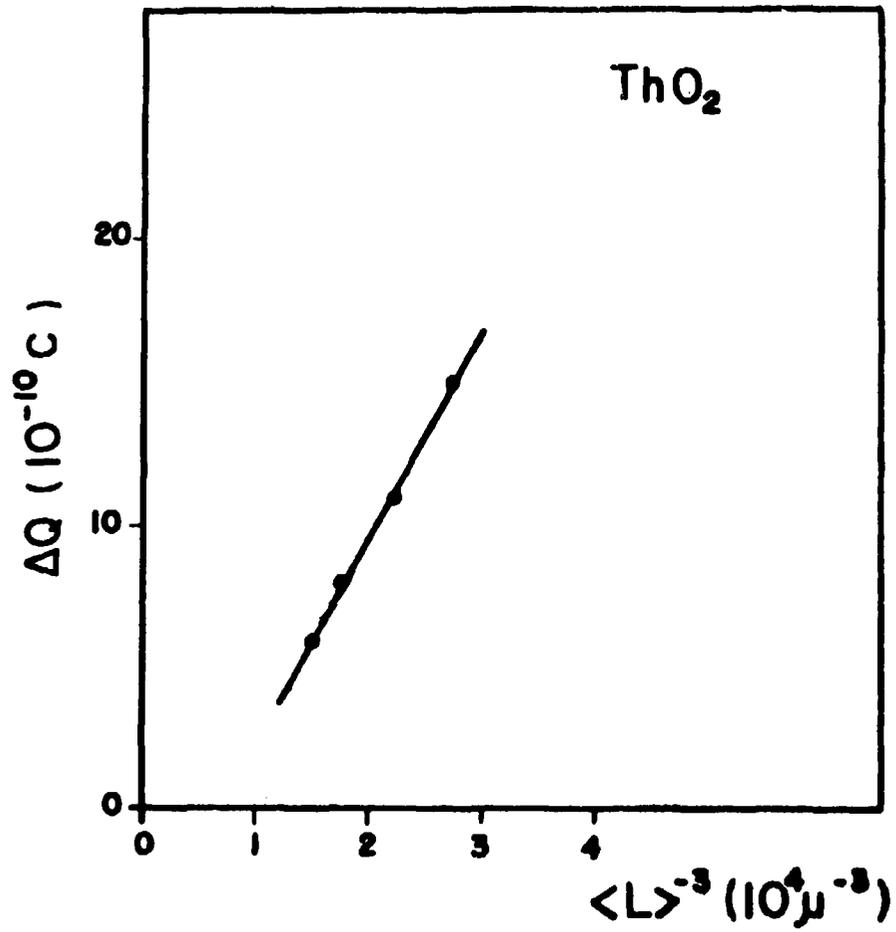


Figura 3.19 – Carga Total Associada à CDTE de Amostras Policristalinas de ThO_2 , Sinterizadas Durante 3 horas às Temperaturas de 500°C , 600°C , 700°C e 800°C , em Função do Inverso do Volume Médio de Cristalito

Amostras sinterizadas às temperaturas de 400°C, 500°C, 700°C e 1000°C foram tratadas termicamente durante uma hora na temperatura de sinterização. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 3.20, onde está representada a amplitude máxima do pico 4 em função da temperatura de sinterização. Verifica-se, comparando com a Figura 3.15, que os tratamentos térmicos na temperatura de sinterização não alteram a polarização obtida, indicando que não há alteração aparente na microestrutura da amostra.

Os tratamentos térmicos durante 1 hora, à temperaturas 100°C acima da temperatura de sinterização, produziram um decréscimo na polarização induzida como mostrado na Figura 3.21 onde está representada a amplitude máxima do pico 4 em função da temperatura de sinterização. Essa diminuição na amplitude é uma indicação de que há um crescimento dos cristalitos quando os tratamentos térmicos são efetuados a temperaturas superiores à de sinterização.

As condições iniciais do pó são de grande importância no grau de sinterização de uma cerâmica; por esse motivo, foram separadas 3 quantidades de pó de uma mesma remessa e tratadas termicamente a 400°C, 800°C e 1000°C; as amostras compactadas foram sinterizadas a 500°C durante 3 horas em atmosfera ambiente. Verifica-se um decréscimo na carga total associada com a CDTE, com o aumento da temperatura do tratamento térmico do pó, indicando, segundo o modelo proposto, que o tratamento do pó à temperaturas crescentes, favorece o crescimento dos cristalitos.

Os resultados obtidos mostram ser correta a equação proposta acima, provando que a medida da despolarização pode ser usada tanto na determinação relativa do tamanho médio dos cristalitos, quanto para o estudo de crescimento de grão em amostras policristalinas.

IV – CONCLUSÕES

As principais conclusões do estudo de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE) em ThO₂ são relacionadas a seguir:

- As amostras policristalinas de ThO₂ apresentam um espectro de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas na faixa de temperaturas entre 100K e 350K com pelo menos 5 picos de relaxação com amplitudes máximas em 190K, 225K, 240K, 260K e 285K.
- A polarização induzida em amostras policristalinas de ThO₂ depende linearmente da temperatura de polarização entre 180K e 375K, e da voltagem polarizante entre 150 V e 600 V.
- O aumento da velocidade de aquecimento durante a despolarização da amostra provoca um deslocamento, para temperaturas maiores, dos 5 picos de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas, com um conseqüente aumento nas suas amplitudes máximas.
- A polarização induzida em ThO₂ é de volume, e provavelmente devida à migração de portadores de carga dentro dos cristalitos da amostra.
- Os portadores de carga estão diretamente relacionados com a presença de defeitos pontiformes tipo O²⁻ na amostra. Os desvios na estequiometria evidenciam a participação de defeitos tipo O³⁻ no processo da polarização.
- A polarização induzida em amostras policristalinas de ThO₂ é inversamente proporcional ao volume médio de cristalito.

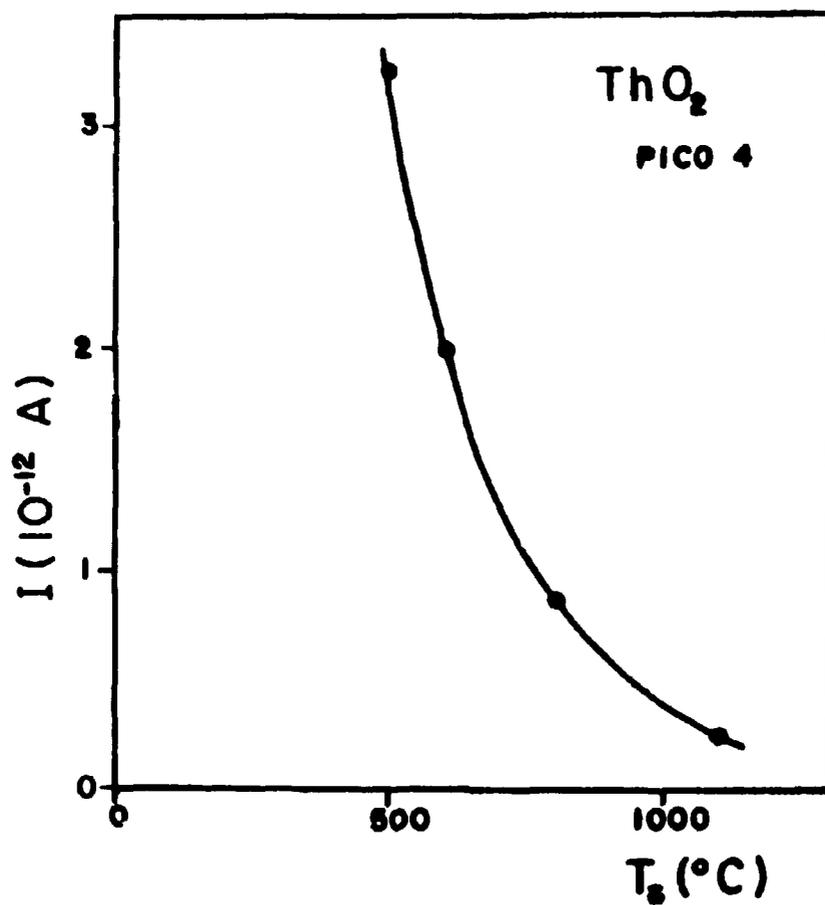


Figura 3.20 – Amplitude Máxima do Pico 4 da CDTE de Amostras Policristalinas de ThO₂, Tratadas Termicamente por 1 hora em Atmosfera Ambiente na Temperatura de Sinterização, em Função da Temperatura de Sinterização

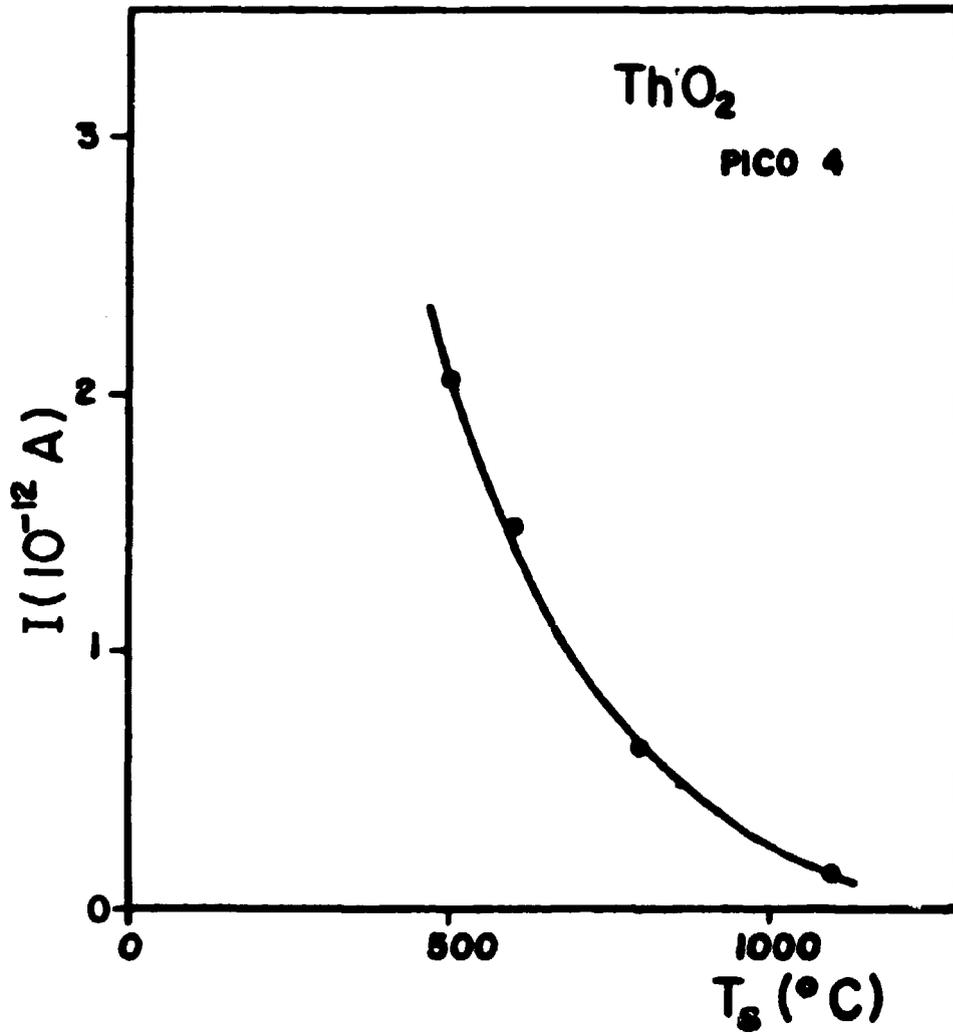


Figura 3.21 – Amplitude Máxima do Pico 4 da CDTE de Amostras Policristalinas de ThO₂, Tratadas Termicamente por 1 hora à Temperaturas 100°C acima de Temperatura de Sinterização, em Função da Temperatura de Sinterização

Os resultados obtidos sugerem a utilização da técnica de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas tanto no estudo de crescimento de grão, quanto do grau de não-estequiometria do material cerâmico.

Este trabalho pode ser complementado, efetuando-se experiências de detecção de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas, utilizando-se monocristais de ThO_2 dopado com impurezas aliovalentes a fim de se conhecer a contribuição dos complexos com características de dipolo elétrico resultantes.

ABSTRACT

Thermally Stimulated Depolarization Currents (TSDC) have been detected in polycrystalline samples of ThO_2 in the temperature range 100 K – 350 K. The induced polarization is found to be due to migration of charge carriers over microscopic distances with trapping at grain boundaries. Moreover the density of charges carriers released from trapping sites, upon heating the cooled previously dc biased specimen, decreases for increasing sintering temperature, suggesting the use of the technique to the study of grain growth in the bulk of ceramic nuclear oxides.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ANDERSON, R. C. Thoria and yttria. In: ALPER, A. M., ed. *High temperature oxides. Part II. Oxides of rare earths, titanium, zirconium, hafnium, niobium and tantalum*. New York, N. Y., Academic, 1970. p.1-40. (Refractory materials a series of monographs).
2. ANDO, K.; OISHI, Y.; HIDAKA, Y. Self-diffusion of oxygen in single crystal thorium. *J. chem. Phys.*, 65(7):2751-5, Oct. 1976.
3. ANDRIESH, A. M.; SHUTOV, S. D.; ABASHKIN, V. G.; CHERNII, M. R. Investigation of thermally stimulated depolarization current on amorphous films of As_2S_3 . *Sov. Phys. Semicond.*, 8(10):1254-7, Apr. 1975.
4. BATES, J. L. & SCHEMEL, R. R. *Electrical conductivity of thorium dioxide*. Richland, Wash., Battelle Pacific Northwest Laboratories, Jun. 1972. (BNWL-1671).
5. BUCCI, C. & FIESCHI, R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 12(1):16-9, Jan. 1964.
6. BUCCI, C.; FIESCHI, R.; GUIDI, G. Ionic thermocurrents in dielectrics. *Phys. Rev.*, 148(2):816-23, Aug. 1966.
7. BUDNIKOV, P. P. *The technology of ceramics and refractories*. Cambridge, Mass., MIT, 1964.
8. GROSS, B. *J. chem. Phys.*, 17:866, 1949.
9. HAMMOU, A. & DEPORTES, C. Electric conductivity and structure defects in ThO_2 at high temperature. 2. Study of ionic and electronic conductivities. *J. Chim. Phys.*, 71(7):1071-80, Jul. 1974.

(* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 do ABNT.

10. HAMMOU, A.; DEPORTES, C. H.; ROBERT, G. Electric conduction and structure defects in high temperature ThO₂. I. Experimental study of the total electrical conductivity of sintered ThO₂. *J. Chim. Phys.*, 68(7):1162-9, Jul. 1971.
11. HARADA, Y.; BASKIN, Y.; HANDWERK, J. H. Calcination and sintering study of thoria. *J. Am. Ceram. Soc.*, 45:253-7, Jun. 1962.
12. JARZEBSKI, Z. M. *Oxide semiconductors*. New York, N. Y., Pergamon, 1973.
13. KESSLER, A. In: SMYTH, D. M., ed. *Proceedings of the symposium on thermal and photostimulated currents in insulators*. [s.l.], Electrochemical Society, 1975.
14. KINGERY, W. D., ed. *Kinetics of high temperature processes: conference on . . . held in Dedham, Mass., June, 23-27, 1958*. Cambridge, Mass., MIT, 1959. (Technology press book science and engineering).
15. KOFSTAD, P. *High temperature oxidation of metals*. New York, N. Y., Wiley, 1966.
16. KOFSTAD, P. *Nonstoichiometry diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, N. Y., Wiley, 1972. (Wiley series on the science and technology of materials).
17. KOKOTT, C. *2nd Europhysical topical conference on lattice defects in ionic crystals, Berlin 1976*. [s.n.t.]. [Resumol].
18. LASKER, M. F. & RAPP, R. A. Mixed conduction in ThO₂ and ThO₂ - Y₂O₃ solutions. *Z. phys. Chem.*, 49:198-21, May 1966.
19. MCGEE, T. D. Grain boundaries in ceramic materials. In: OTTE, H. M. & LOCKE, S. R., ed. *Materials science research: proceedings of the 1964 Southern Metals/ Materials conference on advances in aerospace materials, held in Orlando, Florida, April 16-17, 1964. v.2*. New York, N. Y., Plenum, 1965. p.3-32.
20. MATTI, H. S. & SUBBARAO, E. C. Electrical conduction in CaO-doped thoria electrolytes. *J. electrochem. Soc.*, 123(11):1713-8, Nov. 1976.
21. MULLER, P. Determination on the conduction type in high-resistivity solids by thermally stimulated depolarization measurements: amorphous As₂Se₃. *Phys. Status Solidi*, A28:521-7, 1975.
22. NEDETZKA, T.; REICHEL, M.; MAYER, A.; VOGEL, H. Thermally stimulated depolarization. A method for measuring the dielectric properties of solid substances. *J. phys. Chem. (Washington)*, 74(13):2652-9, Jun. 1970.
23. PRAKASH, J. & FISCHER, F. Ionic thermocurrent and optical absorption studies of S²⁻-Vacancy dipoles in K1. *Phys. Status Solidi*, A39:499-507, 1977.
24. SHALGAONKAR, S. & NARLIKAR, A. V. *J. mater. Sci.*, 7:1465, 1972.
25. SIEGWART, J. D. & MORROW, A. J. Low-temperature polarization in impure SrTiO₃ ceramics. *J. appl. Phys.*, 47(11):4784-90, Nov. 1976.
26. TULLER, H. L. Ionic and electric conduction in thoria oxide electrolytes. In: OAK RIDGE NATIONAL LABORATORY. *Defects in insulating crystals: international conference on . . . held in Gatlinburg, Tennessee, 9-14 October, 1977*. Oak Ridge, Tenn., 1977. p.444-5. (CONF-771002(Absts.)).

27. WEISSERT, L. R. & SCHILEO, G. *Fabrication of thorium fuel elements*. Hinsdale, Ill., American Nuclear Society, 1968 (Monograph series on metallurgy in nuclear technology).



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IEATOMICA
Telex -- 011-23592 IENA BR