

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo Microestrutural dos Contornos de Grão em Estágio Inicial de  
Formação no Sistema Cerâmico ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Marcelo Antonio Donizetti Martinho**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA.

**Orientador: Prof. Dr. Edson Roberto Leite  
Co-orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro**

**\* bolsista Petrobras**

**São Carlos - SP  
2019**

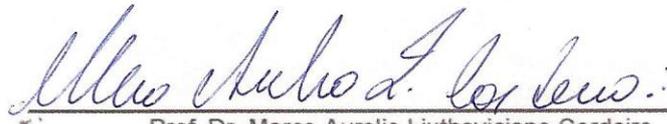


---

Folha de Aprovação

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcelo Antônio Donizetti Martinho, realizada em 28/08/2019:



Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro  
UFSCar



Prof. Dr. Miguel Adolfo Ponce  
U del Mar



Prof. Dr. Emerson Rodrigues de Camargo  
UFSCar

## **Dedicatória**

*Dedico essa dissertação a minha mãe Eliana e a minha irmã Isabel pelo apoio durante todos os caminhos escolhidos até aqui.*

*“A evolução do homem  
passa, necessariamente, pela  
busca do conhecimento. ”*

*Sun Tzu*

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, Prof. Edson R. Leite, pela oportunidade e confiança para a realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro, pela oportunidade, confiança, conselhos, apoio e orientação diária durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Elson Longo, pela disponibilidade das facilidades do CDMF para o desenvolvimento deste trabalho.

A todos meus amigos do LIEC-São Carlos, pelo apoio, amizade e caos.

Aos técnicos e funcionários do LIEC-São Carlos, pelo suporte.

As agências financiadoras FAPESP e Petrobras.

Ao laboratório LNNano/CNPEM-Campinas pelas facilidades que foram vitais a este projeto.

Aos professores e coordenadoria do PPGQ-Departamento de Química.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

## Lista de abreviatura

BF – *Bright field*

CSL – *Coincident site lattice* (pontos coincidentes na rede cristalina)

EDS - *Energy dispersive X ray spectroscopy* (Espectroscopia de raios X por dispersão de energia)

FIB – *Focused ion beam* (Feixe de íon focalizado)

HAADF – *High angle annular dark field* (Campo escuro de alto angulo)

MET – Microscopia eletrônica de transmissão

MEV – Microscopia eletrônica de varredura

STEM – *Scanning transmission electron microscopy* (Microscopia eletrônica de transmissão por varredura)

## Lista de Tabelas

Tabela 3.1.1- Alguns marcos históricos no estudo de contornos de grão. ....	7
Tabela 5.1.1- Informações sobre os precursores de acordo com as especificações dos seus respectivos fornecedores.....	30
Tabela 5.2.1- Equipamentos utilizados durante a realização deste projeto. ....	30

## Lista de Figuras

Figura 1.1- (a) ilustração do tradicional tetraedro de correlações em ciência e engenharia de materiais; (b) sistema de correlações sugerido por Peidong Yang.[1] (Adaptado).....	1
Figura 1.2- Representação de algumas interfaces. (a) filme fino de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) sobre titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ); (b) alta magnificação da interface $\text{WO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ ; (c) alta magnificação da interface $\text{WO}_3$ - vácuo (superfície).[8].....	2
Figura 3.1.1- Alguns exemplos de interface em materiais. (a) $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$ (sólido-vácuo, superfície) [17] (b) $\text{ZnO}_2$ (sólido-sólido, contorno de grão), (c) $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$ (superior) e $\text{SrTiO}_3$ (inferior) (sólido-sólido).[18].....	5
Figura 3.1.2- Imagens de microscopia eletrônica de varredura (campo escuro de alto ângulo) de um contorno de grão entre cristais de aluminato de magnésio (a) sem dopante e (b) dopado com itérbio. [24].....	6
Figura 3.1.3- Esquema de regiões de contornos de grão (a) alto ângulo, (b) baixo ângulo e (c) gêmeo. ....	8
Figura 3.1.4- Esquema de regiões de contorno de grão (a) incoerente, (b) semi-incoerente e (c) coerente em grãos adjacentes de distintas composições.....	8
Figura 3.1.5- (a)-(d) Ilustração de operações de rotação entre cristais (estrutura cúbica) adjacentes, mostrando maior estados de coincidência em (a) por coincidência total e em (d) por rotação de $36,9^\circ$ (posições coincidentes destacadas).....	9
Figura 3.1.6- Energia livre dos contornos de grão (estrutura cúbica, Cu) em relação a rotação dos grãos adjacentes. [59].....	9
Figura 3.2.1- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (campo escuro de alto ângulo) das seis estruturas discretas observadas por Harmer em amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3$ puras e dopadas (CaO, MgO, $\text{SiO}_2$ , $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) (a-f). (a) “limpa”; (b) monocamada; (c) bicamada; (d) tricamada; (e) nanocamada; (f) por molhamento.[10, 57, 61].....	11
Figura 3.2.2- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (campo escuro de alto ângulo) das seis estruturas discretas observadas em materiais metálicos. (a) “limpa”; (b) monocamada; (c) bicamada; (d) tricamada; (e) nanocamada e (f) molhamento. [10, 64, 66, 67] .....	12
Figura 3.2.3- (a) Os seis <i>complexions</i> de Dillon-Harmer e (b) suas representações como esferas rígidas entre paredes de espaçamento $D$ ; (c) gráfico de pressão do sistema (linha vermelha) e	

energia livre de Gibbs do sistema (linha azul) em função de $D$ , de acordo com a equação Equação 3.2.1.[9].....	13
Figura 3.2.4- (a) imagem alta resolução em microscópio eletrônico de varredura por transmissão do contorno de grão em Si dopado com Au mostrando a região de transição abrupta entre a estrutura bicamada e a limpa. (b) Sugestão de níveis de energia dos estados. c) diagrama esquemático de estrutura limpa, monocamada (metaestável). [68].....	15
Figura 3.2.5- (a) Esquema do diagrama eutético (Cu) e (b) diagrama de <i>complexions</i> esquemático sobreposto, mostrando regiões de existência de monocamadas e bicamadas. [70] .....	15
Figura 3.3.1.1- Diagrama de fases geral de temperatura em relação a composição ilustrando as regiões de domínio de cada sinterização. ....	17
Figura 3.3.1.2- Seis mecanismos distintos (densificantes e não densificantes) podem contribuir para a sinterização: (1) difusão superficial, (2) difusão a partir da superfície, (3) transporte de vapor, (4) difusão de contorno de grão, (5) difusão pela rede cristalina e (6) o fluxo de plástico (viscoso). ....	18
Figura 3.3.2.1- (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de $Al_2O_3$ com grãos anormais (maior tamanho) e normais. Em destaque, regiões de contorno de grão em monocamada (destaque em azul) e em tricamada (destaque em vermelho); (b) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das duas fases encontradas. [10].....	19
Figura 3.3.2.2- Mobilidade dos contornos de grãos em alumina dopada e não dopada, mostrando seis regimes distintos de mobilidade correspondentes aos seis <i>complexions</i> de Dillon-Harmer.[10] .....	20
Figura 3.4.1- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando camadas amorfas em algumas superfícies.[79].....	21
Figura 3.4.1.1- Diagrama de fase do sistema cerâmico $ZnO-Bi_2O_3$ . [85].....	22
Figura 3.4.1.2- Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a formação de uma fase amorfa na superfície e no contorno de grão. [86] .....	23
Figura 3.4.1.3- Espessuras médias versus temperatura em amostras saturadas (linhas amarelas) e insaturadas (linha roxa) de $Bi_2O_3$ . [79].....	23
Figura 3.5.1- Ilustração do processo de nucleação, crescimento e propagação de <i>complexions</i> . ....	24
Figura 4.1.1- (a) Imagem de um microscópio de feixe de íon focalizado (FIB); (b) Instrumentação simplificada de um FIB.[90] .....	26

Figura 4.1.2- Esquema mostrando o passo a passo de um procedimento de preparação de amostra utilizando um microscópio de feixe de íon focalizado. ....	27
Figura 4.2.1- Esquema em corte longitudinal de um microscópio eletrônico de transmissão .	28
Figura 6.1.1- a) Difratoformas de raios X das estruturas hexagonal do (a) ZnO e tetragonal do (b) Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	33
Figura 6.1.2- a) Difratoforma da estrutura cristalina das amostras de ZBA; b) Difratoforma da estrutura cristalina das amostras de ZBB. ....	34
Figura 6.2.1- (a) Amostra (pastilha) colocada no porta amostra de um microscópio de feixe de elétron focalizado; (b) Imagem capturada por detector de elétrons retroespalhados da superfície da amostra. Setas indicam os contornos de grãos ricos em Bi. (Amostra ZBA). ....	35
Figura 6.2.2- Processo inicial de preparo de lamelas por FIB. (a) Deposição de proteção de platina na área escolhida de trabalho. (b) e (c) ilustram a abertura de erosão em ambos lados da proteção de platina. (d) rotação da amostra para disponibilizar a amostra para posterior corte. (Amostra ZBA). ....	36
Figura 6.2.3- (a)-(b) Processo de corte, transporte e soldagem de lamelas. (a) Corte ao redor da área de trabalho escolhida; (b) Soldagem da ponta da agulha manipuladora na proteção de platina; (c) Transporte da amostra até o porta amostra escolhido. (d) Soldagem da amostra em um grid. (Amostra ZBA). ....	37
Figura 6.2.4- (a) e (b) São imagens das lamelas antes e depois de afinar do processo realizado para diminuir a espessura da lamela. (c) mostra as regiões de contorno de grão que foram possíveis visualizar após o procedimento. (Amostra ZBA). ....	37
Figura 6.3.1- Imagens que ilustram o procedimento de alinhamento do contorno de grão para que seja possível análise em MET. Imagem (a) anterior e (b) posterior ao alinhamento. ....	38
Figura 6.3.2- (a) Ângulo diedral entre as interfaces líquido-sólido no ponto triplo; (b) e (c) Fase de óxido de bismuto concentrada no ponto triplo se difundindo ao longo do contorno de grão com estruturas bem definidas, camadas duplas e triplas. ....	39
Figura 6.3.3- <i>Complexions</i> associados aos de Dillon e Harmer. Diagrama de <i>complexions</i> mostrando transições de primeira ordem e pontos críticos relacionando composição bulk e misorientação normalizados.[63] Adaptado. ....	40
Figura 6.3.4- (a) Ponto triplo com concentração de Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ; (b) Difusão de grande quantidade Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ao longo do contorno de grão. (Imagem de HAADF-STEM da mostra ZBA). ....	40
Figura 6.3.5- Imagens de HAADF-STEM da amostra de ZBA que ilustram diferentes estruturas de contorno de grão. (a) estrutura em transição de nanocamada e bicamada; (b) estrutura em tricamada. ....	41

Figura 6.3.6- Imagem de HAADF-STEM do contorno de grão (monocamada) da amostra ZBA. .....	42
Figura 6.3.7- Imagens de STEM (a) BF e (b) DF da amostra ZBA. Em destaque a seta mostrando uma região rica em bismuto.....	43
Figura 6.3.8- (a) Imagem de STEM da amostra ZBA para análise; (b)-a (d) Mapeamento EDS mostrando a seletividade aos elementos Zn (vermelho) e Bi (verde) confirmando a segregação majoritária de Bi na interface. ....	44
Figura 6.3.9- Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA. ....	45
Figura 6.3.10- Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA. ....	45
Figura 6.3.11- (a) Imagem de HAADF-STEM em alta magnificação de contorno de grão. (b) Presença de camada dupla de $\text{Bi}_2\text{O}_3$ entre o contorno de grão e o <i>bulk</i> do cristal indicado com a seta em vermelho. ....	46
Figura 6.3.12- (a) Varredura de EDS em linha da região de contorno de grão, para os elementos Zn (vermelho) e Bi (verde); (b) perfil de concentração da linha indicada em (a). ....	47
Figura 6.3.13- Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA. ....	48
Figura 6.3.14- (a) Imagem HAADF-STEM de contorno de grão e ponto triplo; (b) Magnificação na região de descontinuidade na estrutura de contorno de grão. ....	49
Figura 6.3.15- (a) Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão com descontinuidade; (b) Mapeamento EDS em linha seletivo aos elementos Zn e Bi; (c) Gráfico de EDS relacionando a posição da varredura em linha em relação a intensidade dos elementos. ....	50
Figura 6.3.16- Imagem de HAADF-STEM de um ponto triplo, mostrando em detalhe os parâmetros de rede do $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . ....	50
Figura 6.3.17- Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão e planos dos cristais que o compõem a amostra ZBB. ....	51
Figura 6.3.18- Imagens de alta resolução com estrutura monocamada indicada com seta em vermelho. (a) Imagem BF-STEM de contorno de grão. (b) Imagem HAADF-STEM de contorno de grão. (c) Imagem com alteração de contraste para clara visualização da estrutura indicada em vermelho. ....	52
Figura 6.3.19- Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão com organização de íons bismuto pela adsorção no final do plano (101) da amostra ZBB. ....	52
Figura 6.3.20- Imagens de HRTEM da amostra ZBB resolvidas no tempo. ....	54
Figura 6.3.21- Imagens de HRTEM da amostra ZBB resolvidas no tempo mostrando a formação de uma estrutura em forma de gota e sua migração em direção ao contorno de grão. ....	55

## Resumo

ESTUDO MICROESTRUTURAL DOS CONTORNOS DE GRÃO EM ESTÁGIO INICIAL DE FORMAÇÃO NO SISTEMA CERÂMICO ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Materiais policristalinos possuem interfaces sólido-sólido, conhecidas como contorno de grão. Tais interfaces foram, durante muito tempo, tratados como apenas uma região de defeitos entre os cristais (grãos), porém estudos recentes mostraram que tais interfaces possuem grande influência nas propriedades destes materiais. Com o avanço da tecnologia, estudos experimentais e teóricos sobre contornos de grão mostraram que tais interfaces podem ter estruturas próprias, denominadas *complexions*, e mudanças de fase entre si, alterando as propriedades e comportamento do material. Tais estudos levam a um objetivo que é a sobreposição de um diagrama de fases de estruturas de contorno de grão a um diagrama de fases *bulk*, que poderia proporcionar um controle refinado das propriedades dos materiais controlando composição, temperatura e condições de sinterização. Porém o estudo sobre *complexions* é novo e incompleto por ainda não ter grande quantidade de estudos sobre tal fenômeno e, uma área desenvolvida para a compreensão sobre contornos de grão é a engenharia de contorno de grão. O estudo realizado neste trabalho visou a visualização e compreensão do processo de segregação em interface e a conseqüente formação de *complexions* em estágio inicial no sistema ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, muito utilizado em varistores. Para tal fim, dois processos foram utilizados, a preparação de amostras com a seleção da área de trabalho com a técnica de feixe de íons focalizados (FIB) e a posterior visualização dos contornos de grão e seus respectivos fenômenos e estruturas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), onde foi possível a visualização de estruturas de contornos de grão já descritos na literatura e a comprovação de fenômenos transições de fase entre *complexions* e de nucleação que ocorrem de forma mais complexas, incluindo nucleação de *complexions* fora da interface.

## Abstract

MICROSTRUCTURAL STUDY OF GRAIN BOUNDARIES IN EARLY FORMATION STAGE IN ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CERAMIC SYSTEM: Polycrystalline materials have solid-solid interfaces known as grain boundary. These interfaces have long been treated as just a region of defects between the crystals (grains), but recent studies have shown that such interfaces have a major influence on material properties. With the advancement of technology, experimental and theoretical studies about grain boundaries have shown that such interfaces can have their own structures, called complexions, and phase changes among themselves, altering the properties and behavior of the material. Such studies lead to an objective that is to superimpose a phase diagram of grain boundary structures to a bulk phase diagram, which could provide a refined control of material properties by controlling composition, temperature and sintering conditions. However, the study of complexions is new and incomplete because there is not a large amount of studies on this phenomenon and one area developed for understanding grain boundaries is grain contour engineering. The study carried out in this work aimed at the visualization and understanding of the process of segregation in interface and the consequent formation of early stage complexions in the ZnO / Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, widely used in varistors. For this purpose, two processes were used: the preparation of samples with the selection of the work area with the focused ion beam (FIB) technique and the subsequent visualization of the grain outlines and their respective phenomena and structures by transmission electron microscopy (TEM), where it was possible to visualize grain boundary structures already described in the literature and to prove the more complex phase transitions between complexions and nucleation, including nucleation of complexions outside the interface.

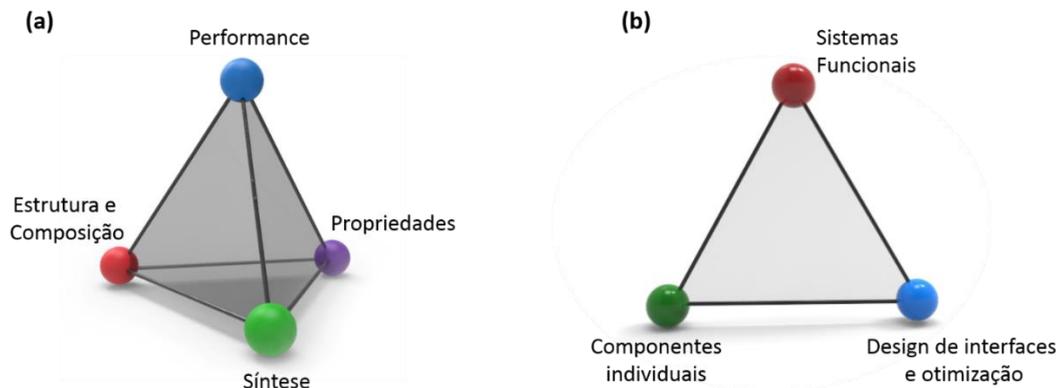
## Sumário

1. Introdução .....	1
2. Objetivos .....	4
3. Revisão da Literatura .....	5
3.1. Interfaces e Contornos de Grãos .....	5
3.2. Engenharia de Contorno de Grão - <i>Complexions</i> .....	9
3.3. Sinterização, Controle Microestrutural e <i>Complexions</i> .....	16
3.3.1. Fundamentos do Processo de Sinterização .....	16
3.3.2. <i>Complexions</i> e Evolução Microestrutural .....	18
3.4. Sinterização Ativada, <i>Complexions</i> e o Sistema ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	20
3.4.1. O Sistema ZnO-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	22
3.5. Visão Geral e Desafios .....	24
4. Técnicas Avançadas de Microscopia Eletrônica .....	25
4.1. Feixe de íon focalizado .....	25
4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) .....	27
5. Materiais e Métodos .....	30
5.1. Materiais .....	30
5.2. Equipamentos Utilizados .....	30
5.3. Processo de sinterização e Polimento das Pastilhas .....	31
5.4. Caracterizações .....	31
5.4.1. Difração de Raios X .....	31
5.4.2. Feixe de Íons Focalizados .....	32
5.4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	32

6	Resultados e Discussão .....	33
6.1	Caracterização por Raios X .....	33
6.2	Preparo das Amostra por FIB .....	34
6.3	Análise das Estruturas de Contorno de Grão por Microscopia Eletrônica de Transmissão .....	38
7	Conclusões .....	56
8	Sugestões para Trabalhos Futuros .....	<b>Erro! Indicador não definido.</b>
9	Referências Bibliográficas .....	57

## 1. Introdução

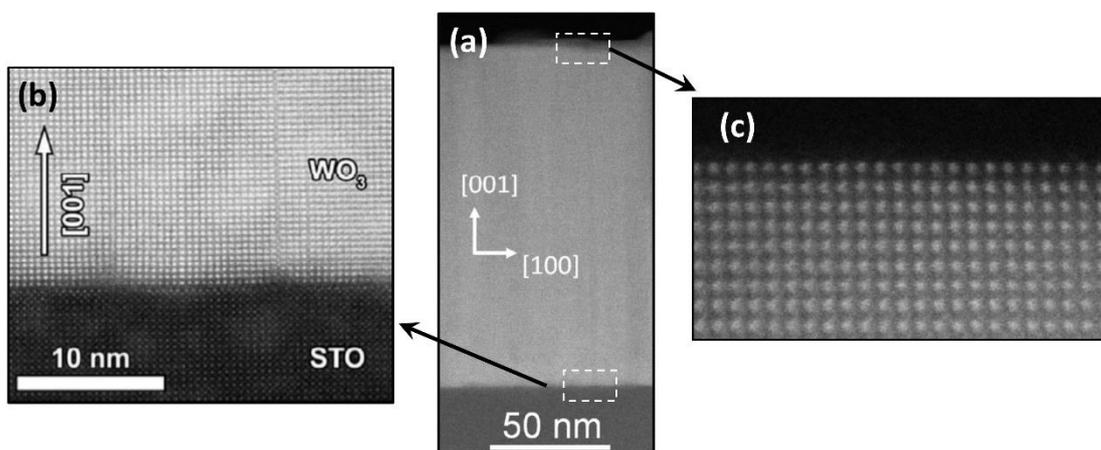
Ciência e química de materiais tem remodelado a sociedade pelo contínuo desenvolvimento e design de novos materiais, cujos estudos se baseiam na compreensão de como o processamento afeta suas estruturas, propriedades e desempenho (relações processamento-estrutura-propriedades), tradicionalmente representado pelo tetraedro de correlações da Figura 1.1(a).



**Figura 1.1-** (a) ilustração do tradicional tetraedro de correlações em ciência e engenharia de materiais; (b) sistema de correlações sugerido por Peidong Yang.<sup>1</sup> (Adaptado)

Interfaces, que são regiões que separam duas fases/estruturas distintas (quimicamente e/ou estruturalmente) está sempre presente nesses materiais (Figura 1.2). O tipo de interface predominante em materiais policristalinos é a região entre grãos (cristalitos), denominado contorno de grão (Figura 1.2 (b)). O contorno de grão representa uma região de transição entre grãos com distintas orientações cristalográficas, cujas posições atômicas diferem daquelas encontradas nos grãos. Em geral, se os grãos adjacentes diferirem em composição química e /ou fase cristalina, a interface entre eles é comumente chamada de interfase ou contorno de fase. Devido à sua natureza estrutural/química e sempre presente em materiais policristalinos, os contornos de grão desempenham papel fundamental nas propriedades dos materiais. Por exemplo, interfaces metal-óxidos controlam a cinética de corrosão em várias ligas metálicas<sup>2</sup> e a foto-oxidação e foto-redução em catalizadores;<sup>3</sup> estrutura e composição de interfaces óxido-óxido podem aprimorar o desempenho de células a combustível de óxidos

sólidos (SOFCs),<sup>4</sup> células solares,<sup>5</sup> dispositivos termoelétricos,<sup>6</sup> e controlar a condutividade elétrica em filmes finos.<sup>7</sup>



**Figura 1.2-** Representação de algumas interfaces. (a) filme fino de óxido de tungstênio ( $\text{WO}_3$ ) sobre titanato de estrôncio ( $\text{SrTiO}_3$ ); (b) alta magnificação da interface  $\text{WO}_3$ -  $\text{SrTiO}_3$ ; (c) alta magnificação da interface  $\text{WO}_3$ - vácuo (superfície).<sup>8</sup>

Apesar da sua importância, o entendimento dos contornos de grão ainda está em seu início, sendo necessário estudos para prover correlações fundamentais das estruturas/composição química e as propriedades resultantes dos materiais. Por exemplo, um dos estudos mais recentes e importante sobre contornos de grãos na última década foi realizado por Harmer e Dillon,<sup>9-11</sup> que puderam identificar seis diferentes estruturas de contorno de grão (“complexions”) em materiais policristalinos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dopados e por microscopia eletrônica, cujo comportamento estrutural sugere possíveis “transições de fases” (distintas daquelas encontradas no “bulk”). Essa complexidade estrutural pode ser representada pela modificação do tetraedro de correlações (Figura 1.1(a)), onde a produção de sistemas funcionais é correlacionada os seus componentes individuais (e.g., átomos, cristalitos, dopantes, segregações, etc.) e as interfaces desses sistemas (Figura 1.1(b)).

Em face desse cenário, essa dissertação se dedica ao estudo da formação de contornos de grão em estágios iniciais de desenvolvimento por técnicas avançadas de microscopia eletrônica. O intuito de estudar o início da formação dessas estruturas foi a de fornecer a compreensão das fases preliminares da estruturação e evolução química dessas

regiões, de forma que os dados resultantes possam ser utilizados para futuros modelos de predição estrutural.

Para esse fim foi escolhido o sistema cerâmico de óxido de zinco com adições de óxido de bismuto ( $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$ ). Esse sistema possui dois importantes fatores para estudo. Sistemas  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  são conhecidos por serem usados como varistores,<sup>12,13</sup> cujo comportamento não-ôhmico é influenciado pelos contornos de grão.<sup>14</sup> Essas mesmas interfaces são as responsáveis pela atividade fotocatalítica em compósitos  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  pelo controle da recombinação excítons (i.e., elétrons e buracos).<sup>15</sup> O processamento do sistema  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  é caracterizado pela sinterização ativada, onde pequenas quantidades de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (0,05-0,5 %) promovem uma maior sinterabilidade do  $\text{ZnO}$  pela formação de uma camada nanométrica de maior mobilidade (“premelting”- camada de pré-fusão) sobre as partículas de  $\text{ZnO}$ , em temperaturas eutéticas ( $\sim 738$  °C).<sup>16</sup> Tal camada nanométrica responsável pela maior sinterabilidade do  $\text{ZnO}$  é a mesma estrutura que irá se tornar parte dos contornos de grão do sistema, i.e., estudar a formação dos contornos de grão no sistema  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  também reflete no estudo concomitante da sinterização ativada.

Para o estudo e compreensão dessas estruturas, contornos de grão de interesse do sistema policristalino  $\text{ZnO-Bi}_2\text{O}_3$  foram retirados e preparados em forma de lamela por Feixe de Íon Focalizado (FIB- *focused ion beam*) e analisados por microscopia eletrônica de transmissão com correção de aberração. Esse último equipamento tem a capacidade de resolução espacial de até 0,6 angstroms (modo transmissão-varredura), possibilitando a identificação das posições atômicas de amostras finas das estruturas estudadas.

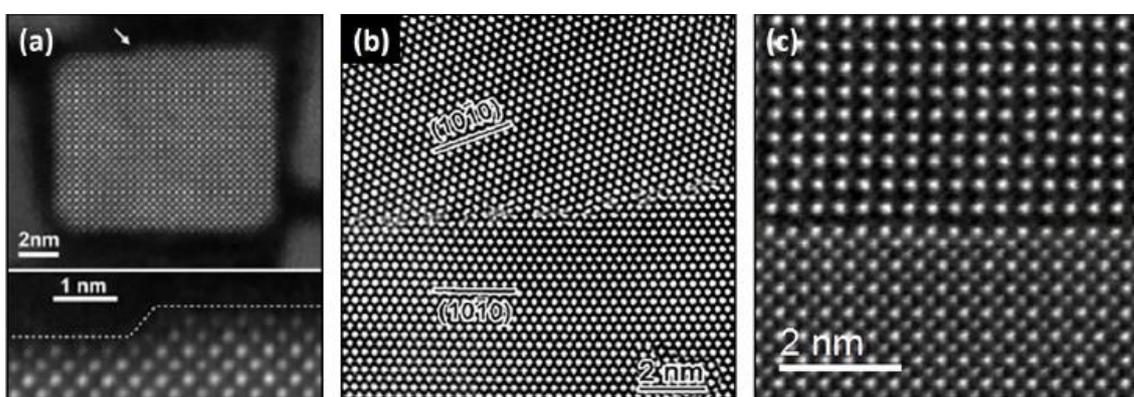
## 2. Objetivos

O presente projeto de mestrado tem como objetivo o estudo das estruturas de contorno de grão em estágio inicial de formação, pelo estudo do sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com a observação direta das por microscopia eletrônica de transmissão, em resolução atômica. Assim, espera-se a visualização das estruturas de contorno de grão e os processos de transição de fase para obter a compreensão dos fenômenos e controle das estruturas de contorno de grão e, conseqüentemente, nas propriedades dos materiais.

### 3. Revisão da Literatura

#### 3.1. Interfaces e Contornos de Grãos

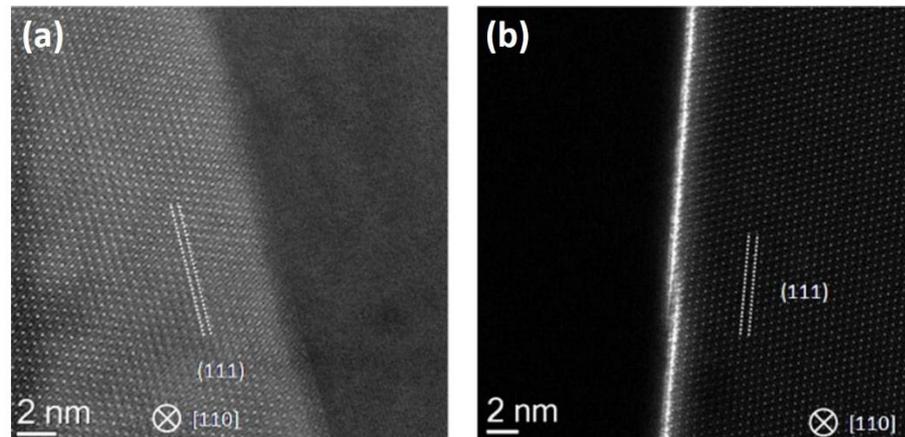
Uma interface é a área que separa duas regiões com características distintas; em sólidos, é caracterizada por uma região de escala nanométrica que pode separar o sólido de um gás/vácuo, como ilustrado na Figura 3.1.1(a), e entre cristalitos de uma mesma ou distinta composição/fase, como ilustrado na Figura 3.1.1(b-c). De forma geral, as interfaces entre sólidos policristalinos são denominados contornos de grão, e podem ser constituídos pela simples desorientação (Figura 3.1.2(a)) entre os cristais a estruturas mais complexas, notoriamente quando há variação de composição química entre os cristalitos e os contornos de grão (Figura 3.1.2(b)).



**Figura 3.1.1-** Alguns exemplos de interface em materiais. (a)  $\text{SrTi}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_3$  (sólido-vácuo, superfície)<sup>17</sup> (b)  $\text{ZnO}_2$  (sólido-sólido, contorno de grão), (c)  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  (superior) e  $\text{SrTiO}_3$  (inferior) (sólido-sólido).<sup>18</sup>

Desde 1880, quando Sorby mostrou pela primeira vez micrografias ópticas de um aço blister para demonstrar a presença de grande número de grãos com várias formas e tamanhos, junto aos seus contornos de grãos,<sup>19</sup> interfaces têm sido apontados como um dos constituintes em sólidos de fundamental importância. Devido a correlação entre microestrutura e propriedades (Figura 1.1(a)) ou das interfaces e propriedades (Figura 1.1(b)), o controle da estrutura e composição dessas regiões aprimoram ou adicionam novas propriedades aos materiais, como no controle da fragilidade e corrosão em metais,<sup>20,21</sup> aumento do desempenho

de células solares,<sup>22</sup> aprimoramento das propriedades termomecânicas em materiais cerâmicos,<sup>23</sup> etc.



**Figura 3.1.2-** Imagens de microscopia eletrônica de varredura (campo escuro de alto ângulo) de um contorno de grão entre cristais de aluminato de magnésio (a) sem dopante e (b) dopado com itérbio.<sup>24</sup>

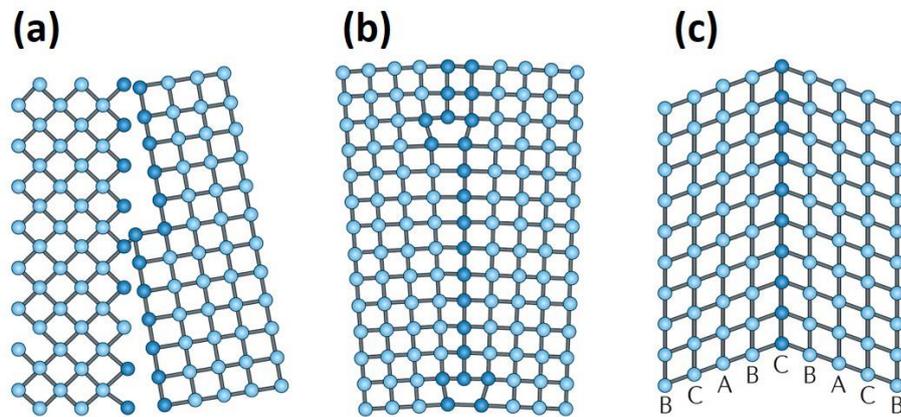
Durante as últimas décadas, o estudo de interfaces promoveu importantes avanços científicos no entendimento dos contornos de grãos, tendo alguns dos mais significativos marcos históricos mostrados na Tabela 3.1.1, de acordo com os anos de desenvolvimento. Por outro lado, as regiões de contorno de grão foram tratadas como simples regiões de defeito ou assimetria entre os grãos (Figura 1.2), onde as propriedades dos materiais eram influenciadas apenas pela (média) das desorientações cristalográficas dos cristalitos adjacentes,<sup>25-27</sup> como mostrado na Figura 3.3.1. Embora vários avanços tenham sido alcançados com estes estudos na elucidação de várias propriedades dos materiais, apenas recentemente contornos de grãos foram apontados como estruturas com composição, estrutura e características físico-químicas próprias (*e.g.*, com transições de fase distintas do *bulk*).<sup>28,29</sup>

**Tabela 3.1.1-** Alguns marcos históricos no estudo de contornos de grão.

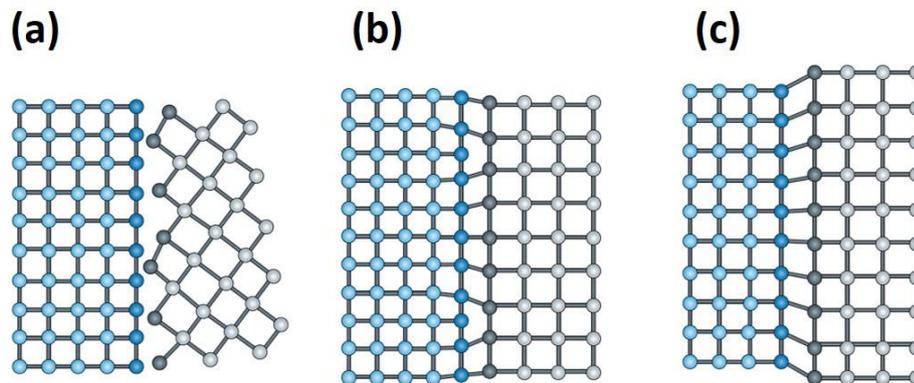
Ano	Marco Históricos
1900-1940s	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estruturas amorfas intercristalinas<sup>30</sup></li> <li>• Sítios coincidentes (CSL)<sup>31</sup></li> <li>• Teoria de transição de rede<sup>32</sup></li> <li>• Abordagem geométrica e topológica dos contornos de grão<sup>33</sup></li> </ul>
1950-1960s	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Teoria de deslocação em baixo angulo <sup>34</sup></li> <li>• Estruturas em bicristais<sup>35</sup></li> <li>• Termodinâmica dos contornos de grão <sup>36</sup></li> <li>• Observações de regiões de contorno de grão por microscopia eletrônica <sup>37-39</sup></li> </ul>
1970-1980s	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Estudos por microscopia de alta resolução de contornos de grão<sup>40</sup></li> <li>• Estudo de sítios coincidentes em estruturas hexagonais <sup>41</sup></li> <li>• Correlação entre cálculos teóricos e experimentais <sup>40,42,43</sup></li> <li>• Contornos de grãos em materiais nanocristalinos <sup>44</sup></li> </ul>
1900-2000s	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Análise de textura em microescala <sup>45</sup></li> <li>• Estudos de grãos/contornos de grão por microscopia eletrônica de varredura e difração de elétrons retroespalhados<sup>46</sup></li> <li>• Correlação entre estrutura dos contornos de grão e propriedades em materiais policristalinos e nanocristalinos<sup>47-51</sup></li> <li>• Estudos da junção tripla de grãos<sup>52-54</sup></li> <li>• Evidência de contornos de grãos como estruturas aparte do bulk (estrutura, composição e características físico-químicas próprias- <i>e.g.</i>, transição de fase) <sup>10,55,56</sup></li> </ul>

A descrição geométrica dos contornos de grão é baseada no grau de desorientação entre os grãos adjacentes, agrupados em três grupos: contornos de alto ângulo (desorientação maior que 15°), baixo ângulo (desorientação menor que 15°) e gêmeos. Quando os grãos adjacentes são de composição distinta, o termo coerência é usado para referenciar o grau de alinhamento das entidades atômicas. Em interfaces incoerentes, a correspondência atômica é suficientemente baixa para que não haja correspondência de planos e linhas de átomos através da interface, mesmo localmente; em interfaces semi-coerentes, o desalinhamento entre

as duas estruturas cristalinas é suavizado por deslocamentos da rede; desadequados periódicos na interface; já em interfaces totalmente coerentes, há continuidade de rede na interface, com presença de tensões de rede.<sup>57</sup>

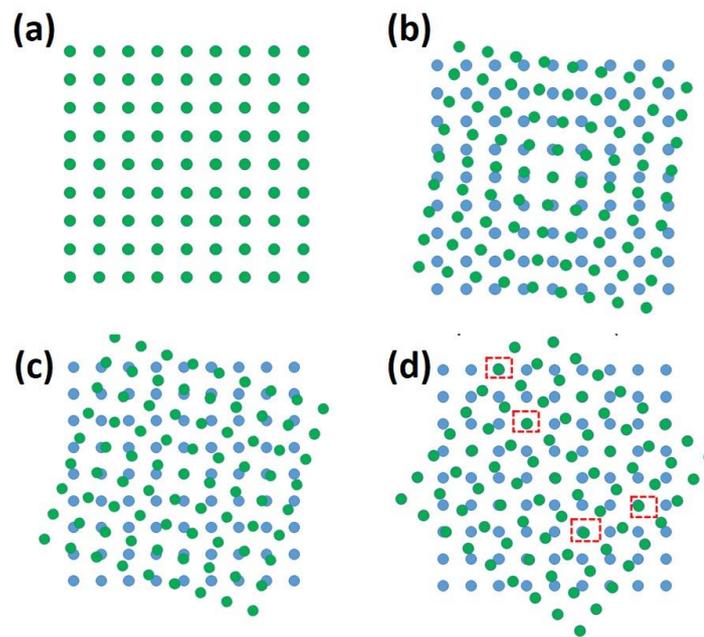


**Figura 3.1.3-** Esquema de regiões de contornos de grão (a) alto ângulo, (b) baixo ângulo e (c) gêmeo.

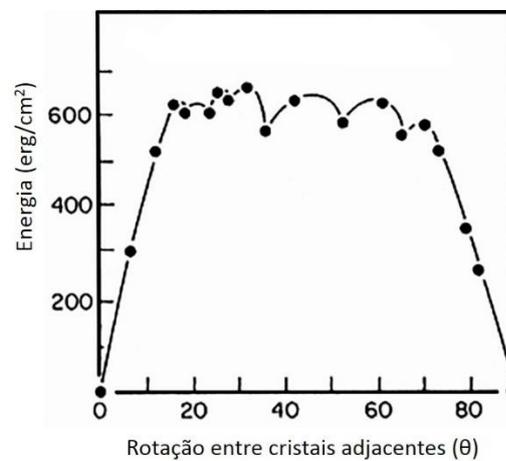


**Figura 3.1.4-** Esquema de regiões de contorno de grão (a) incoerente, (b) semi-incoerente e (c) coerente em grãos adjacentes de distintas composições.

Adicionalmente, há algumas orientações especiais entre grãos adjacentes conhecidos como sítios coincidentes de rede (CSL- *coincident site lattice*), baseado no conceito que a energia de Gibbs do contorno de grão é baixa quando há maior coincidência de posições atômicas entre grãos adjacentes, o que pode ser visualizado por rotações desses cristais adjacentes, como mostrado para uma estrutura cúbica (Figura 3.1.5) e sua resultante energética (Figura 3.1.6) para o cobre.



**Figura 3.1.5-** (a)-(d) Ilustração de operações de rotação entre cristais (estrutura cúbica) adjacentes, mostrando maior estados de coincidência em (a) por coincidência total e em (d) por rotação de  $36,9^\circ$  (posições coincidentes destacadas).



**Figura 3.1.6-** Energia livre dos contornos de grão (estrutura cúbica, Cu) em relação a rotação dos grãos adjacentes.<sup>57</sup>

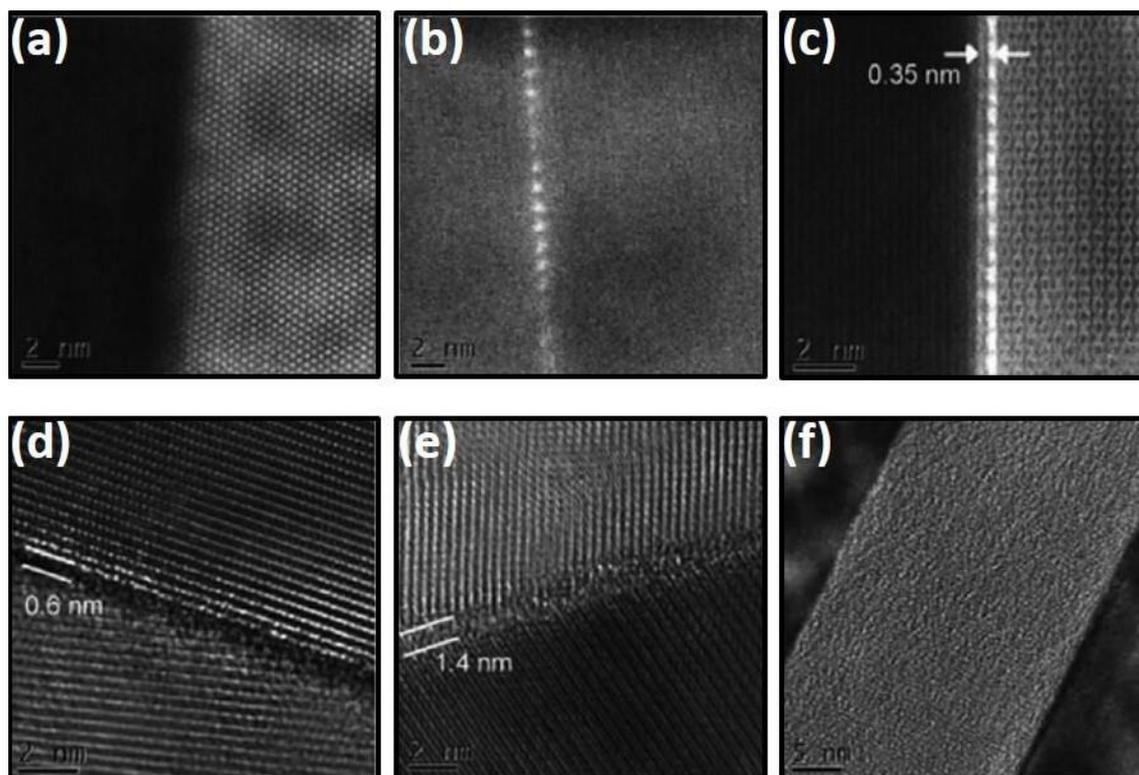
### 3.2. Engenharia de Contorno de Grão - *Complexions*

Como discutido anteriormente, o controle microestrutural dos materiais está relacionado a suas propriedades. Em decorrência da dependência com as regiões de interface,

notoriamente os contornos de grão em policristalinos, processamentos específicos para o controle da formação dessas estruturas visando o aprimoramento das propriedades dos materiais é conhecido como engenharia de contorno de grão.<sup>19</sup>

Ao longo de décadas, contornos de grãos foram mais correlatos a uma região de transição entre cristalitos ou defeito estrutural, considerando que os contornos de grãos existentes no mesmo material possuíam as propriedades/natureza semelhantes. No entanto, na última década, alguns estudos têm sugerido que contornos de grãos são presentes em múltiplos estados (ou fases), caracterizando uma estrutura distinta do *bulk*, possuindo características físico-químicas próprias.<sup>56</sup> Os principais estudos sobre tais observações foram feitos por Harmer e Dillon<sup>9,10,55,56,58</sup> e mais tarde por Luo,<sup>16,55,59,60</sup> onde houve um aprimoramento do estudo por uma abordagem termodinâmica das formações estruturais. Os estudos originais se basearam na observação de contornos de grão de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com vários aditivos/dopantes, onde foi possível identificar seis estruturas distintas.

Para explicar essas estruturas de contornos de grão nos sistemas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi sugerido a existência de estados múltiplos chamados *complexions*. Tais estruturas são caracterizadas por diferentes quantidades de segregação de impurezas e relacionados ao tipo de estrutura de contorno de grão resultante (limpa, monocamada, bicamada, tricamada, nanocamada e por molhamento.), como mostrado na Figura 3.2.1. Nos mesmos estudos, foi observado que as estruturas podem passar por transições de fase (*e.g.*, monocamada para bicamada), porém, até o momento, as transições desses *complexions* são difíceis de prever e frequentemente ocorrem independentemente das transformações de fase do “*bulk*”, ou seja, em diferentes valores de temperatura, pressão ou composição.<sup>10,55,56</sup> O mesmo sistema estrutural de contornos de grão e transições também são observados em materiais metálicos (Figura 3.2.2)



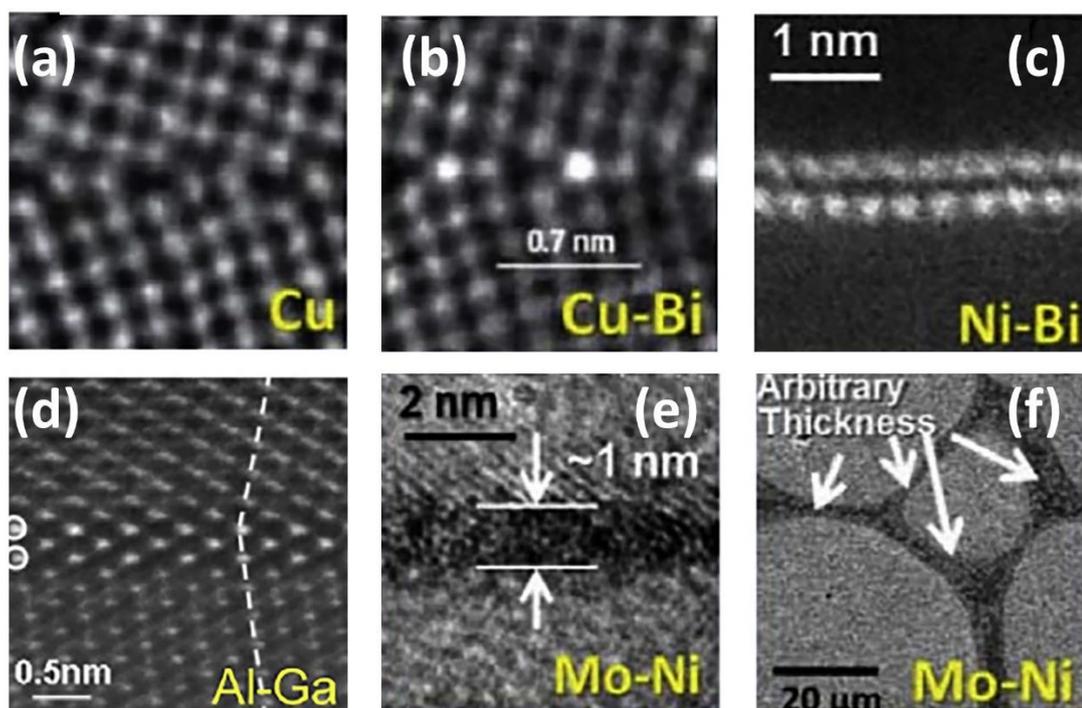
**Figura 3.2.1-** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (campo escuro de alto ângulo) das seis estruturas discretas observadas por Harmer em amostras de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  puras e dopadas ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ) (a–f). (a) “limpa”; (b) monocamada; (c) bicamada; (d) tricamada; (e) nanocamada; (f) por molhamento.<sup>10,55,58</sup>

Dentro da categorização de Harmer e Dillon, *complexions* possuem espessuras discretas com camadas de espécies que vão dar as características próprias ao material, cujas entidades do contorno de grão diretamente em contato com o grão (nomeados como adsorbatos) influenciadas por diversos fatores, sendo uma tendência geral de aumento da desordem estrutural e química com o aumento da espessura.<sup>10</sup> Para explicar a formação das seis estruturas discretas (Figura 3.2.3(a)), Harmer *et al.* propôs um modelo simplificado de organização de esferas entre duas paredes rígidas para representar os *complexions* (Figura 3.2.3(b)).<sup>58,61</sup> Nesse caso, usando modelos de interações coloidais,<sup>62</sup> foi sugerido que oscilações estruturais nas interações das entidades atômicas da região de contorno de grão podem minimizar a energia livre do sistema, junto a uma correspondência estrutural de mudança de espessura do contorno de grão de forma que:

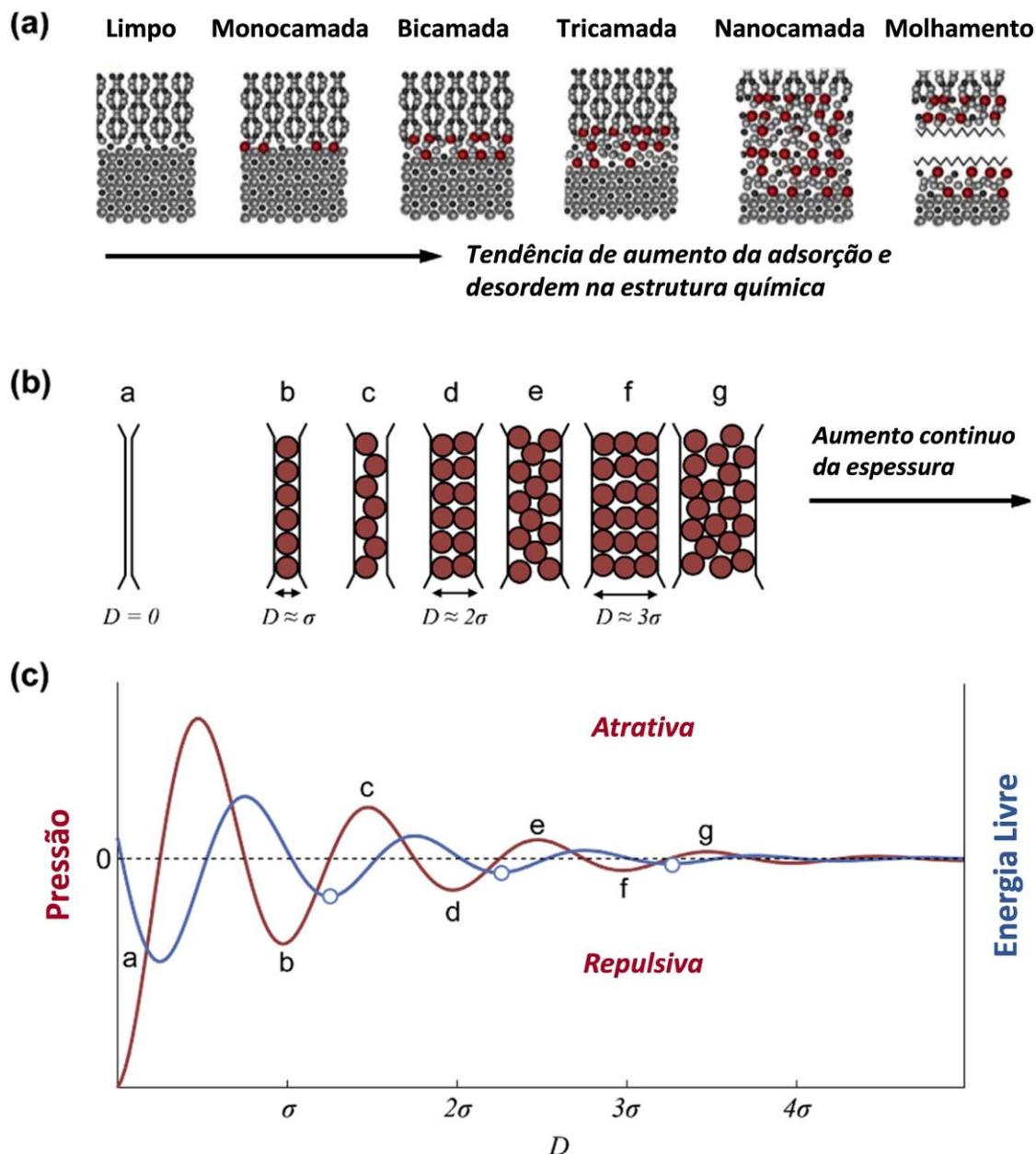
$$D = N\sigma + \frac{1}{4}\sigma$$

Equação 3.2.1

onde  $D$  é a espessura do contorno de grão,  $N$  um número positivo (relacionado a barreira energética entre cada estrutura) e inteiro e  $\sigma$  o diâmetro da esfera. Como a abordagem estatística sugere que a barreira de energética  $(N + 1)^n$  decaia por um fator exponencial de  $1/e$  com relação a barreira  $N^n$ , a espessura dos complexos apresentam um comportamento contínuo após a tricamada, resultando nas seis estruturas observadas.<sup>9,55,58</sup>



**Figura 3.2.2-** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão-varredura (campo escuro de alto ângulo) das seis estruturas discretas observadas em materiais metálicos. (a) “limpa”; (b) monocamada; (c) bicamada; (d) tricamada; (e) nanocamada e (f) molhamento.<sup>10,61,63,64</sup>



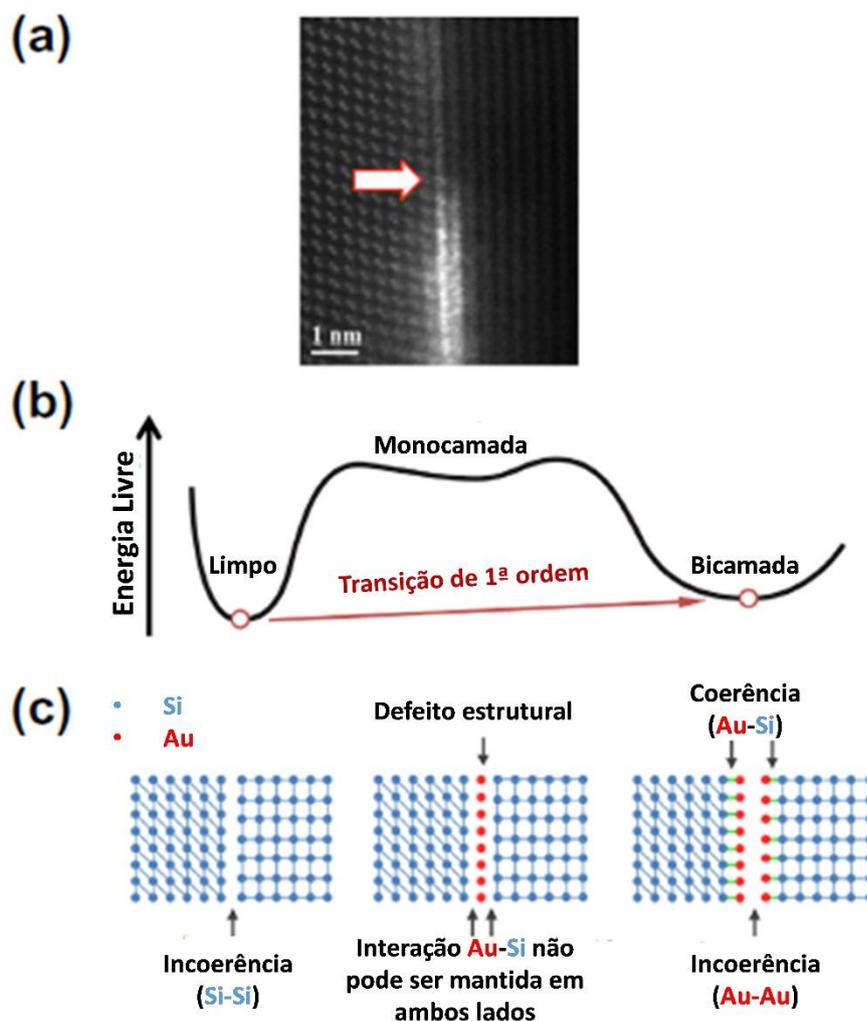
**Figura 3.2.3-** (a) Os seis *complexions* de Dillon-Harmer e (b) suas representações como esferas rígidas entre paredes de espaçamento  $D$ ; (c) gráfico de pressão do sistema (linha vermelha) e energia livre de Gibbs do sistema (linha azul) em função de  $D$ , de acordo com a equação Equação 3.2.1.<sup>9</sup> Adaptado.

É importante salientar que é possível que existam outras estruturas discretas com espessuras maiores, no entanto, como as barreiras de energia entre os *complexions* discretas mais espessas são pequenas, estas são classificadas como nanocamadas. Tal comportamento pode ser visualizado pelo gráfico da Figura 3.2.3(c) de pressão, energia livre de Gibbs e as respectivas transições das estruturas, de acordo com a Equação 3.2.1.<sup>9</sup>

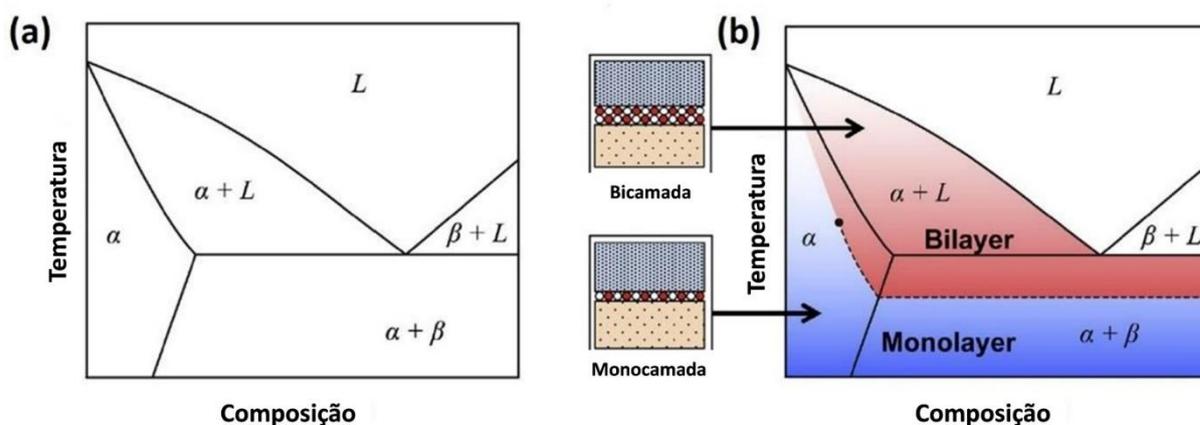
Embora esse modelo tenha sido usado para explicar várias transições, em outras situações o modelo não é adequado. Por exemplo, um estudo recente<sup>34</sup> revelou uma transição de primeira ordem de uma bicamada para uma limpa em sistemas de silício-ouro (Si-Au), sem a presença de um estado intermediário de monocamada, como mostrado na Figura 3.2.4 (a).<sup>65</sup> Nessa imagem é mostrada a coexistência de camadas limpa e bicamada em baixa simetria entre grãos ( $\Sigma 43$ ); a abrupta transição entre os *complexions* sugere que a transição seja provavelmente de primeira ordem, na medida em que é associado a uma descontinuidade na adsorção interfacial do soluto (Au), como mostrado esquematicamente na Figura 3.2.4(b). Nesse caso, foi proposto que há uma condição de maior energia com a formação de uma monocamada de Au pois este *complexion* não poderia crescer coerentemente em respeito aos grãos das superfícies dos cristalitos adjacentes em alto ângulo (Figura 3.2.4(c)). Ou seja, a monocamada poderia representar um estado de maior energia.<sup>65</sup>

Assim, a formação e transições de contorno de grão podem ser complexas e específicas para determinados materiais. Isso ainda notório em materiais cerâmicos onde as ligações direcionais, a presença de cátions e ânions e forças de van der Waals podem tornar as interações interfaciais muito mais complicadas. Por exemplo, Luo *et al.* identificou uma transição uma transição em superfícies (sólido-vácuo) entre uma superfície limpa para uma nanocamada no sistema  $V_2O_5$  em  $TiO_2$ , encontrando uma interseção com a sinterização ativada (discutido nos próximos capítulos).

Em decorrência dessas características únicas dos *complexions*, *i.e.*, distintas daquelas encontradas no *bulk*, surge então a necessidade do desenvolvimento de diagramas de fase de contornos de grão, de modo a correlacionar as estruturas e seus papéis nas diversas propriedades dos materiais. Entretanto, a construção desses diagramas ainda é um grande desafio científico. Um dos poucos diagramas de bulk/contorno de grão relativamente conhecidos é do sistema cobre-bismuto (Cu-Bi).<sup>63,66,67</sup> Como ilustrado na Figura 3.2.5, o diagrama de fase do bulk Figura 3.2.5(a) é distinto quando sobreposto ao diagrama de fase dos *complexions*, correspondendo a distintas propriedades dos materiais.



**Figura 3.2.4-** (a) imagem alta resolução em microscópio eletrônico de varredura por transmissão do contorno de grão em Si dopado com Au mostrando a região de transição abrupta entre a estrutura bicamada e a limpa. (b) Sugestão de níveis de energia dos estados. (c) diagrama esquemático de estrutura limpa, monocamada (metaestável).<sup>65</sup> Adaptado.



**Figura 3.2.5-** (a) Esquema do diagrama eutético (Cu) e (b) diagrama de *complexions* esquemático sobreposto, mostrando regiões de existência de monocamadas e bicamadas.<sup>67</sup> Adaptado.

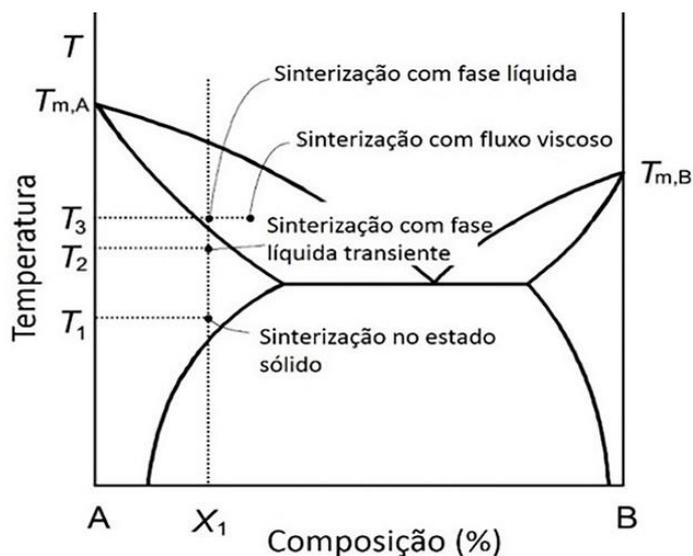
### 3.3.Sinterização, Controle Microestrutural e *Complexions*

A discussão anterior considera a formação de *complexions*, mas não evidenciam como essas estruturas desempenham um papel crítico durante o processo de sinterização e crescimento de grãos e, portanto, influenciam no processamento como um todo. Os estudos da inter-relação entre *complexions*, e crescimento de grãos é ainda recente e estudos ainda necessitam ser feitos, como descrito a seguir. Salienta-se que vários outros mecanismos de controle microestrutural tem sido estudados, mas, considerando o escopo desse trabalho, somente as relações com os contornos de grão serão discutidos.<sup>68</sup>

#### 3.3.1. Fundamentos do Processo de Sinterização

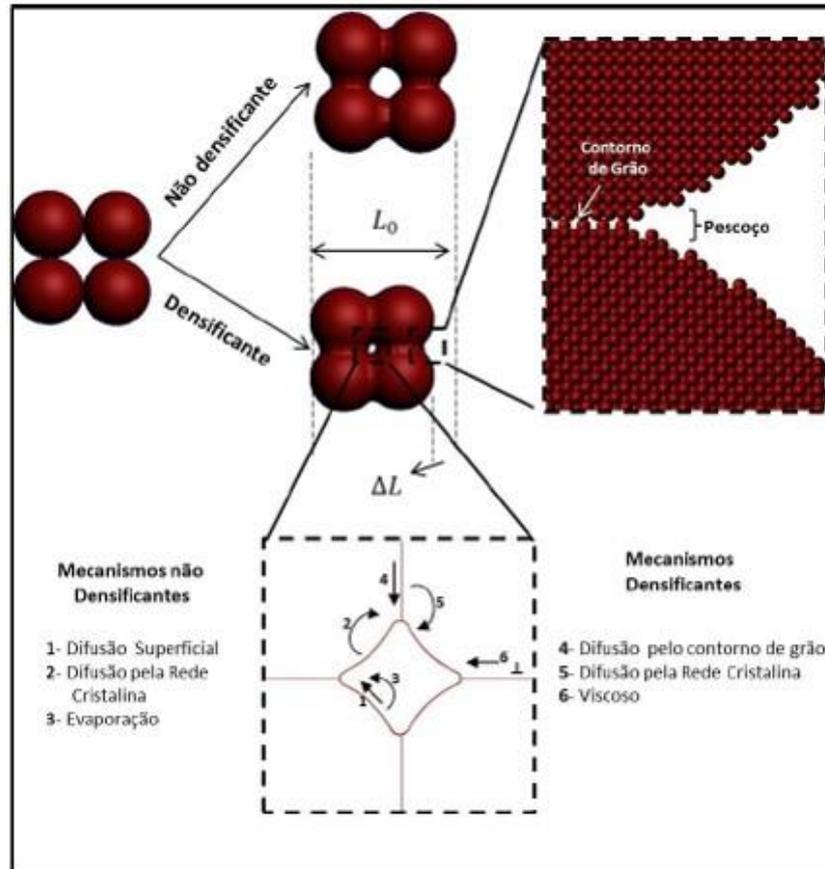
A sinterização é um processo complexo de evolução micro/nanoestrutural no qual um material conformado passa por um tratamento térmico com temperatura abaixo do ponto de fusão, provendo a união entre partículas em uma estrutura coerente, predominantemente sólida, por transporte de massa por difusão de âmbito atômico, tendo na maioria das vezes uma diminuição da porosidade antecessora. Esse processo está presente no processamento de grande parte de produtos em ciência de materiais (metais, cerâmicas, compósitos e polímeros).<sup>68-70</sup>

Basicamente, a sinterização pode ser dividida em: sinterização no estado sólido, sinterização com fase líquida e sinterização viscosa. O primeiro tipo ocorre quando o material em sinterização permanece no estado sólido em todo o processo, ao passo que o segundo processo ocorre quando há a formação de uma fase líquida durante alguma fase da sinterização. O último tipo de sinterização ocorre pela transferência de massa por fluxo viscoso. A Figura 3.3.1.1 ilustra os tipos de sinterização em um diagrama de fases generalizado. Outros processos de sinterização podem ocorrer: sinterização com fluxo viscoso, quando a fração de líquido é suficientemente alta de tal forma que a densificação seja atingida por fluxo viscoso da mistura grão-líquido sem mudança do formato do grão durante a densificação; sinterização com fase líquida transiente, onde a fase líquida se forma no início do processo, mas o líquido desaparece no decorrer da sinterização.<sup>71</sup>



**Figura 3.3.1.1-** Diagrama de fases geral de temperatura em relação a composição ilustrando as regiões de domínio de cada sinterização.<sup>71</sup>

Como em todo processo irreversível, a sinterização é acompanhada por uma redução da energia livre do sistema. O fenômeno tem como força motriz a redução da energia total de interface das partículas do pó pela densificação (troca das interfaces solido/vapor por interfaces solido/sólido) e/ou pelo crescimento dos grãos (decréscimo da área superficial total). Apesar de a força motriz ser a causa primordial da sinterização, o processo só pode ocorrer com o transporte de massa, cujo mecanismo em materiais cristalinos ocorre por difusão de átomos, íons ou moléculas. O transporte de massa está relacionado aos processos de transferência de massa densificantes ou não densificantes dos materiais (Figura 3.3.1.2). No grupo dos mecanismos densificantes estão a difusão superficial (difusão ao longo da superfície), difusão de átomos (da superfície da partícula) pela rede cristalina e transporte por evaporação. Por sua vez, os mecanismos não-densificantes são caracterizados pela difusão de átomos (da região de contorno de grão) pela rede cristalina, difusão pelo contorno de grão e fluxo viscoso.<sup>72</sup>



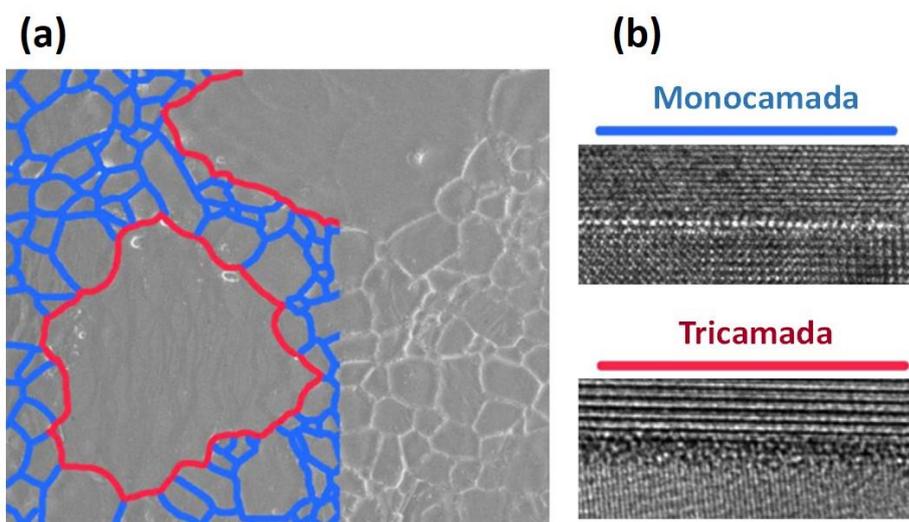
**Figura 3.3.1.2-** Seis mecanismos distintos (densificantes e não densificantes) podem contribuir para a sinterização: (1) difusão superficial, (2) difusão a partir da superfície, (3) transporte de vapor, (4) difusão de contorno de grão, (5) difusão pela rede cristalina e (6) o fluxo de plástico (viscoso).<sup>72</sup>

### 3.3.2. Complexions e Evolução Microestrutural

Em metais, a engenharia de contorno de grão concentra-se principalmente na formação de contornos de baixo ângulo ou altamente simétricos, que são gerados por técnicas de deformação e recozimento, associados a muitas propriedades desses materiais, tais como resistência mecânica a corrosão.<sup>19,73,74</sup> Por outro lado, a região de contorno de grão em materiais cerâmicos é controlado por aditivos ao invés de deformação, o que torna o comportamento mais complexo para a compreensão devido à natureza de suas ligações e estruturas químicas.<sup>75,76</sup> O processo de segregação é mais complexo pela natureza iônica e pelas estruturas cristalinas complexas dos materiais cerâmicos, sendo a maioria dos estudos concentrado na identificação de aditivos que promovem a sinterização e restringem o crescimento de grãos. Por outro lado, os recentes estudos dos *complexions* abre oportunidades de prever o comportamento dos

diversos aditivos e as resultantes estruturas de contorno de grão. Tais oportunidades ainda são intensificadas pela possibilidade de construção de diagramas de fases de contornos de grãos, i.e., construção de mapas de concentração-temperatura evidenciados as diversas/possíveis transições de fases/*complexions*.<sup>56</sup>

A constatação da importância de tais diagramas de fases de *complexions* pode ser exemplificado pela habilidade do controle microestrutural de materiais cerâmicos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pela promoção de certos tipos de fases de contorno de grão, de acordo com o dopante ( $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  e  $\text{MgO}$ ).<sup>10</sup> Dillon *et al.* mostraram que o conhecido aparecimento de grandes grãos na microestrutura da alumina é governado pela cinética dos *complexions* envolvidos durante seu processamento, mas especificamente pela coexistência de duas ou mais estruturas.<sup>10</sup> A Figura 3.3.2.1 mostra esquematicamente a existência de um *complexion* associado a maior mobilidade e desordem estrutura em torno de grão com crescimento anormal no sistema (tricamada), enquanto *complexions* mais finos e ordenados são prioritariamente encontrados entre grãos com crescimento normal (monocamada). Esse comportamento foi relacionado a mobilidade dos diversos contornos de grãos, sendo tal dinâmica determinada experimentalmente de acordo com a temperatura (Figura 3.3.2.2). Adicionalmente, a análise inversa ainda poder ser feita de modo a prever o tipo de contorno de grão em função do tamanho de grão, o que seria, nesse caso, útil para a construção de diagramas de fase de *complexions*.



**Figura 3.3.2.1-** (a) Imagem de microscopia eletrônica de varredura de uma amostra de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com grãos anormais (maior tamanho) e normais. Em destaque, regiões de contorno de grão em monocamada (destaque em azul) e em tricamada (destaque em vermelho); (b) imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução das duas fases encontradas.<sup>10</sup> Adaptado.

Assim, para controlar/evitar o crescimento anormal de grãos ou a formação de distribuições de tamanho de grão bimodais, pode-se evitar combinações de temperatura /composição química, exibidas em diagramas de *complexions*. É importante ressaltar que o crescimento de grão geralmente é mais complexo e frequentemente não pode ser totalmente descrito pela mobilidade do contorno de grão; outros parâmetros/forças motriz, a conectividade dos contornos de grão, poros, superfícies e junções triplas. Ainda assim, as transições de *complexions* desempenham um papel importante na evolução da microestrutura e devem ser consideradas no processamento. Ressalta-se também que diagramas de equilíbrio ilustram as condições de equilíbrio termodinâmico e, até o momento, não há estudos aprofundados sobre a cinética das estruturas de contorno de grão ou mesmo sobre metaestabilidade.

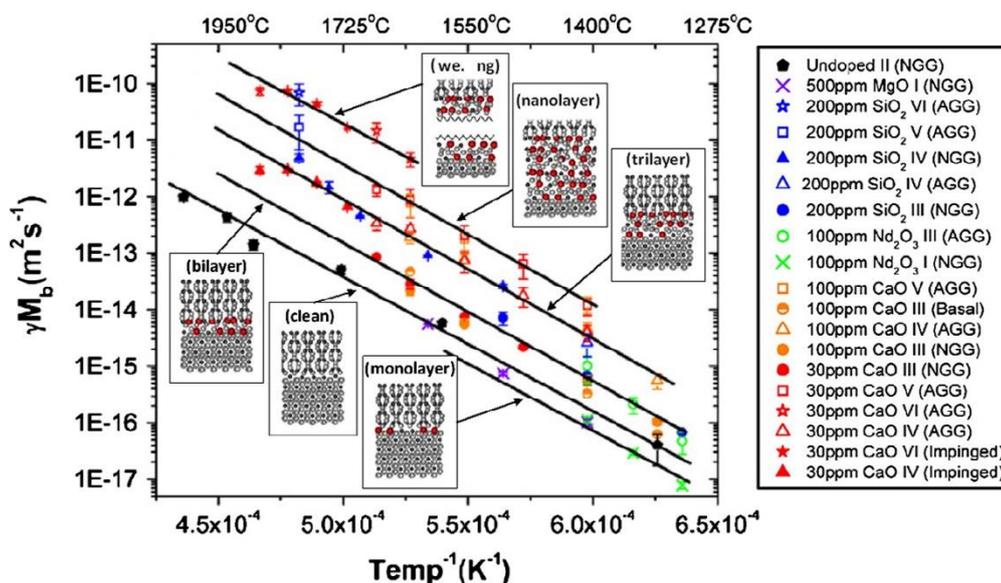


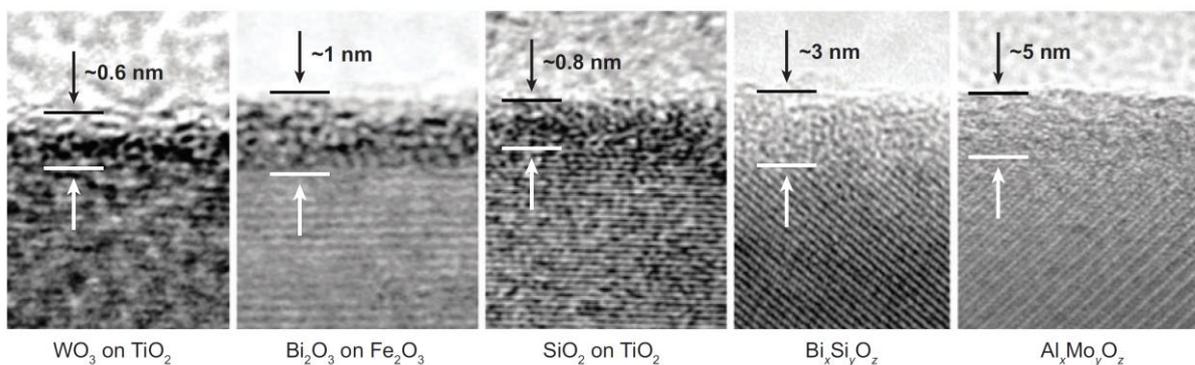
Figura 3.3.2.2- Mobilidade dos contornos de grãos em alumina dopada e não dopada, mostrando seis regimes distintos de mobilidade correspondentes aos seis *complexions* de Dillon-Harmer.<sup>10</sup>

### 3.4.Sinterização Ativada, *Complexions* e o Sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Quando há um aumento da sinterabilidade em um sistema pela adição de pouca quantidade de aditivos (<1 %) formadores de fase eutética, tem-se o processo conhecido como sinterização ativada. O uso de aditivos para a ação em solução sólida provê uma efetiva estratégia para a fabricação de materiais com alta densidade e controlado tamanho de grão.

Apesar da necessidade do entendimento de todo o processo de sinterização ativada, o aumento da taxa de densificação frequentemente é observado em sistemas onde os aditivos segregam nos contornos de grão, aumentando assim o transporte de massa por essa região. Os aditivos ainda formam uma fase de baixo ponto de fusão ou uma fase eutética com a fase de maior quantidade e possuem uma considerável molhabilidade na fase principal. Como consequência, quaisquer segregações de aditivos farão parte do contorno de grão e dos diversos *complexions*.

A formação de regiões de maior mobilidade pode ser entendida como a formação de uma camada viscosa (amorfa) sobre as partículas durante o aquecimento. Os resultantes filmes nanométricos em altas temperaturas podem ser observados para vários materiais como nos sistemas ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-VO<sub>x</sub> e SiO<sub>2</sub>-Si.<sup>77</sup> Resultados experimentais mostram que no regime subeutético a espessura dos filmes formados em alta temperatura diminuem monotonicamente com o resfriamento, até desaparecer completamente em superfícies ou – possivelmente- reorganizar e formar os contornos de grão. Algumas superfícies com tais camadas amorfas são mostradas pela Figura 3.4.1, onde foram preparadas por resfriamento rápido (*quench*).



**Figura 3.4.1-** Imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostrando camadas amorfas em algumas superfícies.<sup>77</sup>

### 3.4.1. O Sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Entre os materiais com interesse tecnológico onde a sinterização ativada é importante, o sistema cerâmico ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, encontra aplicações em aplicações em fotocatalise,<sup>78</sup> varistores,<sup>79</sup> nanocatálise,<sup>78</sup> armazenamento de energia,<sup>80</sup> pigmentos,<sup>81</sup> entre outros. Com a adição de pequenas quantidades de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a sinterabilidade do ZnO é aumentada e a temperatura de sinterização ótima diminuída de 1300 °C para até 900 °C, dependendo das condições do sistema e quantidade de aditivo.<sup>82</sup> A Figura 3.4.1.1 mostra o diagrama de fase do sistema ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, onde é possível verificar o limite de solubilidade de 0,24 % de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ZnO e um ponto eutético (740 °C) em torno de 75% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>83</sup>

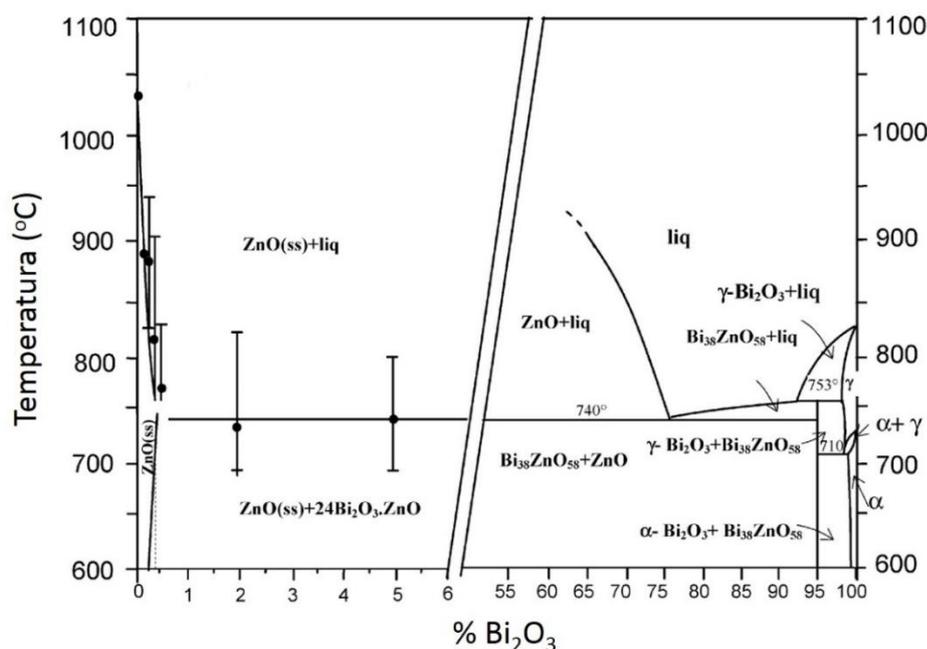
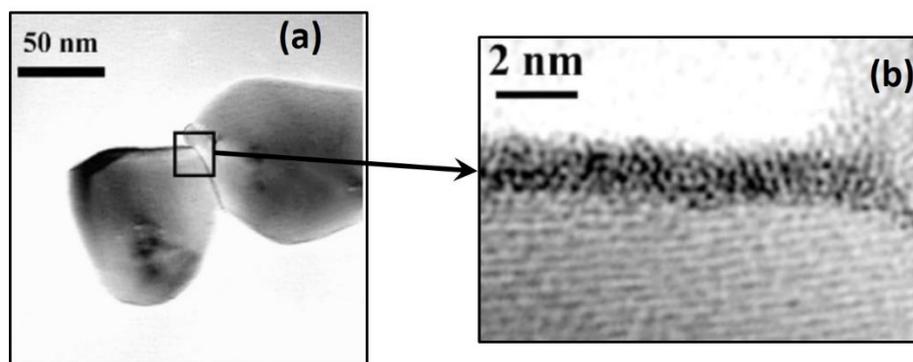


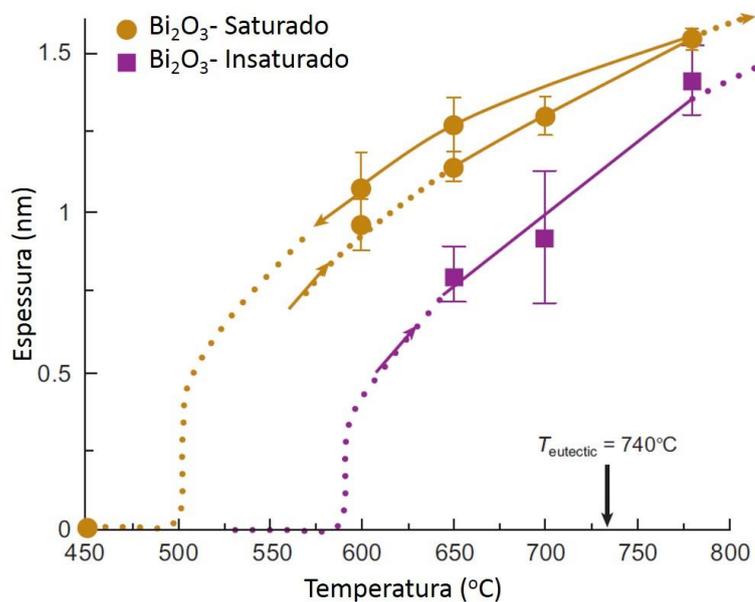
Figura 3.4.1.1- Diagrama de fase do sistema cerâmico ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>83</sup>

Luo *et al.* inferiu o aumento da sinterabilidade pela direta observação de camadas amorfas, “quase líquidas” (*i.e.*, com certa viscosidade), em superfícies e contornos de grãos de amostras de ZnO-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão (Figura 4.3.1.23.4.1.2).<sup>84-86</sup> Um dos comportamentos ressaltados pelos autores foi a variação da espessura da camada amorfa em função da concentração, mesmo dentro do espectro de concentração de formação de soluções solidas, de acordo com o diagrama de fase do *bulk*, como

mostrado no gráfico da Figura 3.4.1.3. Nesse gráfico é identificado dois perfis de concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sistemas saturados (0,03 % de Bi) e insaturado (0,028 %), correspondendo a formação de camadas completas de molhamento em maiores concentrações, segundo à classificação dos *complexions* de Harmer-Dillon.<sup>77</sup>



**Figura 3.4.1.2-** Imagem de microscopia eletrônica de transmissão mostrando a formação de uma fase amorfa na superfície e no contorno de grão.<sup>84</sup>



**Figura 3.4.1.3-** Espessuras médias versus temperatura em amostras saturadas (linhas amarelas) e insaturadas (linha roxa) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .<sup>77</sup> Adaptado.

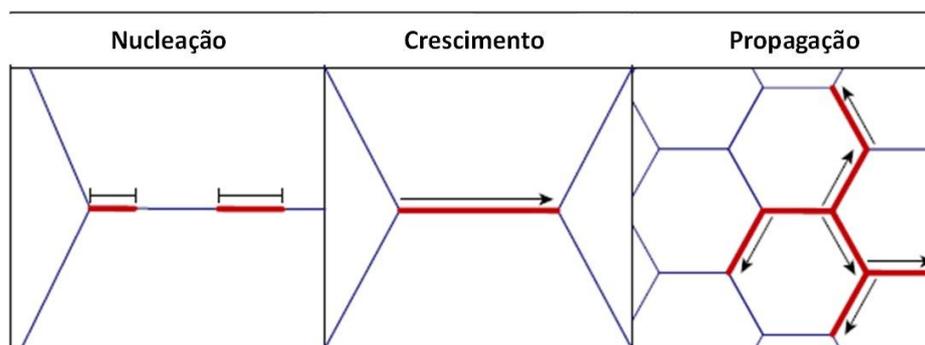
### 3.5. Visão Geral e Desafios

Um grande progresso foi feito durante a última década na compreensão das estruturas de contorno de grão pela inferência da formação de *complexions*, cujas propriedades físico-químicas são diferentes das encontradas no *bulk*, ofertando a possibilidade da construção de diagramas de fases dessas estruturas. Assim, o controle dessas transições poderia influenciar fortemente as propriedades dos materiais policristalinos, visando o aprimoramento desses pela chamada engenharia de contorno de grão.

No entanto, diagramas de fases de *complexions* ainda são um desafio, devido à dificuldade de identificar os vários fatores que os influenciam sua formação. O mesmo material pode conter vários tipos de *complexions*, estáveis ou metaestáveis, não havendo teoria para prever tais proporções. Além disso, a cinética e mecanismo de formação dessas estruturas continua não estabelecido.

Acredita-se que as transições entre *complexions* ocorrem por meio de um processo de nucleação e crescimento. No entanto, o mecanismo e a cinética do processo ainda não são conhecidos. Recentemente, Frolov *et al.* estudaram o processo de nucleação de contornos de grão de amostras de cobre por simulação computacional, sugerindo que os *complexions* nucleiam na região entre o contorno de grão e prosseguem ao longo dessas estruturas,<sup>87</sup> como esquematizado na Figura 3.5.1.

Em decorrência desses desafios, esse trabalho visa prover a compreensão de como essas estruturas se formam, pelo estudo de amostras de em início de formação dos contornos de grãos por técnicas microscopia eletrônica, onde é possível identificar as entidades atômicas envolvidas.



**Figura 3.5.1-** Ilustração do processo de nucleação, crescimento e propagação de *complexions*.<sup>87</sup> Adaptado.

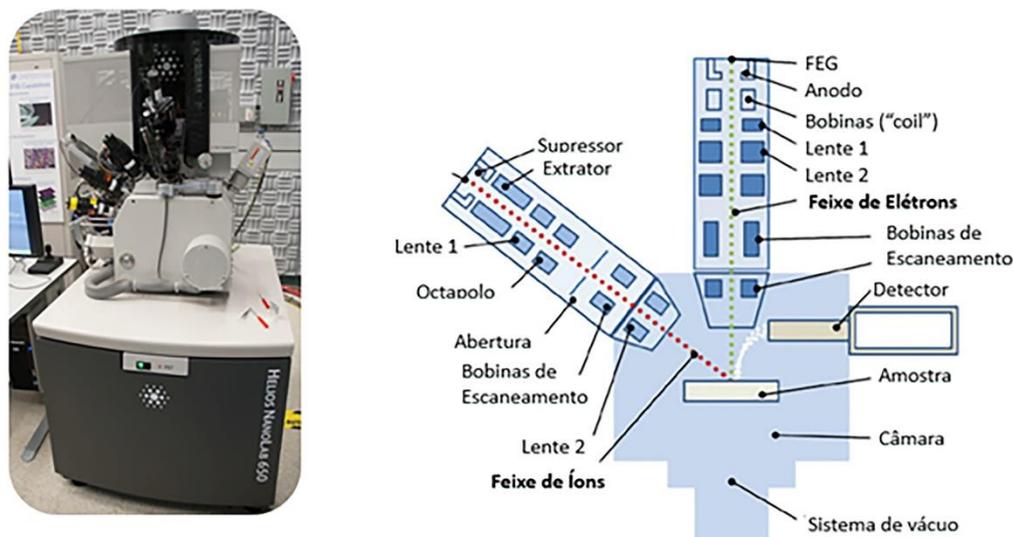
## 4. Técnicas Avançadas de Microscopia Eletrônica

### 4.1. Feixe de íon focalizado

Um instrumento de feixe de íons focalizado (FIB) é quase idêntico a um microscópio eletrônico de varredura (MEV), mas usa um feixe de íons ( $\text{Ga}^+$ ) ao invés/com de elétrons. O feixe de íons pode modificar as superfícies das amostras, com precisão nanométrica (nano usinagem). Adicionalmente, há a possibilidade de deposição de vários materiais (*e.g.*, platina, carbono, silício, *etc*) por meio de deposição química de alto controle espacial.

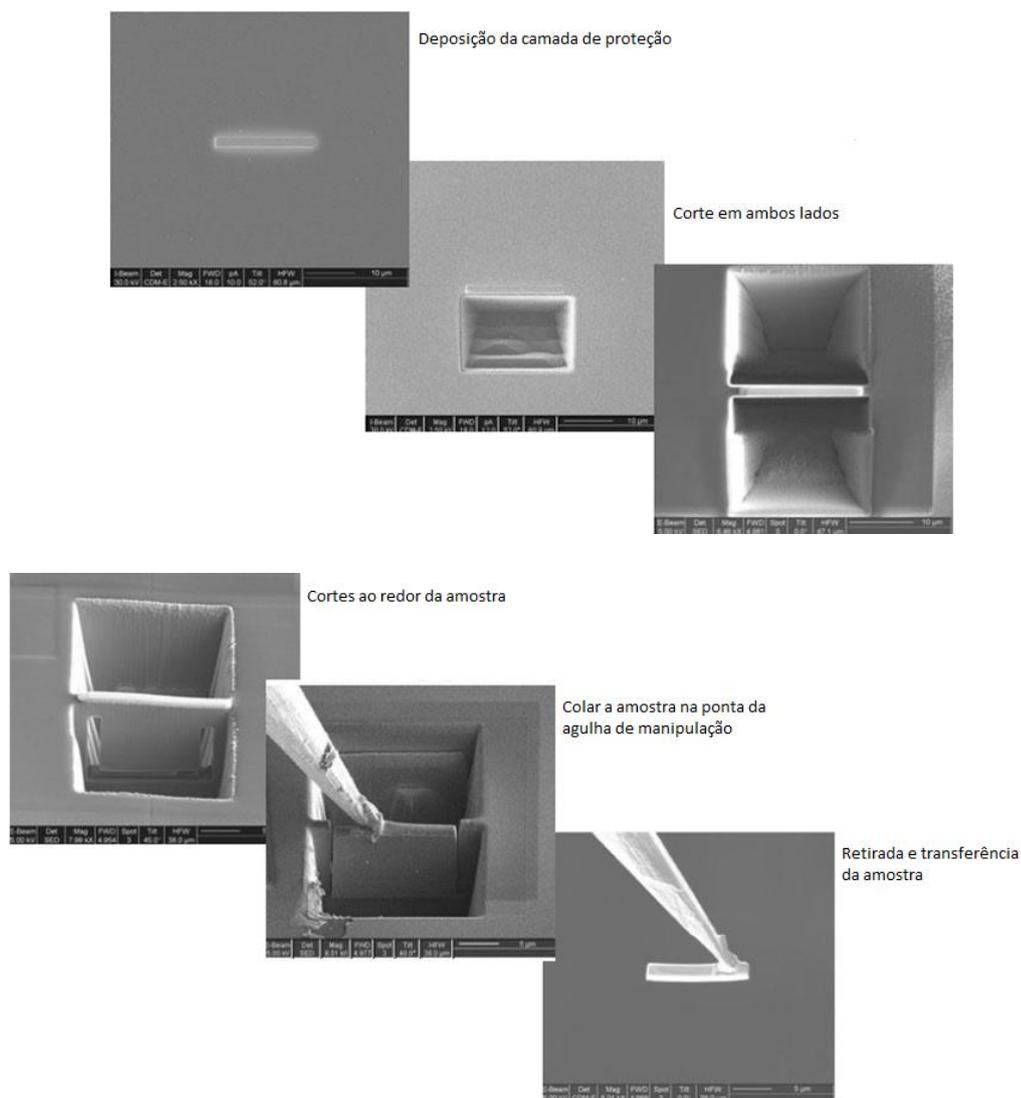
Um dos principais usos da técnica de FIB consiste no preparo de amostras para análise para microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A técnica de TEM requer amostras muito finas, tipicamente menores que 100 nm de espessura. Embora outras técnicas possam preparar amostras dessa magnitude, FIB tem a vantagem de se produzir amostras de alta qualidade em poucas horas, além de poder escolher a área da amostra a ser analisada.

O equipamento consiste em um sistema a vácuo com alguns acessórios como agulha de injeção de gases, agulha manipuladora, fonte de íons gálio, coluna de íons, detectores, porta amostra e um computador para controle completo do sistema geral e software. A forma mais comum de FIB comercialmente encontrado é acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (MEV). A ilustração da montagem dos acessórios do equipamento se encontra na Figura 4.1.1.



**Figura 4.1.1-** (a) Imagem de um microscópio de feixe de íon focalizado (FIB); (b) Instrumentação simplificada de um FIB.<sup>88</sup>

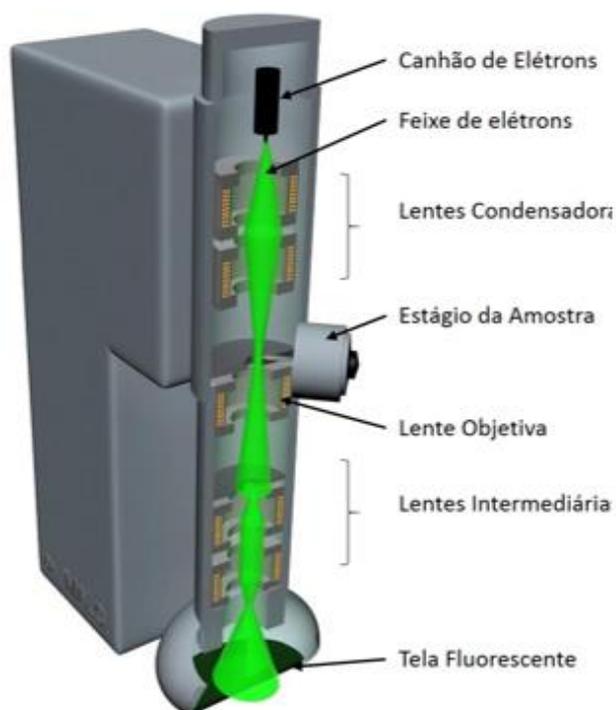
Especificamente no preparo de lamelas para posterior visualização em um MET, deve-se seguir algumas etapas. Inicialmente, na região escolhida, será depositado um filme de platina para proteção dessa área. Dessa forma, poderá dar-se início a abertura de “buracos” em ambos lados da camada protetora de platina. Para realização do corte ao redor da amostra será necessário realizar a rotação da amostra em um ângulo ideal para focalização do feixe de íons. Antes da retirada da lamela, é introduzida a agulha manipuladora e soldada a ponta da agulha na camada de proteção de platina que se encontra sobre amostra, para posterior retirada completa da lamela e então colagem na lamela num *grid* para análise num microscópio eletrônico de transmissão. É possível visualizar esse passo a passo na Figura 4.1.2.<sup>89</sup>



**Figura 4.1.2-** Esquema mostrando o passo a passo de um procedimento de preparação de amostra utilizando um microscópio de feixe de íon focalizado.<sup>89</sup> Adaptado.

## 4.2. Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

TEM é uma técnica de microscopia onde um feixe de elétrons (guiado por lentes eletromagnéticas) é transmitido através de amostras finas ( $\leq 100$  nm), interagindo com estas durante seu caminho. O feixe de elétrons transmitido carrega uma série de informações (*e.g.*, contrastes de difração e de fase, perdas de energia, *etc*) que podem ser analisadas na forma de imagens (informações de estrutura) ou de espectros (informações químicas). A Figura 4.2.1 mostra um esquema básico de um equipamento de TEM.



**Figura 4.2.1-** Esquema em corte longitudinal de um microscópio eletrônico de transmissão.<sup>72</sup>

Além da estrutura de um microscópio é importante ressaltar a capacidade de imagem e os modos de operação que um microscópio eletrônico possui. Algumas técnicas muito utilizadas são os modos de aquisição de imagens, mais conhecidos como “*Bright field*” e “*Dark field*” que foi utilizado nas imagens deste trabalho. A principal diferença entre ambos modos é o modo de detecção do elétron para construir a imagem, onde no modo *bright field* os elétrons transmitidos são selecionados pelo detector enquanto os elétrons espalhados são bloqueados. Áreas da amostra que espalham ou absorvem elétrons aparecem escuras e quando transmitem elétrons aparecem brilhante, e por este motivo, quando no modo *bright field*, os elétrons transmitidos serão selecionados e áreas de alta massa molecular ou com materiais cristalinos aparecerão escuras. Por outro lado, no modo *dark field*, os elétrons espalhados serão detectados e então as áreas não detectadas será escura enquanto as áreas com materiais que espalham elétrons será clara.<sup>90</sup> A alternância entre os modos de imagens são muito uteis quando necessário a confirmação de alguns fenômenos que são melhores visualizados com a melhora do contraste.

Uma das técnicas mais poderosas para caracterização estrutural é a Microscopia Eletrônica de transmissão por varredura, mais conhecida como STEM (*Scanning Transmission*

*Electron Microscopy*). Essa técnica une as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão e varredura criando uma nova técnica, o STEM. Uma das características que tornam essa técnica fundamental é a grande sensibilidade na interação entre o campo elétrico dos átomos e os elétrons da fonte de elétrons fazendo com que seja possível a visualização de compostos de diferentes espécies químicas varrendo ponto a ponto da amostra detectando um elemento de baixa massa atômica até um de alta massa atômica.<sup>91</sup> A técnica possui vantagens em relação ao MET e MEV, uma vez que não se utiliza lentes para a formação de imagens como no MEV, portanto os defeitos nas lentes de formação de imagem não afetam a resolução e, outro fator importante, é que aberração cromática que pode afetar a resolução de imagens de MET não afetam imagens de STEM,<sup>92</sup> fazendo com que a técnica tenha resolução maior comparado a MET e MEV. Uma técnica muito utilizada em conjunto com o STEM é o HAADF (*high angle annular dark field*) que é um método de detecção de elétrons que são espalhados em alta ângulo, tornando essa muito sensível aos diferentes números atômicos dos átomos presentes na amostra.

Espectroscopia de energia dispersiva de raios X ou “*energy dispersive X-ray Spectroscopy*” (EDS), é a técnica de caracterização onde se utiliza o espectro de raios X emitido pela amostra sólida para obter a análise química local, onde a princípio todos os elementos entre o elemento Be e U podem ser detectados. O microscópio eletrônico de varredura (MEV) coleta imagens ponto a ponto da amostra fazendo uma varredura completa da região escolhida, mapeando pontualmente a região por elementos quando há um espectrômetro de raios X adicionado.

## 5 Materiais e Métodos

### 5.1 Materiais

Para a obtenção das pastilhas sinterizadas foram utilizados os precursores descritos na Tabela 5.1.1.

**Tabela 5.1.1-** Informações sobre os precursores de acordo com as especificações dos seus respectivos fornecedores.

Material	Fórmula	Pureza	Fabricante/Revendedor
Óxido de Zinco	ZnO	99,99%	Aldrich
Óxido de Bismuto	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,80%	Aldrich
Isopropanol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O	99,50%	Synth

### 5.2 Equipamentos Utilizados

Para a realização dos experimentos e caracterizações necessárias nesse projeto de mestrado foi necessário a utilização dos equipamentos listados na Tabela 5.2.1.

**Tabela 02.1-** Equipamentos utilizados durante a realização deste projeto.

Equipamento	Marca
Microscópio Eletrônico de Transmissão	Titan Themis Cubed, FEI
Microscópio Eletrônico de Varredura	Inspect F50, FEI
Microscópio Óptico	DMR, Leica
Atritor	01HD, Szegvari
Politriz	APL 4, Arotec
Feixe de Íon Focalizado (FIB)	Helios Nanolab Dualbeam 660, FEI
Difratômetro	XRD 6000, Shimadzu

### 5.3 Processo de sinterização e Polimento das Pastilhas

Para a realização da sinterização dos materiais foi necessário a mistura dos precursores ZnO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As concentrações utilizadas foram de 0,028 e 0,5mol% de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> em ZnO, respectivamente. A escolha dessas concentrações foi feita com base nos trabalhos de Luo *et al.*, onde evidenciou a possibilidade de formação de estruturas de superfície e contornos de grão distintas nessas concentrações (vide capítulo 3.4.1).<sup>77</sup> Esses precursores foram misturados em isopropanol dentro de um moinho de bolas contendo esferas de zircônia, e submetidos a rotação de 400 rpm por 2 h. Depois disso, os pós obtidos foram secados em estufa e homogeneizados com o uso de um almofariz. Por conseguinte, os pós foram prensados e as pastilhas sinterizadas a 1200 °C, por 2 horas com taxa de aquecimento e resfriamento de 10 °C/min. Após esse tempo, as amostras foram nomeadas de ZBA para as amostras de ZnO com 0,028mol% de Bi e ZBB para as amostras de ZnO com 0,5mol% de Bi.

Para o preparo das amostras para FIB foi realizado um corte transversal dos corpos produzidos e embutidas em resina epóxi. Em seguida, as mesmas foram polidas em uma politriz giratória com o uso de pastas de diamantes de 3 um, 1 um e 0,25, respectivamente. Esse procedimento foi adotado até a obtenção final de uma superfície livre de irregularidades ou de riscos.

### 5.4 Caracterizações

#### 5.4.1 Difração de Raios X

Para a caracterização estrutural das nanopartículas de ZnO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após à sinterização foi utilizada a técnica de difração de raios X (DRX). Utilizou-se um difratômetro de raios-X Shimadzu modelo XRD 6000 operado a 40kV e 30mA com radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Os dados foram coletados em um intervalo de  $2\theta$  entre 5° e 80°.

### 5.4.2 Feixe de Íons Focalizados

Os contornos de grãos na superfície das pastilhas foram identificados por meio de elétrons retroespalhados e selecionados por microscopia de feixe de íons focalizados. Neste caso, utilizou-se um Helios Nanolab Dualbeam 660 (Thermo Scientific), localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), cujas amostras foram cortadas em finas lamelas para posterior análise por microscopia eletrônica de transmissão

### 5.4.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

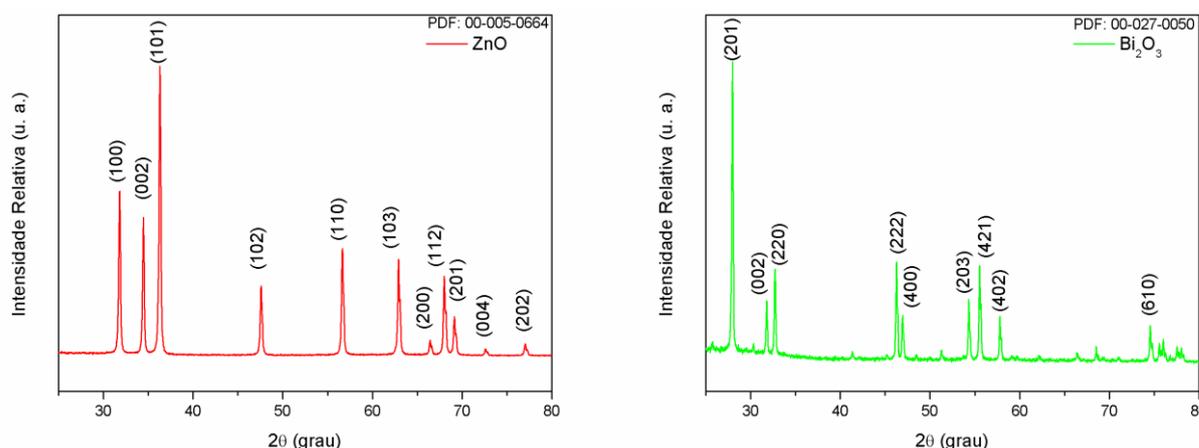
As análises microestruturais dos contornos de grão para caracterização das estruturas foram realizadas em um microscópio eletrônico de transmissão com corretor de aberração (FEI Titan Themis Cubed), com aceleração de 300 kV, localizado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNANO), Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM).

Além das técnicas de transmissão em alta resolução (HRTEM), foram utilizados os modos de transmissão-varredura em alta resolução (HRSTEM) em claro e escuro. No modo HRSTEM, destaca-se o de Imagem de Campo e Escuro de Alto Ângulo (HAADF- *high-angle annular dark-field imaging*). Imagens de HAADF-STEM tem a característica de se obter imagens de resolução subnanométricas, com alto contraste de número atômico ( $Z$ ), formando imagens com elétrons incoerentes que estão espalhados em alto ângulo ( $> 50$  mrad), em que a intensidade da imagem é aproximadamente proporcional a  $Z^{1.7}$  dos átomos responsáveis pelo espalhamento. Sob esta condição, o sinal de HAADF-STEM remove parcialmente a complexidade do espalhamento de campo claro convencional, como as encontradas nas imagens de HRTEM e as complicações de difração associadas; portanto, as imagens são diretamente interpretáveis. No caso do microscópio utilizado nesse estudo é possível obter resoluções maiores que 0,2 nm em modo (HR)TEM (resolução pontual) e 0,06 nm em modo STEM.

## 6 Resultados e Discussão

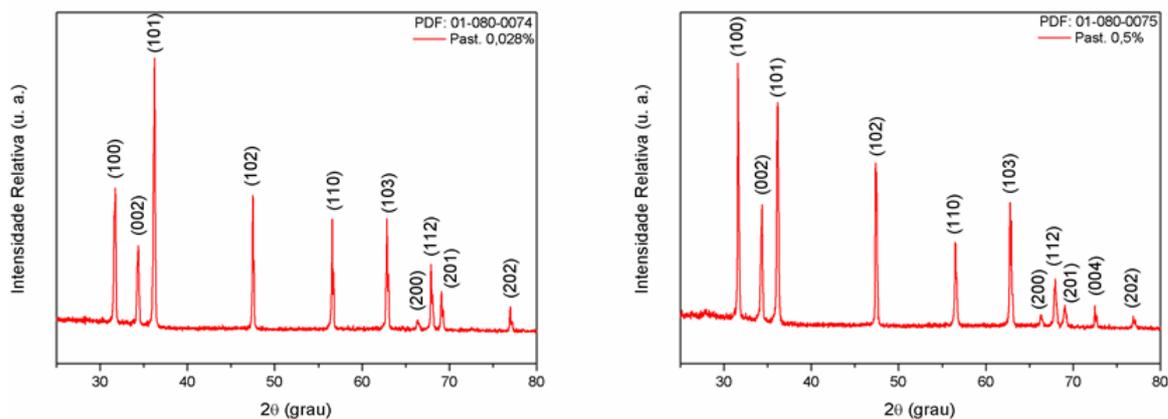
### 6.1 Caracterização por Raios X

Foi realizado a análise por raios X dos materiais particulados de ZnO e Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antes e após a sinterização das pastilhas. A Figura 6.1.1 mostra os difratogramas referentes aos materiais de partida que compõem as pastilhas. No difratograma do ZnO, observa-se a estrutura cristalina hexagonal enquanto que o do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> exibe a estrutura tetragonal.



**Figura 6.1.1-** a) Difratogramas de raios X das estruturas hexagonal do (a) ZnO e tetragonal do (b) Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Após a sinterização foi realizado a análise por raios X do material a fim de investigar possíveis mudanças estruturais e/ou segregação de fases nos materiais. A Figura 6.1.2 ilustra os difratogramas das pastilhas de ZnO sinterizadas com 0,028 (ZBA) e 0,5 mol% (ZBB) de Bi, nos quais foram observados apenas a estrutura hexagonal do ZnO. Contudo, devido à limitação da técnica de raios X, não foi possível afirmar se a baixa concentração de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultou no aparecimento de fases adicionais.

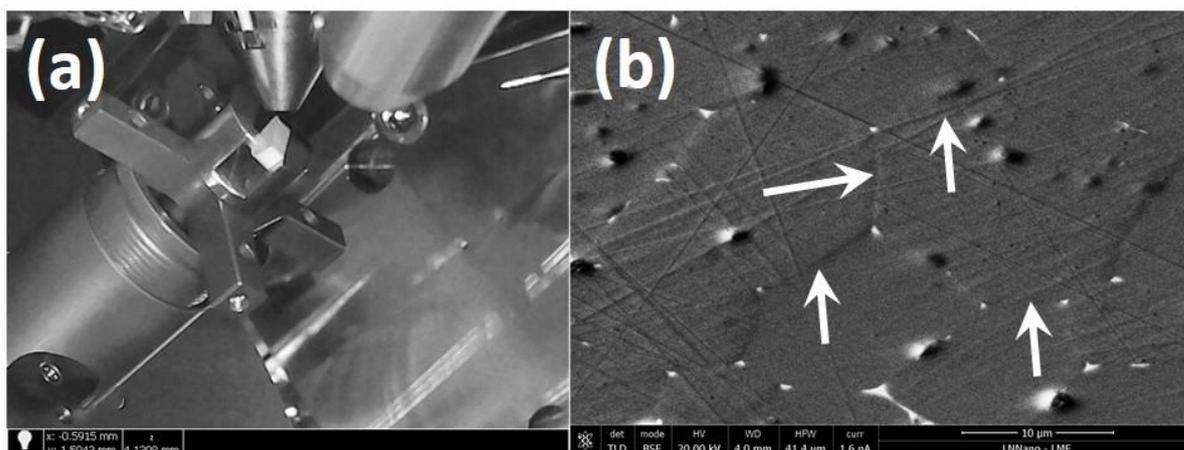


**Figura 6.1.2-** a) Difratoograma da estrutura cristalina das amostras de ZBA; b) Difratoograma da estrutura cristalina das amostras de ZBB.

## 6.2 Preparo das Amostra por FIB

Serão apresentados os resultados e discussão referente as etapas de escolha da região de análise e preparação da lamela que foi analisada em um MET. As imagens de preparo de amostra em FIB a seguir são da amostra com porcentagem de dopagem de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  de 0,028% (mol/mol) (ZBA), cujo procedimento foi o mesmo para a amostra 0,5% (mol/mol) (ZBB).

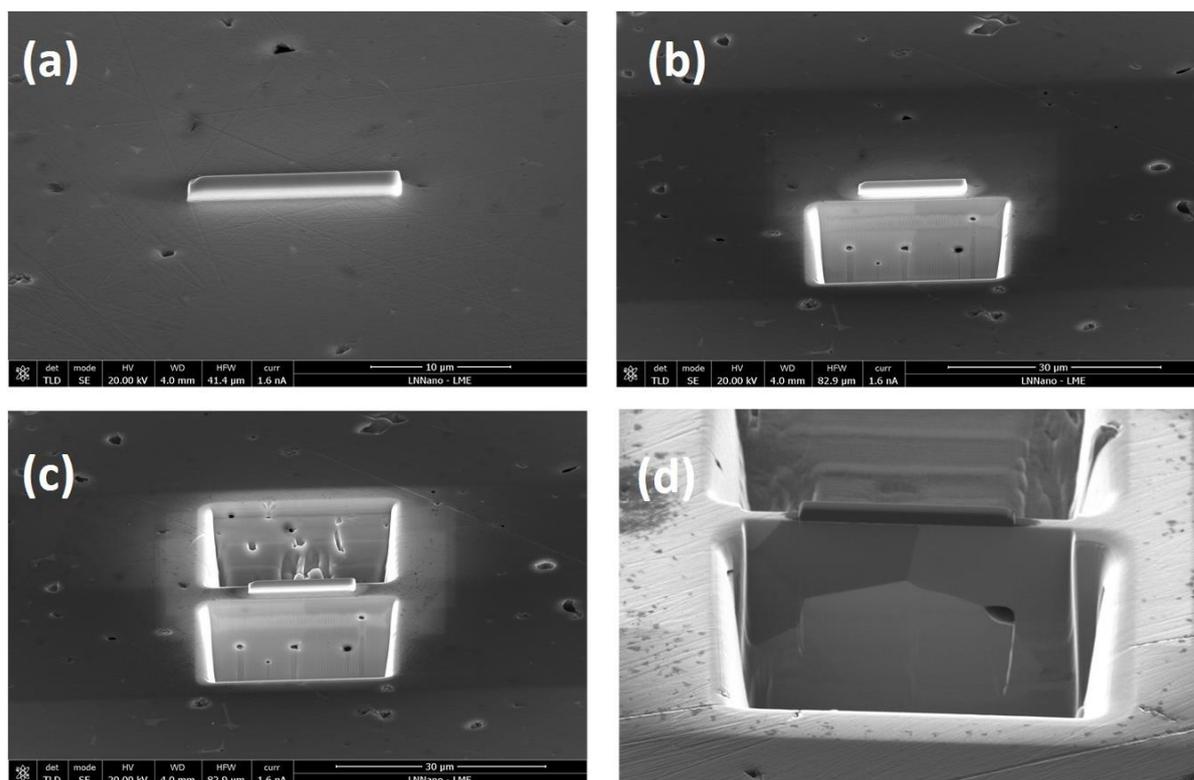
A Figura 6.2.1 (a) é uma imagem da amostra já colocada no suporte de um equipamento FIB, enquanto a Figura 6.2.1 (b) no modo de detector de elétrons retroespalhados é possível visualizar a superfície da amostra que possui risco de polimento, porém as regiões de pontos triplos (áreas mais brilhantes) são notadas com facilidade, uma vez que o bismuto é um átomo de alto número atômico, portanto espalhará mais elétrons se tornando uma região de fácil detecção ao utilizar esse equipamento de alta resolução. As regiões de contorno de grão, possuem menor quantidade de bismuto comparado aos pontos triplo, porém maior quantidade de segregação de bismuto comparado ao interior do grão, portanto é possível encontrar e escolher as regiões de contorno de grão.



**Figura 6.2.1-** (a) Amostra (pastilha) colocada no porta amostra de um microscópio de feixe de elétron focalizado; (b) Imagem capturada por detector de elétrons retroespalhados da superfície da amostra. Setas indicam os contornos de grãos ricos em Bi. (Amostra ZBA).

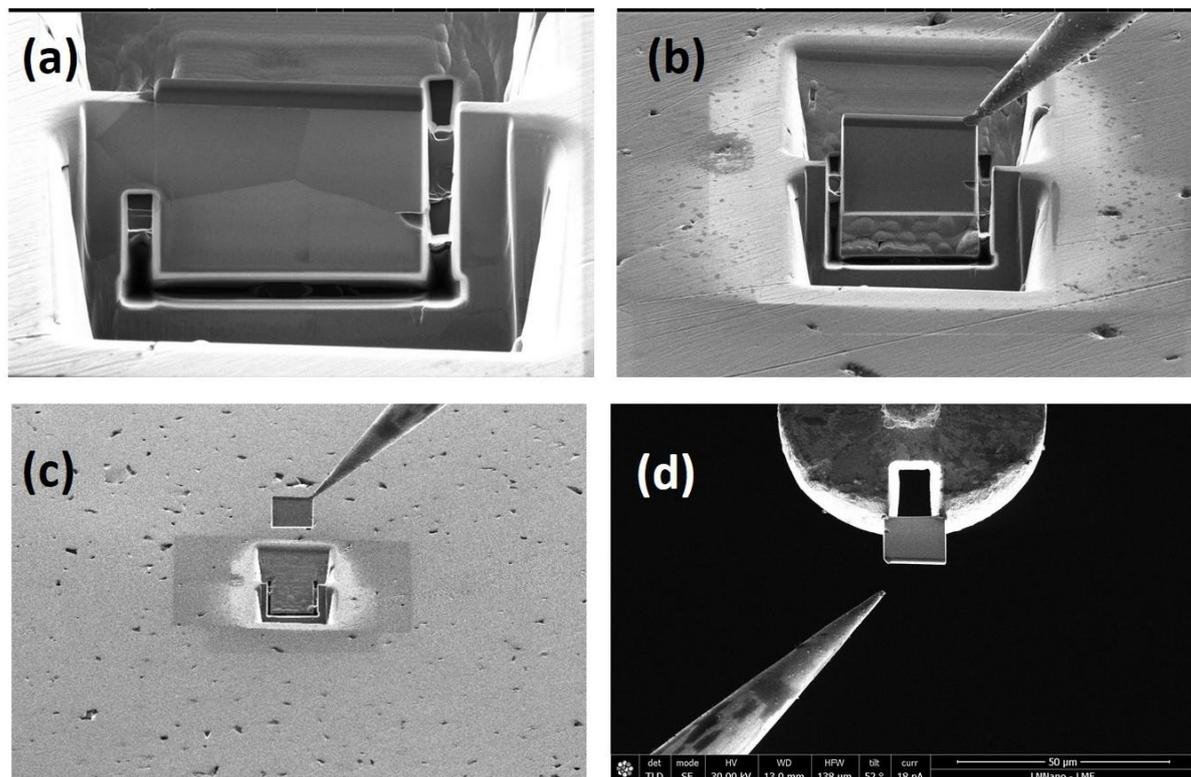
Após escolher a região de interesse, utilizando o sinal de elétrons secundários, há a proteção dessa região para que o corte e preparo da lamela não a afete de forma destrutiva a amostra e forneça uma região para soldagem na agulha. Para tal proteção há a deposição de um filme de platina (Figura 6.2.2 (a)) sobre a região escolhida e então há o início dos cortes/corrosão pelo feixe de íons  $\text{Ga}^+$ . O procedimento inicial de corte é a promoção de erosões em torno da região protegida, a lado direito e esquerdo do filme de platina (Figura 6.2.2 (b) e (c)). Para dar continuidade a remoção da lamela há a necessidade de rotacionar o plano da amostra para que a mesma tenha uma angulação ideal de corte. A Figura 6.2.2 (d) mostra a amostra após a rotação e já é possível a visualização de pontos triplos e dos contornos de grão analisados pelo efeito de *channeling* (interação diferencial dos íons  $\text{Ga}^+$  em função da direção cristalográfica e número atômico das entidades da amostra).

Os procedimentos subsequentes são os cortes das lamelas. A Figura 6.2.3(a) mostra a lamela com os cortes em sua lateral, porém há um pequeno espaço deixado durante o corte em torno da lamela, isto é necessário para soldar a ponta da agulha manipuladora sobre a platina de proteção (Figura 6.2.3(b)) antes de completar o corte. Após a finalização do corte da lamela há a remoção da mesma, a qual é transportada até um grid (Figura 6.2.3(c) e (d)) para posterior análise em um MET.

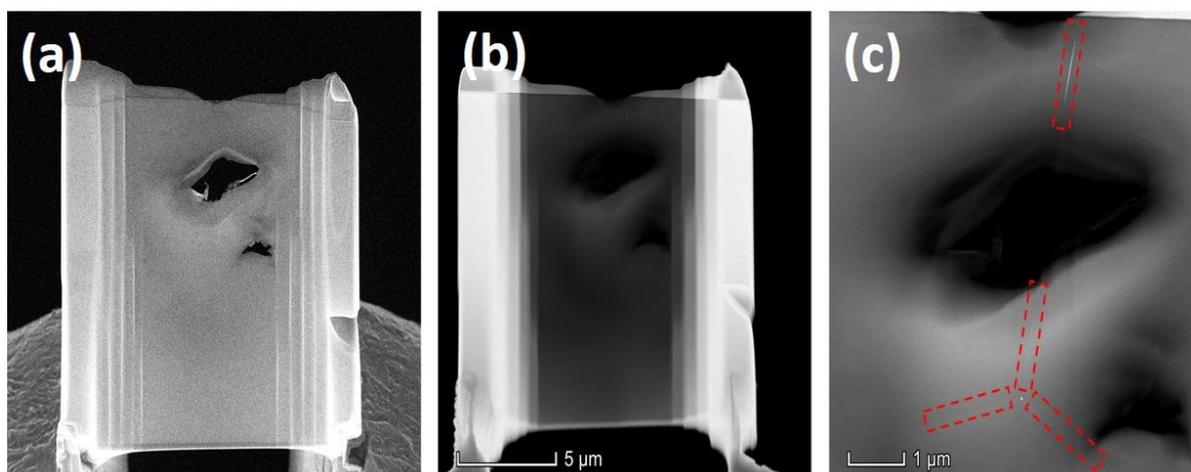


**Figura 6.2.2-** Processo inicial de preparo de lamelas por FIB. (a) Deposição de proteção de platina na área escolhida de trabalho. (b) e (c) ilustram a abertura de erosão em ambos lados da proteção de platina. (d) rotação da amostra para disponibilizar a amostra para posterior corte. (Amostra ZBA).

Com as amostras colocadas no *grid* foi possível visualizar as erosões e as áreas disponíveis para trabalho na lamela. Na Figura 6.2.4 é possível notar a amostra antes e depois do procedimento realizado para diminuir a espessura da lamela. A espessura necessária irá depender sempre do material analisado, porém sempre abaixo de 100 nm, pois em um microscópio eletrônico de transmissão são necessárias espessuras reduzidas para obter uma imagem adequada de contorno de grão. A Figura 6.2.4 (c) mostra a imagem onde é possível notar a área de contorno de grão e ponto triplo a serem analisados.



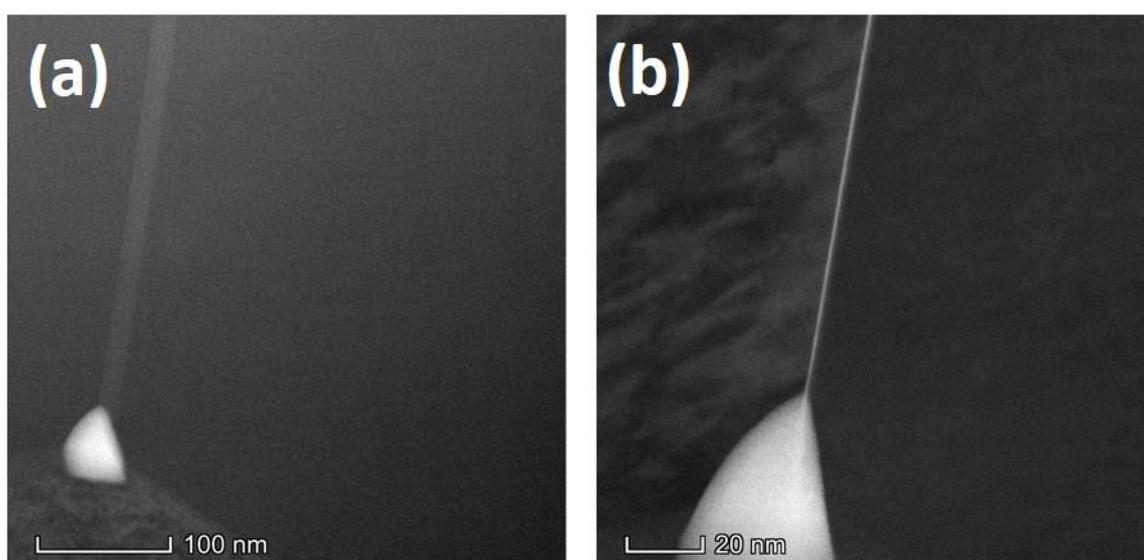
**Figura 6.2.3-** (a)-(b) Processo de corte, transporte e soldagem de lamelas. (a) Corte ao redor da área de trabalho escolhida; (b) Soldagem da ponta da agulha manipuladora na proteção de platina; (c) Transporte da amostra até o porta amostra escolhido. (d) Soldagem da amostra em um grid. (Amostra ZBA).



**Figura 6.2.4-** (a) e (b) São imagens das lamelas antes e depois de afinar do processo realizado para diminuir a espessura da lamela. (c) mostra as regiões de contorno de grão que foram possíveis visualizar após o procedimento. (Amostra ZBA).

### 6.3 Análise das Estruturas de Contorno de Grão por Microscopia Eletrônica de Transmissão

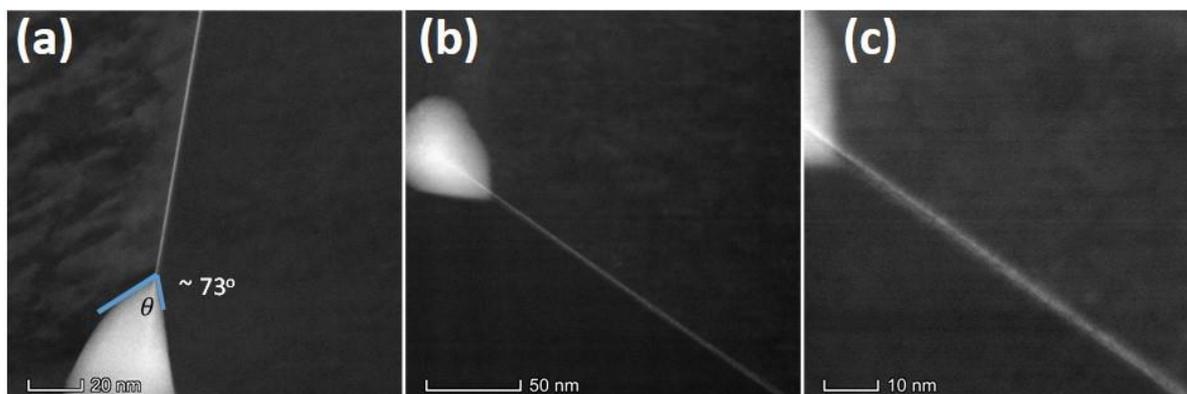
Após a escolha da região de interesse, a etapa crítica para a visualização de um contorno de grão é o alinhamento do contorno de grão no MET para que seja possível a observação dos fenômenos nele existente. A Figura 6.3.1 (a) ilustra a imagem em um MET sem o correto alinhamento do contorno de grão, evidenciando que não é possível retirar informações da imagem obtida enquanto que a Figura 6.3.1 (b) possui o correto alinhamento do contorno de grão, sendo possível então começar a se obter as informações necessárias deste trabalho. O trabalho de alinhamento se deu com a progressiva rotação da amostra até se obter o menos contraste possível das estruturas de contorno de grão.



**Figura 6.3.1-** Imagens que ilustram o procedimento de alinhamento do contorno de grão para que seja possível análise em MET. Imagem (a) anterior e (b) posterior ao alinhamento.

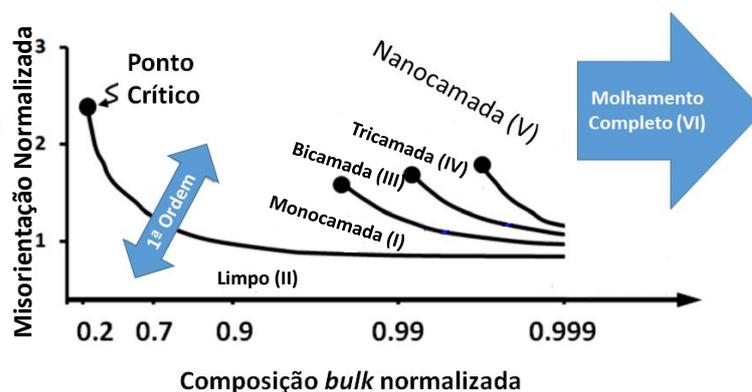
Com o correto alinhamento do contorno de grão foi possível a análise no ângulo do ponto triplo para o cálculo da relação entre as energias interfaciais. O valor obtido foi de  $\theta = 73^\circ$ , sendo que  $\gamma_{SS}/\gamma_{SL} = 1,68$ , através da equação,  $\cos \frac{\theta}{2} = \frac{1}{2} \frac{\gamma_{SS}}{\gamma_{SL}}$ , estando entre os valores 1 e  $\sqrt{3}$ . Sendo assim, a fase líquida de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  penetra parcialmente os contornos de grão.<sup>76</sup> É possível

observar também na Figura 6.3.2 (b) o ponto triplo sobre o contorno de grão e, a partir do contorno de grão, a dissipação de estruturas como bicamadas e tricamadas Figura 6.3.2 (c)).



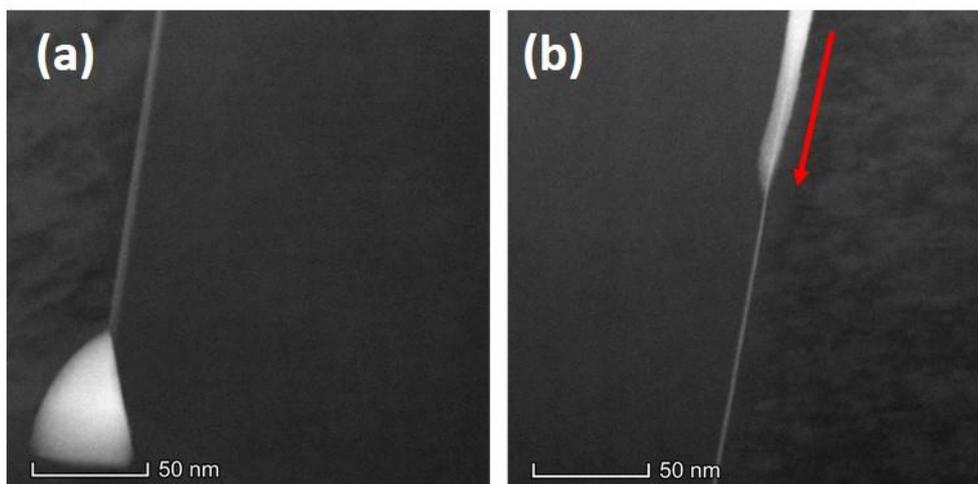
**Figura 6.3.2-** (a) Ângulo diedral entre as interfaces líquido-sólido no ponto triplo; (b) e (c) Fase de óxido de bismuto concentrada no ponto triplo se difundindo ao longo do contorno de grão com estruturas bem definidas, camadas duplas e triplas.

Luo *et al.*, a partir de modelos e cálculos teóricos, elaborou um diagrama de fases para o sistema associando as estruturas visualizadas por Dillon e Harmer.<sup>60</sup> A Figura 6.3.3 ilustra a transição de *complexions* de acordo com a composição do material e a desorientação entre grãos adjacentes. Nesse gráfico é possível notar a transição das estruturas por molhamento até as estruturas com contorno de grão limpos. Tal modelo explica o fato das estruturas próximas ao contorno de grão serem duplas e triplas camadas, pois a difusão da segunda fase se inicia com grande quantidade de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no ponto triplo, propagando através do contorno de grão, partindo de estruturas de baixo ordenamento como estruturas por molhamento até estruturas de monocamadas. Isso devido a difusão próximo ao ponto triplo ser massiva, tendo então uma alta concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  por difundir ao longo do contorno de grão.



**Figura 6.3.3-** Complexions associados aos de Dillon e Harmer. Diagrama de *complexions* mostrando transições de primeira ordem e pontos críticos relacionando composição bulk e misorientação normalizados.<sup>60</sup> Adaptado.

Baseando-se no modelo anterior, na Figura 6.3.4(b) é possível a visualização do gradiente de difusão do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  através do contorno de grão, demonstrando uma transição de estruturas de molhamento para outras com maior organização.

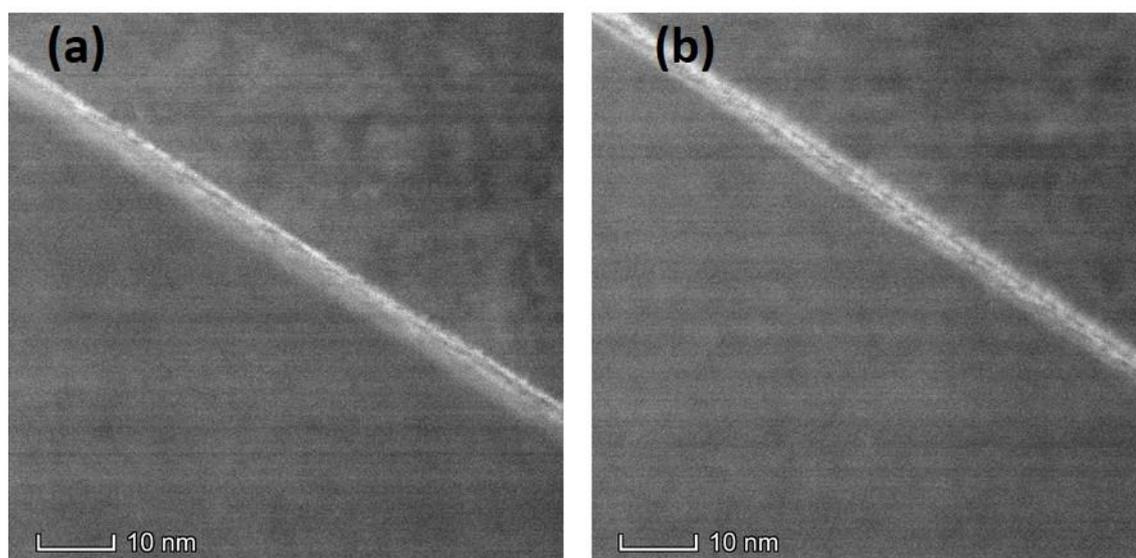


**Figura 6.3.4-** (a) Ponto triplo com concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ; (b) Difusão de grande quantidade  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ao longo do contorno de grão. (Imagem de HAADF-STEM da mostra ZBA).

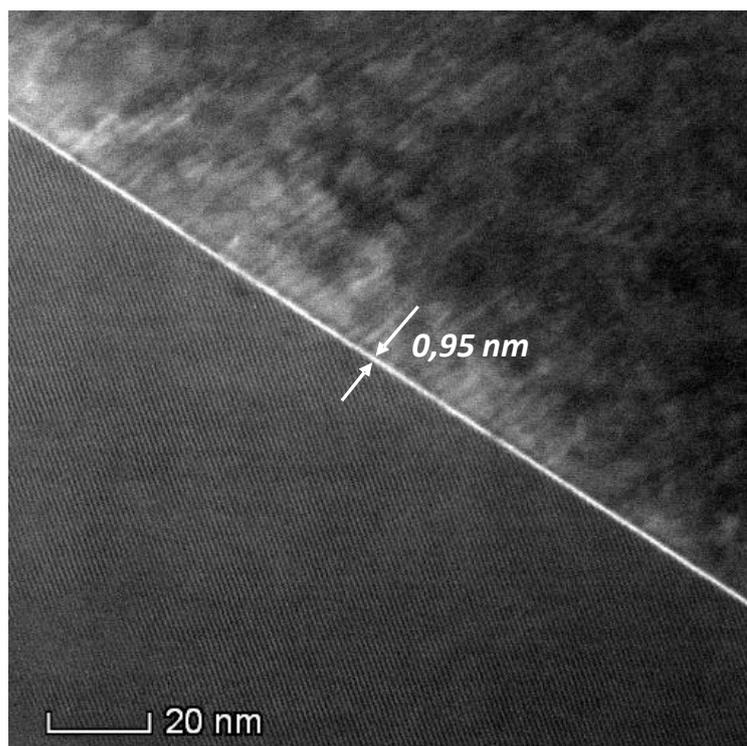
Em outra região da lamela da amostra ZBA, foi obtida uma imagem que há possíveis transições de fases de *complexions*. Na Figura 6.3.5(a) existe uma transição de fase de estruturas de uma nanocamada para uma dupla camada em um mesmo contorno. Isso pode

ser observado por meio de uma organização em duas linhas, com continuidade em algumas regiões desse contorno, para outras que se assemelham a estrutura de nanocamada (ausência de uma organização definida). Na Figura 6.3.5(b) existe uma região que indica a presença de uma estrutura com três camadas de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , sugerindo a presença de uma estrutura tricamada.

Por outro lado, em certas regiões, ainda há presença de estruturas em forma de monocamada (Figura 6.3.6) de contínua de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no contorno de grão. Nessa imagem também foi possível estimar uma espessura do contorno de grão de 0,95 nm.

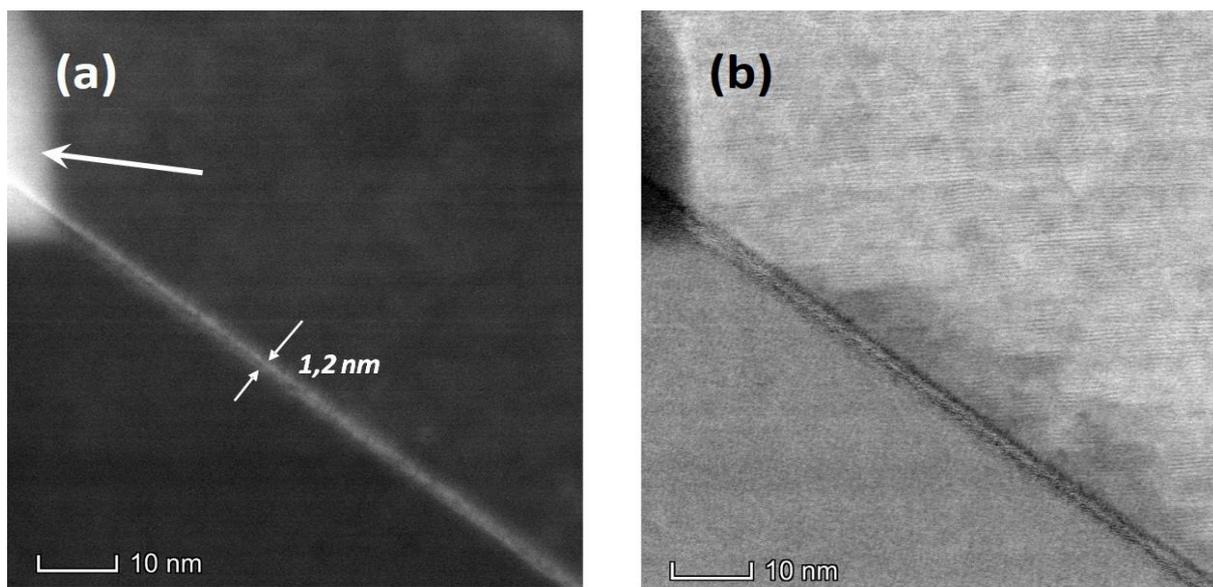


**Figura 6.3-** Imagens de HAADF-STEM da amostra de ZBA que ilustram diferentes estruturas de contorno de grão. (a) estrutura em transição de nanocamada e bicamada; (b) estrutura em tricamada.



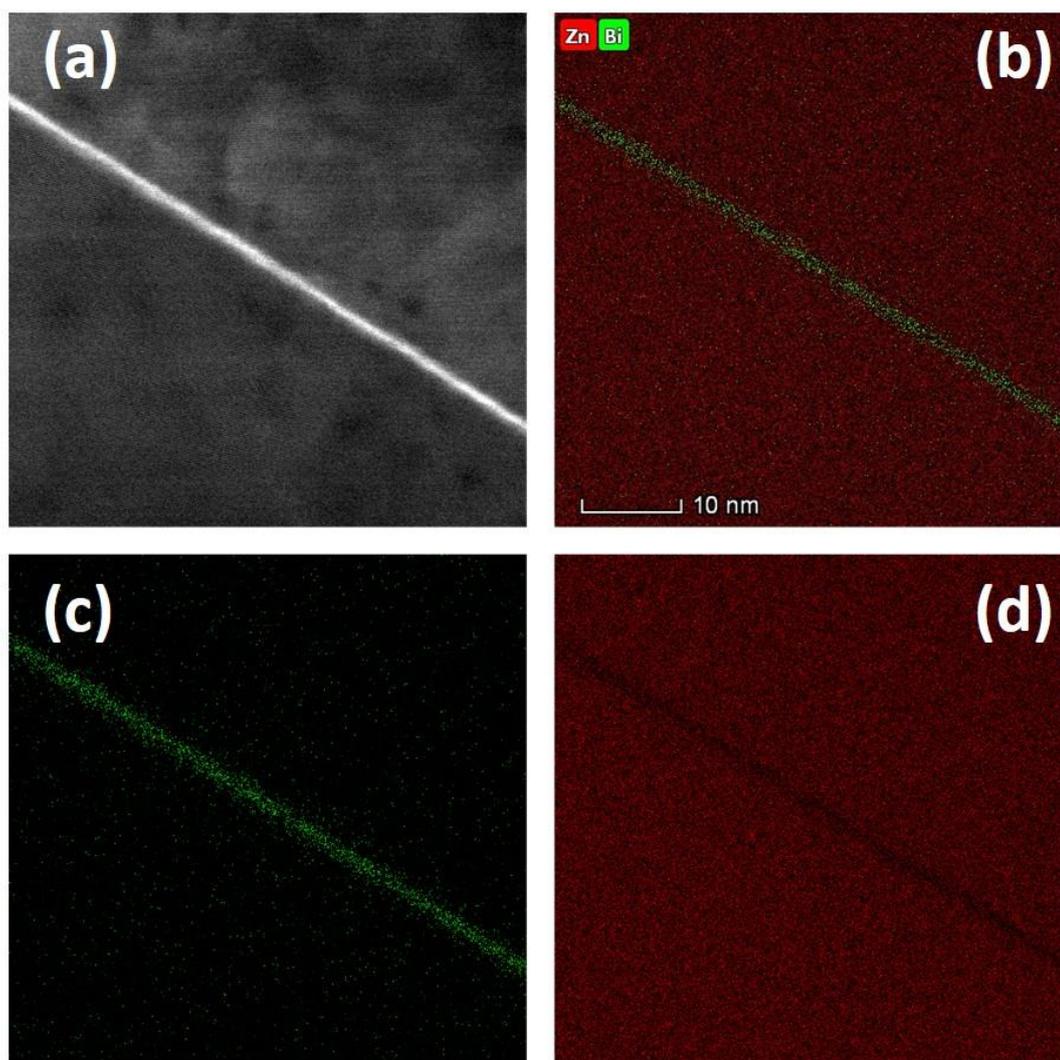
**Figura 6.3.6-** Imagem de HAADF-STEM do contorno de grão (monocamada) da amostra ZBA.

Adicionalmente, pela análise dos contornos da amostra ZBA, foi possível observar um comportamento padrão, onde há uma predominância de estruturas de contornos de grão em nanocamadas e tricamadas próximas a regiões de alta concentração de Bi, como mostrado na seta na Figura 6.3.7 (neste caso, em um ponto triplo do grão). Se afastando dessas regiões de depósito ricos em bismuto, há a predominância de contornos de grão com estrutura em mono, bi e tricamadas. Esta observação levanta a hipótese de que o transporte primordial de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  segue preferencialmente ao longo do contorno de grão, sendo seu gradiente de concentração acompanhado pelas mudanças estruturas dos *complexions* envolvidos.



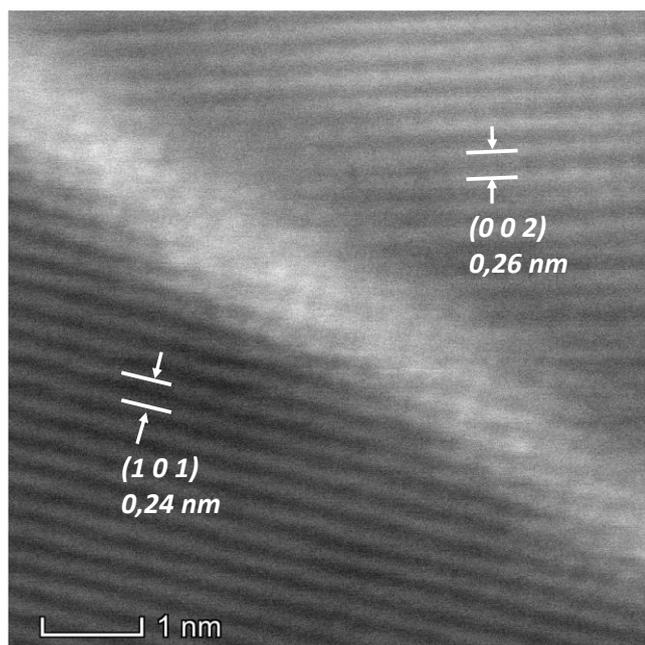
**Figura 6.3.7-** Imagens de STEM (a) BF e (b) DF da amostra ZBA. Em destaque a seta mostrando uma região rica em bismuto.

Para mostrar os caminhos prioritários do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  no sistema e analisar possíveis formações de estruturas adicionais no sistema, foi feito mapeamento por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) dos contornos de grãos da amostra de ZBA. A Figura 6.3.8 mostra um contorno de grão de estrutura manométrica, onde há a segregação de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  majoritariamente na interface (1,5 nm), sem sinal relevante de Bi no interior dos grãos.

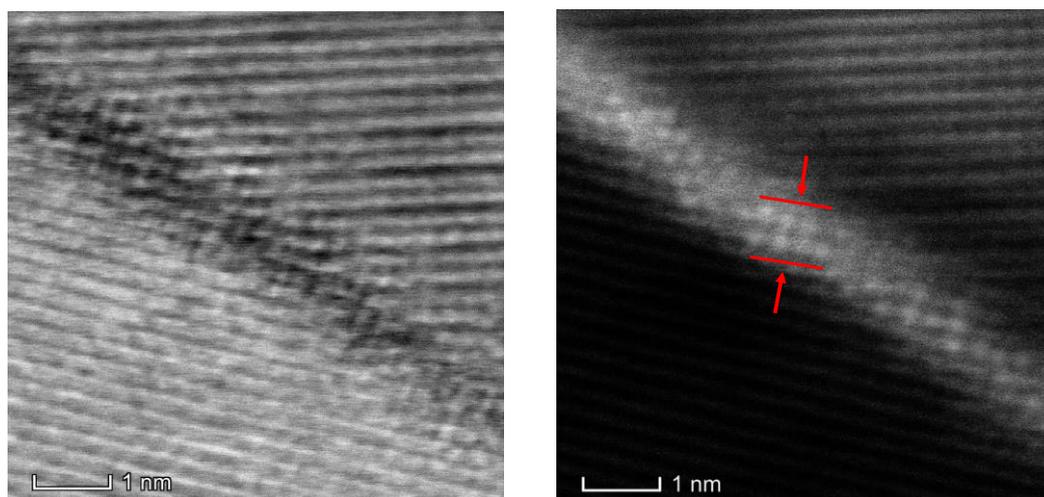


**Figura 6.3.8-** (a) Imagem de STEM da amostra ZBA para análise; (b) a (d) Mapeamento EDS mostrando a seletividade aos elementos Zn (vermelho) e Bi (verde) confirmando a segregação majoritária de Bi na interface.

Outra importante característica das amostras foi a falta de correlação entre estrutura de contorno de grão e a orientação entre os cristais dos grãos adjacentes. As Figuras 6.3.9 e 6.3.10 mostram um exemplo de tal comportamento, onde se pode observar em ângulo de  $\sim 68^\circ$  entre os planos (1 0 1) e (0 0 2), representando uma região de alto ângulo, sem coincidências de rede. Porém, mesmo assim, é possível observar o ordenamento de átomos de bismuto ao longo do contorno de grão; nesse caso, um contorno duplo (facetado).



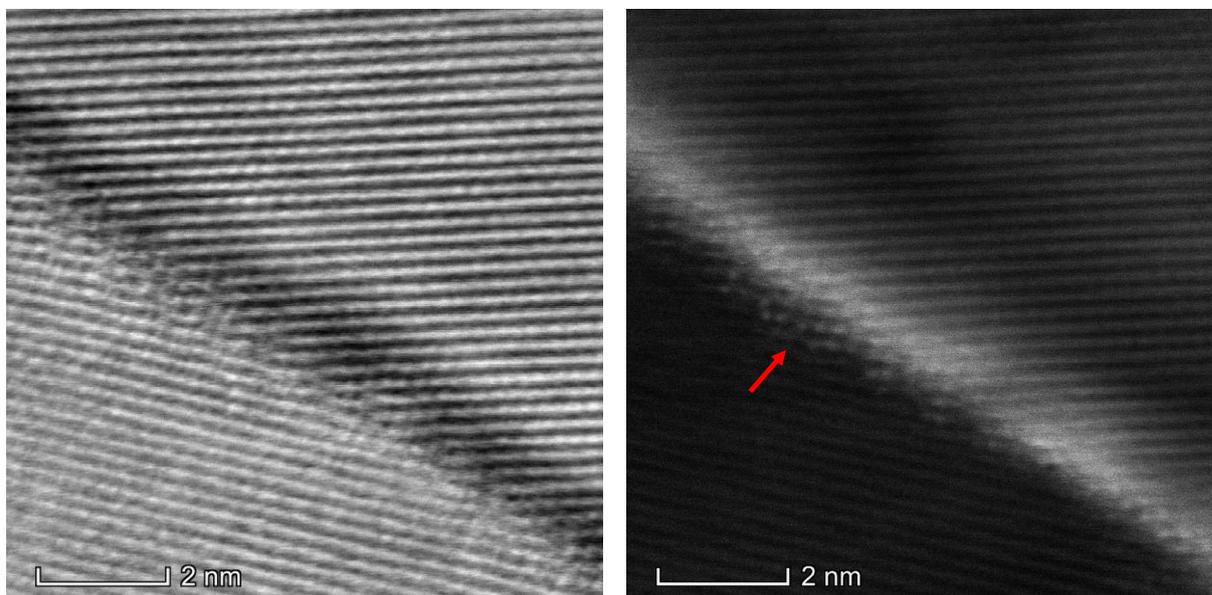
**Figura 6.3.9-** Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA.



**Figura 6.3.10-** Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA.

Ainda na investigação por estruturas de contorno de grão na sequência de imagens em alta magnificação, foi possível a visualização de uma estrutura mais complexa a ser analisada quando comparada as estruturas propostas por Dillon e Harmer. A Figura 6.3.11 no modo HAADF-STEM foi também tratada com alteração de contraste para melhor aquisição dos dados presentes na imagem e, foi possível notar uma estrutura de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  presente entre o contorno de grão e o *bulk* do cristal. Isso sugere uma estrutura interfacial muito mais complexa

comparada as já registradas na literatura, pois há uma transição de fase de entre o cristal (*bulk*) e a interface (contorno de grão) com uma estrutura intermediária em duplas camadas.

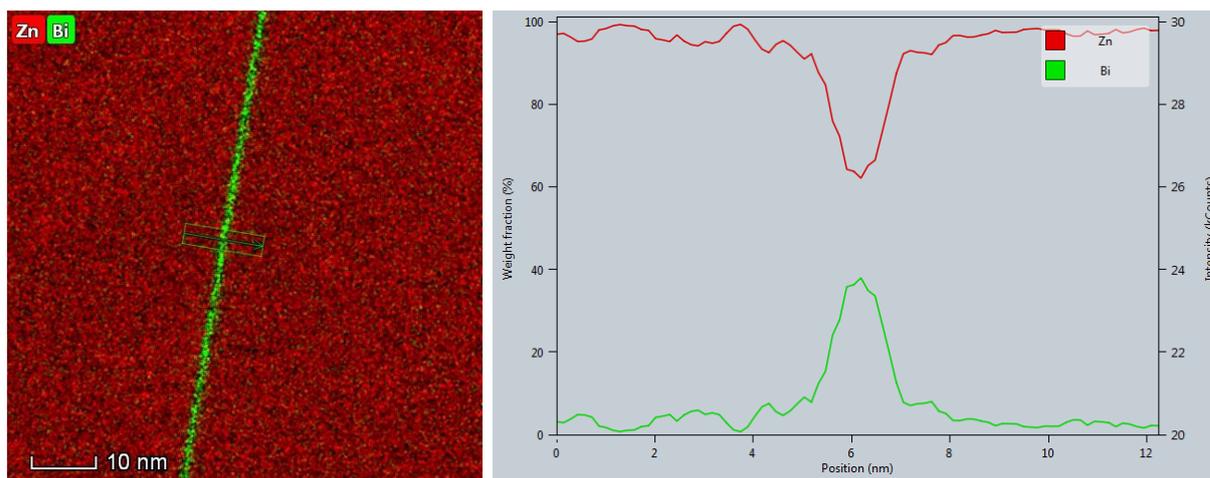


**Figura 6.3.11-** (a) Imagem de HAADF-STEM em alta magnificação de contorno de grão. (b) Presença de camada dupla de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  entre o contorno de grão e o *bulk* do cristal indicado com a seta em vermelho.

Krause *et al.*<sup>11</sup> em estudos recentes explicaram o fenômeno de nucleação, crescimento e propagação de *complexions*. A nucleação de *complexions* é a formação de um raio crítico estável confinado no plano da interface. A barreira de energia para ocorrer a nucleação está associada a ligações atômicas no interior do plano interfacial. O crescimento de *complexions* é a sua extensão pela interface a partir do ponto de nucleação, enquanto que a propagação é a extensão desse *complexion* por todo material, passando por pontos triplos e cristais e interfaces vizinhas<sup>56</sup>. Por outro lado, segundo as imagens da Figura 6.3.11, há a indicação que tal nucleação pode ocorrer ou ser promovida fora da região de contorno de grão e, por questões cinéticas, prosseguir para o contorno de grão.

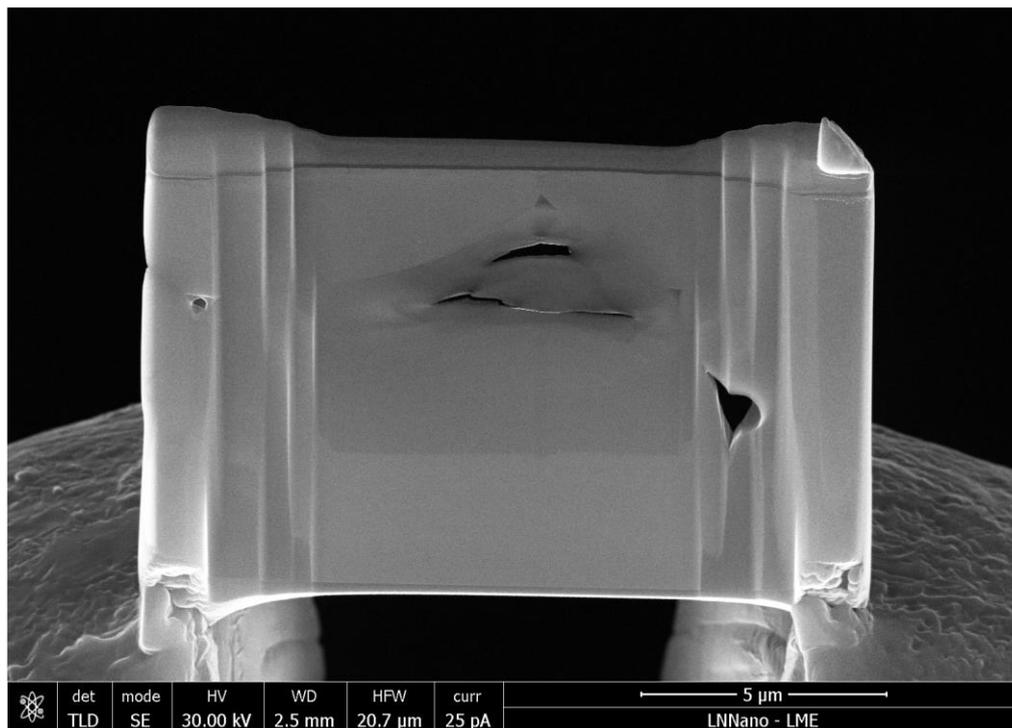
Essa observação pode ser corroborada por análises de EDS do mesmo contorno de grão. A Figura 6.3.12 mostra a análise de EDS dessa região. Embora haja uma maior concentração de Bi no contorno de grão em relação ao *bulk*, como já evidenciado na Figura 6.3.8, uma análise da região entorno do contorno de grão mostrou um outro comportamento. Apesar de o contorno de grão ter apenas  $\sim 1,5$  nm de espessura, segundo as imagens da Figura 6.3.12, o perfil de concentração (seta da Figura 6.3.12(a)), mostrado na Figura 6.3.13 (b) mostra

um gradiente de concentração, cujo espaço de variação é quase 4 nm. Assim, a presença de Bi no contorno de grão e também em seu entorno reforça a hipótese de possíveis nucleações fora do contorno de grão, mas que podem migrar para esta região, promovendo sua reorganização/transição de fase.



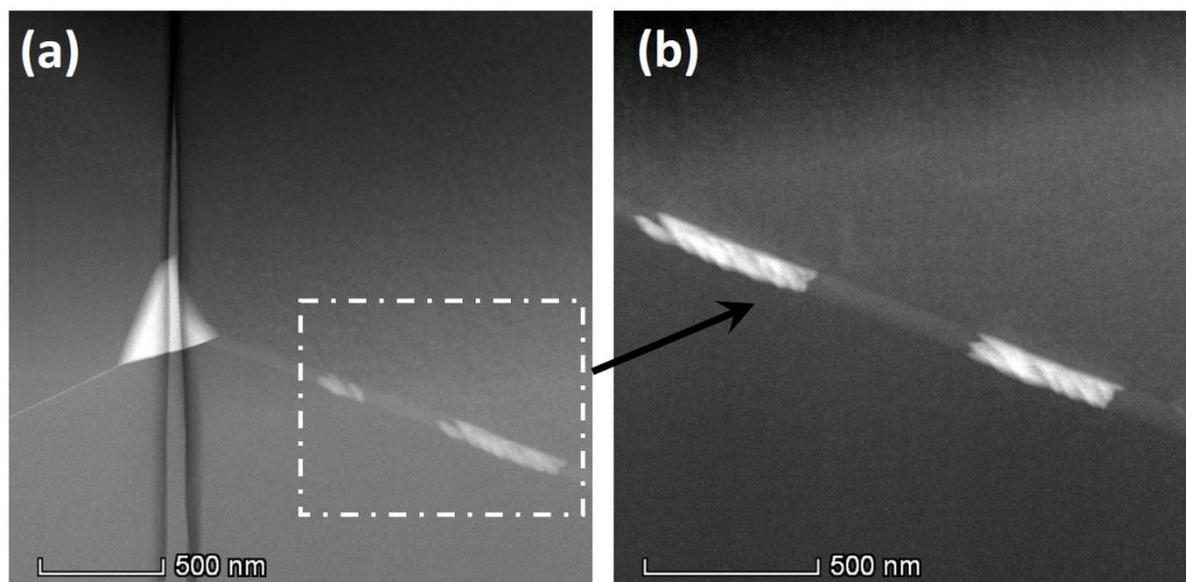
**Figura 6.3.12-** (a) Varredura de EDS em linha da região de contorno de grão, para os elementos Zn (vermelho) e Bi (verde); (b) perfil de concentração da linha indicada em (a).

Os contornos de grão da amostra de ZBB foram preparadas por FIB e analisadas. A Figura 6.3.13 é mostra visão geral da lamela da amostra ZBB, onde é possível observar os contornos de grãos/grãos.



**Figura 6.3.13-** Imagem de HAADF-STEM de um contorno de grão da amostra ZBA.

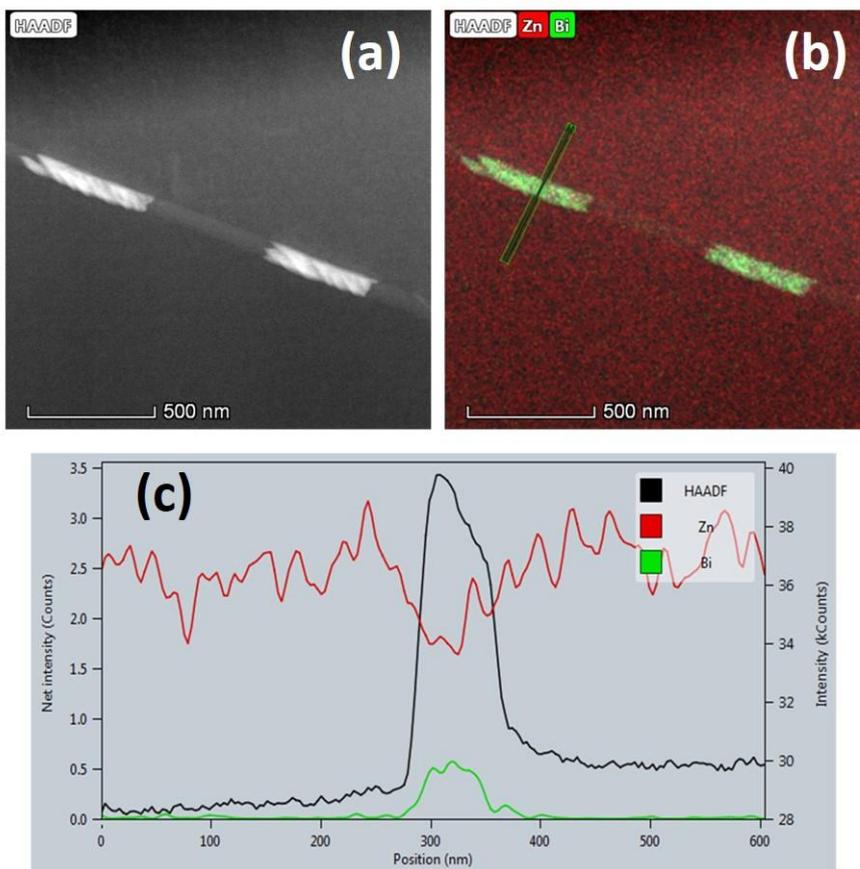
A primeira característica notada nas amostras de ZBB são as discontinuidades e grande espessura de contornos de grãos, como mostrado nas imagens de HAADF-STEM da Figura 6.3.14. Há duas hipóteses de ocorrência de tal efeito. O primeiro está relacionado a própria cinética do sistema, onde poderia não haver tempo necessário para a difusão completa do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ao longo do contorno de grão devido ao pouco tempo de sinterização. Este fato ainda poderia ser reforçado pela maior interação com  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-Bi}_2\text{O}_3$  ao invés da formação de outras estruturas em alta temperatura. Outra hipótese seria a ocorrência de *complexions* metaestável que foi “congelado” durante o processo de resfriamento, não prosseguindo com a transformação. Comparativamente, a primeira hipótese poderia ser a mais provável pois a maior espessura da discontinuidade sugere que não houve necessário tempo para homogeneização do sistema.



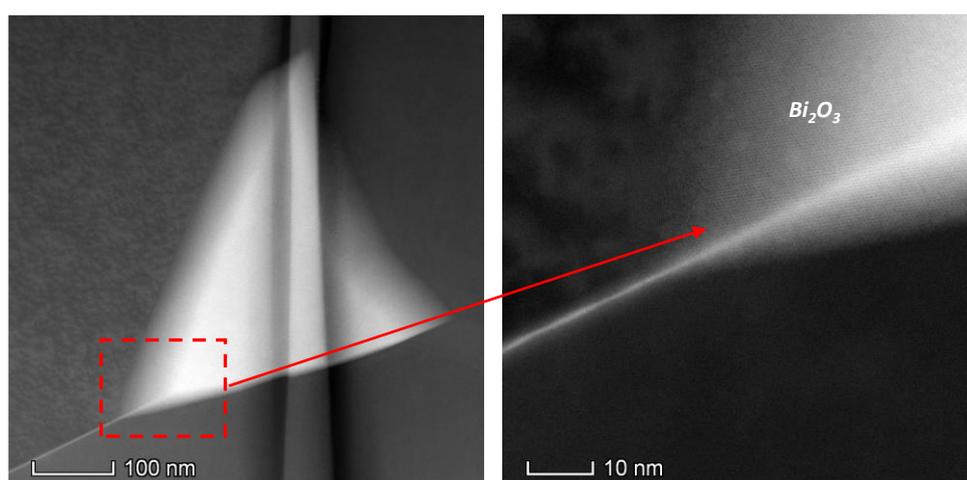
**Figura 6.3.14-** (a) Imagem HAADF-STEM de contorno de grão e ponto triplo; (b) Magnificação na região de descontinuidade na estrutura de contorno de grão.

A Figura 6.3.15 análise de EDS dessas descontinuidades, mostraram que a região de descontinuidade é constituída de bismuto. Da mesma forma que nas amostras de ZBA, há um gradiente de concentração quase duas vezes maior que o próprio grão, inferindo em caminhos de difusão do bismuto não apenas pelo grão, mas também pelo *bulk*. É importante ressaltar que, apesar de presente, a região rica em bismuto em pontos triplos não representa propriamente um contorno de grão, mas uma segregação de fase. Essa ideia pode ser considerada na medida em que se pode obter os parâmetros de rede do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  quando tais regiões são analisadas, como mostrado na Figura 6.3.16.

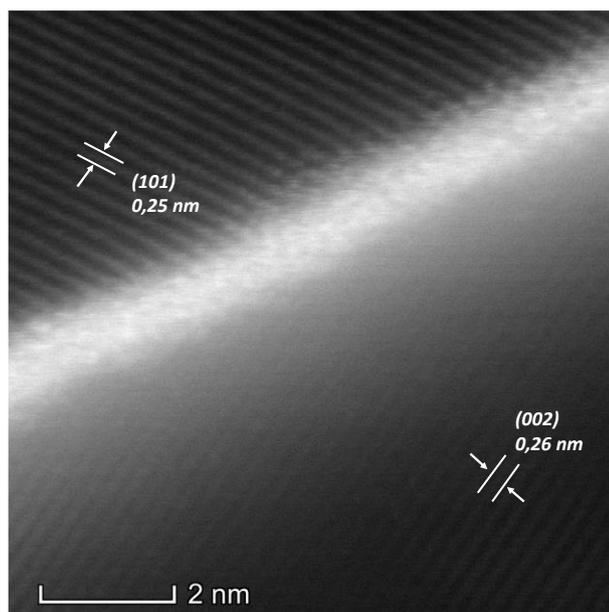
Em geral, as principais estruturas de contorno de grão encontradas nas amostras de ZBB são de maior espessura, sendo a estrutura de nanocamada a mais frequente (Figura 6.3.17), mas com presença de contornos de grão em tricamadas e em menor frequência de bicamadas.



**Figura 6.3.15-** (a) Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão com descontinuidade; (b) Mapeamento EDS em linha seletivo aos elementos Zn e Bi; (c) Gráfico de EDS relacionando a posição da varredura em linha em relação a intensidade dos elementos.

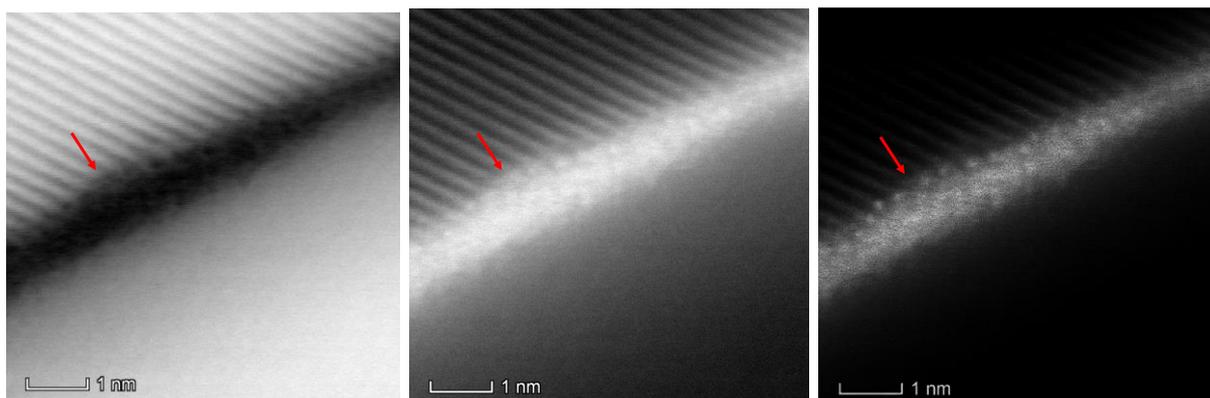


**Figura 6.3.16-** Imagem de HAADF-STEM de um ponto triplo, mostrando em detalhe os parâmetros de rede do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

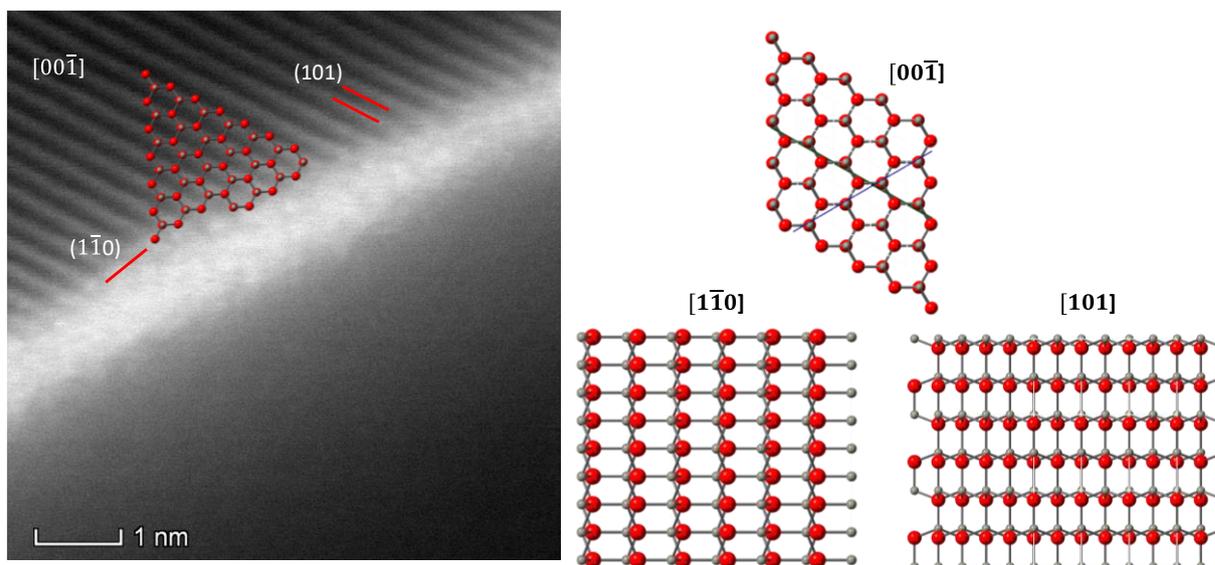


**Figura 6.3.17-** Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão e planos dos cristais que o compõem a amostra ZBB.

Embora não se tenha encontrado relações evidentes da influência das orientações cristalinas dos grãos adjacentes na formação dos *complexions* nas amostras de ZBA, as amostras de ZBB possuem um comportamento interessante quanto a organização dos íons bismuto em certos planos cristalinos. A Figura 6.3.18 mostra uma região de contorno de grão de estrutura nanométrica, mas com uma organização ao longo da face cristalográfica de um dos grãos adjacentes. Aplicando um melhor contraste na imagem, é evidente a adsorção dos íons bismuto ao final das faces (101). Esse comportamento é representado pela Figura 6.3.19 onde é sobreposto as diversas organizações de ZnO. Pela análise é observado que a adsorção de íons bismuto são correlacionados ao final dos planos (101) do cristal de ZnO ou pode ser visto como uma organização no plano ( $1\bar{1}0$ ).



**Figura 6.3.18-** Imagens de alta resolução com estrutura monocamada indicada com seta em vermelho. (a) Imagem BF-STEM de contorno de grão. (b) Imagem HAADF-STEM de contorno de grão. (c) Imagem com alteração de contraste para clara visualização da estrutura indicada em vermelho.

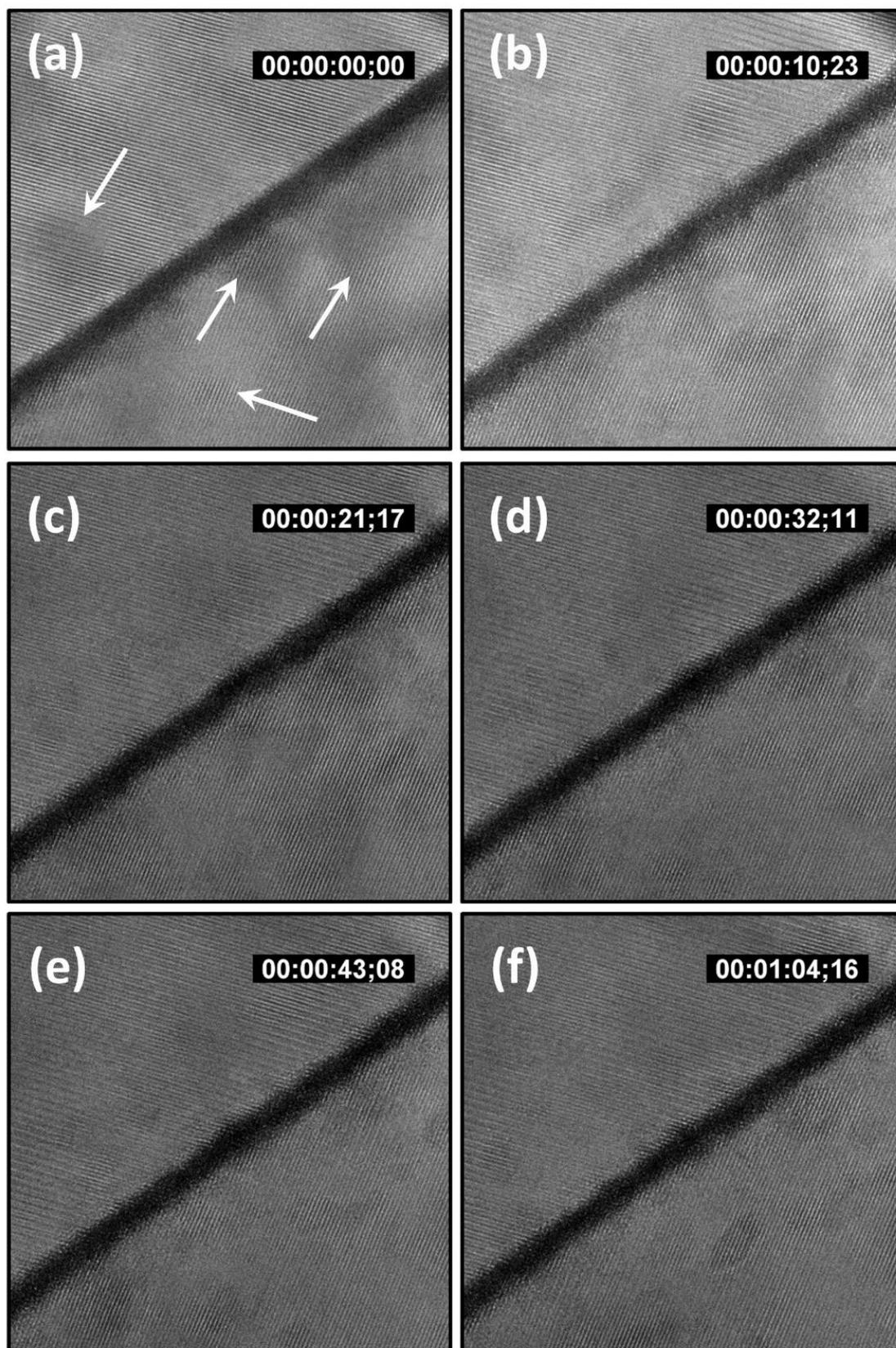


**Figura 6.3.19-** Imagem de HAADF-STEM de contorno de grão com organização de íons bismuto pela adsorção no final do plano (101) da amostra ZBB.

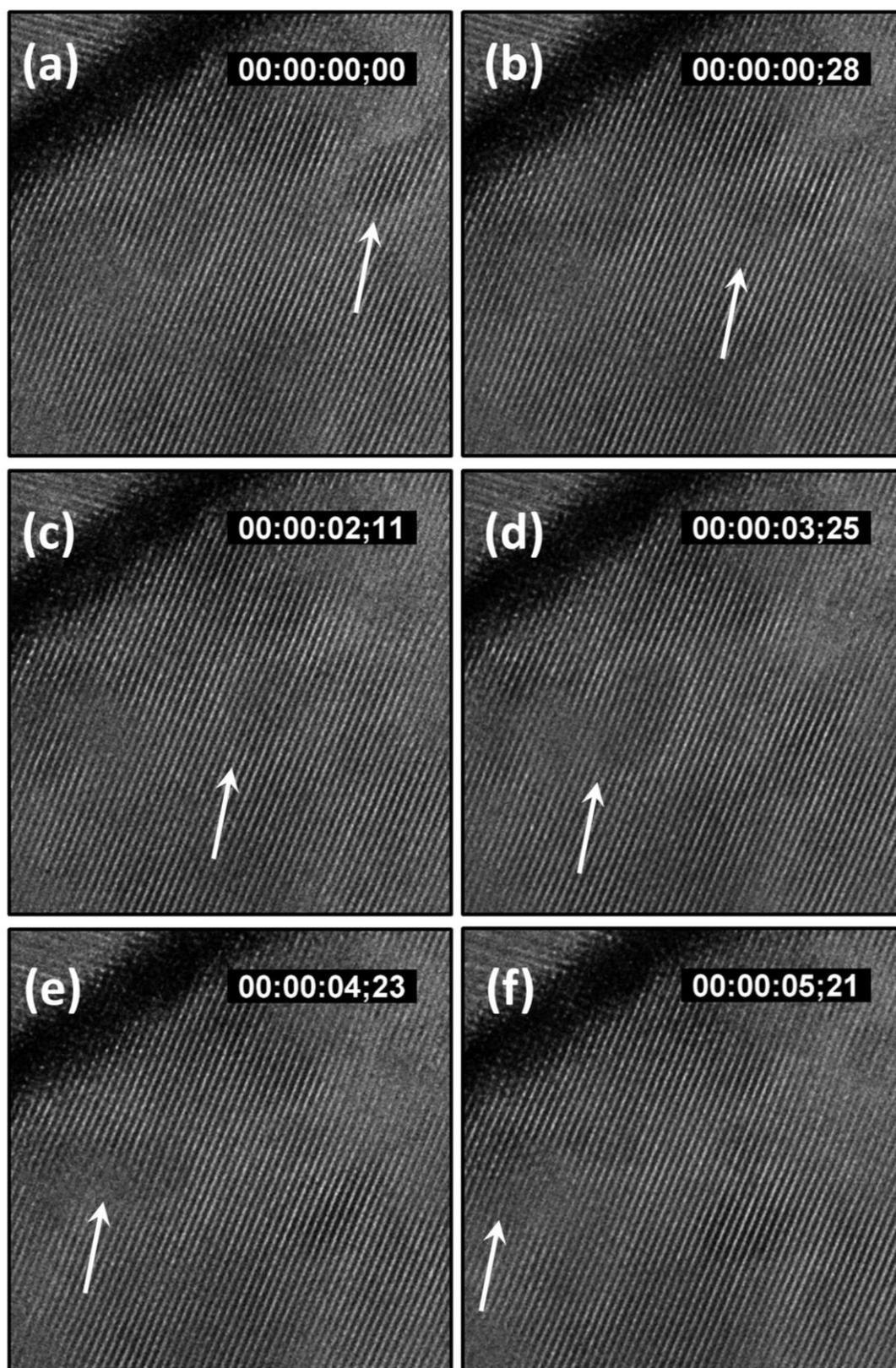
Outro importante comportamento também foi observado nas amostras de ZBB. Quando certas regiões de contorno de grão foram analisadas no modo HRTEM em maior corrente (“*Gun Lens I*”), foi possível observar a dinâmica de contrastes ao longo da área analisada. A Figura 6.3.20 imagens resolvidas no tempo dessa dinâmica, com setas indicando o aparecimento dos primeiros contrastes dinâmicos. É de conhecimento que elétrons de alta energia, quando incidem em amostras, podem provocar diversas interações que podem não ser desejáveis. Uma das possíveis interações é por interações inelásticas entre os átomos da amostra

e os elétrons do feixe, podendo proporcionar o aumento da temperatura local da ordem de várias dezenas/centenas de graus, sendo um dos motivos do aparecimento de tais contrastes durante a análise.<sup>92</sup> Com o aumento da temperatura, há a promoção da difusão de partes da amostra ricas em bismuto, assim como ocorre na sinterização ativada, com a formação de estruturas amorfas com certa viscosidade que permita sua migração.

A presença de regiões com viscosidade suficiente para migração pode ser visualizada pela Figura 6.3.21, onde é assinalado ao longo do tempo a formação de uma estrutura que se comporta como uma gota em uma superfície, e se despreendendo de uma região do bulk e migrando para o contorno de grão. É importante salientar que embora a gota difunda para uma região de maior concentração, o que poderia parecer termodinamicamente desfavorável, a formação das estruturas de grãos deve suprir a redução da energia de Gibbs do sistema.<sup>16</sup> Embora outros danos a amostra possam ocorrer com a interação com o feixe de elétrons, não há outra modificação viável para que ocorra tais contrastes e formação de estruturas de forma de bolhas e com atributos de viscosidade que migrem ao longo da amostra. Assim, evidencia-se um provável caminho para o estudo da formação dos *complexions* para futuros estudos de microscopia eletrônica com técnicas *in situ* por aquecimento.



**Figura 6.3.20-** Imagens de HRTEM da amostra ZBB resolvidas no tempo.



**Figura 6.3.21-** Imagens de HRTEM da amostra ZBB resolvidas no tempo mostrando a formação de uma estrutura em forma de gota e sua migração em direção ao contorno de grão.

## 7 Conclusões

Foi possível observar que a formação de *complexions* no interior dos contornos de grão do sistema ZnO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é um processo dinâmico e complexo. A difusão de bismuto foi identificada pelo contorno de grão e também pelo *bulk*, permitindo a nucleação de *complexions* no próprio contorno de grão e em seu entorno. Essa observação pode ser confirmada tanto pelas análises de HAADF-STEM quanto pela caracterização por EDS.

Além da identificação dos *complexions*, segundo a classificação de Harmer-Dillon, como monocamada, dupla camada, tripla camada e nanocamada, foi possível a observação de estruturas mais complexas como a nucleação de *complexions* no entorno dos contornos de grão em bicamada e monocamada. As proporções dessas estruturas foram correlacionadas com a proximidade das segregações de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nos pontos triplos, ocorrendo maiores frequências de nanocamadas e camadas triplas próximas a essas regiões. Por outro lado, monocamadas e camadas duplas são encontradas longe dos pontos triplos, demonstrando que a cinética de difusão de Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tem papel fundamental nas organizações observadas. Foi observado a organização dos átomos de Bi por adsorção epitaxial nas interfaces entre o contorno de grão e o grão, quando esse possui exposto ao contorno o plano cristalográfico plano (1 $\bar{1}$ 0).

Foi evidenciado a difusão de bismuto do bulk para a região de contorno de grão, induzido termicamente pelas interações inelásticas dos elétrons do feixe de elétrons durante as análises de MET. Embora tal observação já demonstre importantes questões cinéticas do processo, também fornece a possibilidade de estudos futuros de estudos por microscopia eletrônica de transmissão *in situ* com estímulo térmico.

## 8 Referências Bibliográficas

1. Yang, P. & Tarascon, J.-M. Towards systems materials engineering. *Nat. Mater.* **11**, 560–563 (2012).
2. Liao, J. *et al.* The correlation between tetragonal phase and the undulated metal/oxide interface in the oxide films of zirconium alloys. *J. Nucl. Mater.* **524**, 101–110 (2019).
3. Zhou, Y. *et al.* Defect engineering of metal–oxide interface for proximity of photooxidation and photoreduction. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **116**, 10232 LP – 10237 (2019).
4. Luo, D., Xu, Q., Qian, J. & Li, X. Interface-Engineered Intermediate Temperature Solid Oxide Electrolysis Cell. *Energy Technol.* **7**, 1900704 (2019).
5. Schutt, K. *et al.* Overcoming Zinc Oxide Interface Instability with a Methylammonium-Free Perovskite for High-Performance Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.* **0**, 1900466 (2019).
6. Rahman, J. U. *et al.* Grain Boundary Interfaces Controlled by Reduced Graphene Oxide in Nonstoichiometric SrTiO(3- $\delta$ ) Thermoelectrics. *Sci. Rep.* **9**, 8624 (2019).
7. Meng, Q. *et al.* Quantification of Charge Transfer at the Interfaces of Oxide Thin Films. *J. Phys. Chem. A* **123**, 4632–4637 (2019).
8. Zhang, K. H. L. *et al.* Creation and Ordering of Oxygen Vacancies at WO<sub>3</sub>- $\delta$  and Perovskite Interfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10**, 17480–17486 (2018).
9. Cantwell, P. R. *et al.* Grain boundary complexions. *Acta Mater.* **62**, 1–48 (2014).
10. Dillon, S. J., Tang, M., Carter, W. C. & Harmer, M. P. Complexion: A new concept for kinetic engineering in materials science. *Acta Mater.* **55**, 6208–6218 (2007).
11. Krause, A. R. *et al.* Review of grain boundary complexion engineering: Know your boundaries. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, (2018).
12. Boumezoued, A. *et al.* ZnO nanopowders doped with bismuth oxide, from synthesis to electrical application. *J. Alloys Compd.* **791**, 550–558 (2019).
13. Leite, E. R., Nobre, M. A. L., Longo, E. & Varela, J. A. Microstructural development of ZnO varistor during reactive liquid phase sintering. *J. Mater. Sci.* **31**, 5391–5398 (1996).
14. Tikhomirova, E. L., Savel'ev, Y. A. & Gromov, O. G. High-Voltage ZnO-Based Ceramics with a Leakage Current Density below 1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . *Inorg. Mater.* **55**, 405–408 (2019).
15. Wang, F. & Shi, L. CO<sub>2</sub>-mediated approach to fabricate the  $\beta$ -Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZnO composites with excellent visible-light responsive photocatalytic performance. *Mater. Lett.* **248**, 169–172 (2019).
16. Luo, J. Liquid-like interface complexion: From activated sintering to grain boundary diagrams. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **12**, 81–88 (2008).
17. Du, H., Jia, C.-L. & Mayer, J. Surface Atomic Structure and Growth Mechanism of Monodisperse {1 0 0}-Faceted Strontium Titanate Zirconate Nanocubes. *Chem. Mater.*

- 28**, 650–656 (2016).
18. Li, C. *et al.* Atomic Resolution Interfacial Structure of Lead-free Ferroelectric  $\text{K}_{0.5}\text{Na}_{0.5}\text{NbO}_3$  Thin films Deposited on  $\text{SrTiO}_3$ . *Sci. Rep.* **6**, 37788 (2016).
  19. Watanabe, T. Grain boundary engineering: Historical perspective and future prospects. *J. Mater. Sci.* **46**, 4095–4115 (2011).
  20. Bechtle, S., Kumar, M., Somerday, B. P., Launey, M. E. & Ritchie, R. O. Grain-boundary engineering markedly reduces susceptibility to intergranular hydrogen embrittlement in metallic materials. *Acta Mater.* **57**, 4148–4157 (2009).
  21. Tan, L., Sridharan, K., Allen, T. R., Nanstad, R. K. & McClintock, D. A. Microstructure tailoring for property improvements by grain boundary engineering. *J. Nucl. Mater.* **374**, 270–280 (2008).
  22. Graetzel, M., Janssen, R. A. J., Mitzi, D. B. & Sargent, E. H. Materials interface engineering for solution-processed photovoltaics. *Nature* **488**, 304 (2012).
  23. Julian-Jankowiak, A., Valle, R. & Parlier, M. Potential of innovative ceramics for turbine applications. *Mater. High Temp.* **33**, 578–585 (2016).
  24. Cao, W., Kundu, A., Yu, Z., Harmer, M. P. & Vinci, R. P. Direct correlations between fracture toughness and grain boundary segregation behavior in ytterbium-doped magnesium aluminate spinel. *Scr. Mater.* **69**, 81–84 (2013).
  25. Turnbull, D. & Hoffman, R. E. The effect of relative crystal and boundary orientations on grain boundary diffusion rates. *Acta Metall.* **2**, 419–426 (1954).
  26. Pathak, S., Michler, J., Wasmer, K. & Kalidindi, S. R. Studying grain boundary regions in polycrystalline materials using spherical nano-indentation and orientation imaging microscopy. *J. Mater. Sci.* **47**, 815–823 (2012).
  27. Homer, E. R., Patala, S. & Priedeman, J. L. Grain Boundary Plane Orientation Fundamental Zones and Structure-Property Relationships. *Sci. Rep.* **5**, 15476 (2015).
  28. Molodov, D. A., Czubayko, U., Gottstein, G. & Shvindlerman, L. S. On the effect of purity and orientation on grain boundary motion. *Acta Mater.* **46**, 553–564 (1998).
  29. Pang, Y. & Wynblatt, P. Correlation Between Grain-Boundary Segregation and Grain-Boundary Plane Orientation in Nb-Doped  $\text{TiO}_2$ . *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2286–2291 (2005).
  30. Rosenhain, W. E. D. Intercrystalline cohesion in metals. With an appendix on the formation of twinned crystals in silver. *J. Inst. Met.* **8**, 149–180 (1912).
  31. Friedel, G. Contribution à l'étude géométrique des macles. *Bull. la Société Française Minéralogie* **43**, 246 (1920).
  32. Hargreaves, F. & Hills, R. J. J. I. . Work-softening and a theory of intercrystalline cohesion. **41**, 256 (1929).
  33. Smith, C. Introduction to grains, phases, and interfaces - an interpretation of microstructure. *Trans. AIME* **175**, 15–51 (1948).
  34. Shockley, W. & Read, W. T. Statistics of the Recombinations of Holes and Electrons. *Phys. Rev.* **87**, 835–842 (1952).

35. Chalmers, B. Structure of crystal boundaries. *Prog. Met. Phys.* **3**, 293–319 (1952).
36. Cahn, J. W. The kinetics of grain boundary nucleated reactions. *Acta Metall.* **4**, 449–459 (1956).
37. Ryan, H. F. & Suiter, J. Grain boundary topography in tungsten. *Philos. Mag. A J. Theor. Exp. Appl. Phys.* **10**, 727–729 (1964).
38. Howell, P. R., Jones, A. R. & Ralph, B. Grain-boundary structure in an austenitic stainless steel. *J. Mater. Sci.* **10**, 1351–1359 (1975).
39. Brandon, D. G. The structure of high-angle grain boundaries. *Acta Metall.* **14**, 1479–1484 (1966).
40. Sutton, A. P. & Vitek, V. An atomistic study of tilt grain boundaries with substitutional impurities. *Acta Metall.* **30**, 2011–2033 (1982).
41. Grimmer, H. & Warrington, D. H. Fundamentals for the description of hexagonal lattices in general and in coincidence orientation. *Acta Crystallogr. Sect. A* **43**, 232–243 (1987).
42. Hasson, G., Boos, J.-Y., Herbeuval, I., Biscondi, M. & Goux, C. Theoretical and experimental determinations of grain boundary structures and energies: Correlation with various experimental results. *Surf. Sci.* **31**, 115–137 (1972).
43. Kohyama, M., Yamamoto, R. & Doyama, M. Structures and Energies of Symmetrical  $\langle 011 \rangle$  Tilt Grain Boundaries in Silicon. *Phys. status solidi* **137**, 11–20 (1986).
44. Gleiter, H. Nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **33**, 223–315 (1989).
45. RAABE, D., MULDER, B., GOTTSTEIN, G. & LUCKE, K. TEXTURES OF COLD-ROLLED AND ANNEALED TANTALUM. in *PROCEEDINGS OF THE 10TH INTERNATIONAL CONFERENCE ON TEXTURES OF MATERIALS, PTS 1 AND 2 - ICOTOM-10* **157-**, 841–846 (Trans Tech Publications, 1994).
46. Kunze, K., Wright, S. I., Adams, B. L. & Dingley, D. J. Advances in Automatic EBSP Single Orientation Measurements. *Textures Microstruct.* **20**, 41–54 (1993).
47. Lin, P., Palumbo, G., Erb, U. & Aust, K. T. Influence of grain boundary character distribution on sensitization and intergranular corrosion of alloy 600. *Scr. Metall. Mater.* **33**, 1387–1392 (1995).
48. Garbacz, A. & Grabski, M. W. The relationship between texture and CSL boundaries distribution in polycrystalline materials—II. Analysis of the relationship between texture and coincidence grain boundary distribution. *Acta Metall. Mater.* **41**, 475–483 (1993).
49. Meyers, M. A., Mishra, A. & Benson, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* **51**, 427–556 (2006).
50. Mishin, Y., Asta, M. & Li, J. Atomistic modeling of interfaces and their impact on microstructure and properties. *Acta Mater.* **58**, 1117–1151 (2010).
51. Valiev, R. Z. Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals. *Mater. Sci. Eng. A* **234–236**, 59–66 (1997).
52. Czubyko, U., Sursaeva, V. G., Gottstein, G. & Shvindlerman, L. S. Influence of triple junctions on grain boundary motion. *Acta Mater.* **46**, 5863–5871 (1998).
53. Gottstein, G., King, A. H. & Shvindlerman, L. S. The effect of triple-junction drag on

- grain growth. *Acta Mater.* **48**, 397–403 (2000).
54. Palumbo, G., Thorpe, S. J. & Aust, K. T. On the contribution of triple junctions to the structure and properties of nanocrystalline materials. *Scr. Metall. Mater.* **24**, 1347–1350 (1990).
  55. Dillon, S. J., Harmer, M. P. & Luo, J. Grain boundary complexions in ceramics and metals: An overview. *JOM* **61**, 38–44 (2009).
  56. Krause, A. R. *et al.* Review of grain boundary complexion engineering: Know your boundaries. *J. Am. Ceram. Soc.* **102**, 778–800 (2019).
  57. Lu, K. Stabilizing nanostructures in metals using grain and twin boundary architectures. *Nat. Rev. Mater.* **1**, 16019 (2016).
  58. Harmer, M. P. Interfacial Kinetic Engineering: How Far Have We Come Since Kingery's Inaugural Sosman Address? *J. Am. Ceram. Soc.* **93**, 301–317 (2010).
  59. Nie, J., Chan, J. M., Qin, M., Zhou, N. & Luo, J. Liquid-like grain boundary complexion and sub-eutectic activated sintering in CuO-doped TiO<sub>2</sub>. *Acta Mater.* **130**, 329–338 (2017).
  60. Luo, J. Grain boundary complexions: The interplay of premelting, prewetting, and multilayer adsorption. *Appl. Phys. Lett.* **95**, 10–13 (2009).
  61. Luo, J., Cheng, H., Asl, K. M., Kiely, C. J. & Harmer, M. P. The Role of a Bilayer Interfacial Phase on Liquid Metal Embrittlement. *Science (80-. )*. **333**, 1730 LP – 1733 (2011).
  62. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*. (Elsevier Science, 2015).
  63. Duscher, G., Chisholm, M. F., Alber, U. & Rühle, M. Bismuth-induced embrittlement of copper grain boundaries. *Nat. Mater.* **3**, 621–626 (2004).
  64. Sigle, W., Richter, G., Rühle, M. & Schmidt, S. Insight into the atomic-scale mechanism of liquid metal embrittlement. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 121911 (2006).
  65. Ma, S. *et al.* A grain boundary phase transition in Si–Au. *Scr. Mater.* **66**, 203–206 (2012).
  66. Chang, L.-S., Rabkin, E., Straumal, B. B., Baretzky, B. & Gust, W. Thermodynamic aspects of the grain boundary segregation in Cu(Bi) alloys. *Acta Mater.* **47**, 4041–4046 (1999).
  67. Kundu, A., Asl, K. M., Luo, J. & Harmer, M. P. Identification of a bilayer grain boundary complexion in Bi-doped Cu. *Scr. Mater.* **68**, 146–149 (2013).
  68. Bordia, R. K., Kang, S.-J. L. & Olevsky, E. A. Current understanding and future research directions at the onset of the next century of sintering science and technology. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 2314–2352 (2017).
  69. Rahaman, M. N. *Sintering of Ceramics*. (CRC Press, 2007).
  70. Castro, R. & van Benthem, K. *Sintering: Mechanisms of Conventional Nanodensification and Field Assisted Processes*. (Springer Berlin Heidelberg, 2012).
  71. Kang, S. J. L. *Sintering: Densification, Grain Growth and Microstructure*. (Elsevier Science, 2004).

72. Cordeiro, M. A. L. ESTUDO DA SÍNTESE DE NANOCRISTAIS DE CeO<sub>2</sub> E DE ZrO<sub>2</sub> E SUAS SINTERIZAÇÕES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO IN SITU. (Universidade Federal de São Carlos, 2013).
73. Watanabe, T. The importance of grain boundary character distribution (GBCD) to recrystallization, grain growth and texture. *Scr. Metall. Mater.* **27**, 1497–1502 (1992).
74. Haidemenopoulos, G. N. *Physical Metallurgy: Principles and Design*. (CRC Press, 2018).
75. Babilo, P. & Haile, S. M. Enhanced Sintering of Yttrium-Doped Barium Zirconate by Addition of ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, 2362–2368 (2005).
76. Rahaman, M. N. *Ceramic Processing and Sintering*. (CRC Press, 2017).
77. Luo, J. & Chiang, Y.-M. Wetting and Prewetting on Ceramic Surfaces. *Annu. Rev. Mater. Res.* **38**, 227–249 (2008).
78. Balachandran, S. & Swaminathan, M. Facile Fabrication of Heterostructured Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO Photocatalyst and Its Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C* **116**, 26306–26312 (2012).
79. Chen, T. *et al.* Preparation and electrical properties of ZnO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-based multilayer varistors with base metal nickel inner electrodes. *J. Am. Ceram. Soc.* **100**, 3024–3032 (2017).
80. Rensmo, H. *et al.* High Light-to-Energy Conversion Efficiencies for Solar Cells Based on Nanostructured ZnO Electrodes. *J. Phys. Chem. B* **101**, 2598–2601 (1997).
81. Těšitelová, K. & Šulcová, P. Synthesis and study of mixed oxide inorganic pigment from Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–ZnO–CeO<sub>2</sub> system. *J. Therm. Anal. Calorim.* **130**, 57–62 (2017).
82. Luo, J., Wang, H. F. & Chiang, Y. M. Origin of solid-state activated sintering in Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped ZnO. *J. Am. Ceram. Soc.* **82**, 916–920 (1999).
83. Ait Ahcene, T. *et al.* Preparation by solar physical vapor deposition (SPVD) and nanostructural study of pure and Bi doped ZnO nanopowders. *J. Eur. Ceram. Soc.* **27**, 3413–3424 (2007).
84. Luo, J., Chiang, Y.-M. & Cannon, R. M. Nanometer-Thick Surficial Films in Oxides as a Case of Prewetting. *Langmuir* **21**, 7358–7365 (2005).
85. Luo, J., Tang, M., Cannon, R. M., Carter, W. C. & Chiang, Y.-M. Pressure-balance and diffuse-interface models for surficial amorphous films. *Mater. Sci. Eng. A* **422**, 19–28 (2006).
86. Qian, H., Luo, J. & Chiang, Y.-M. Anisotropic wetting of ZnO by Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with and without nanometer-thick surficial amorphous films. *Acta Mater.* **56**, 862–873 (2008).
87. Frolov, T., Olmsted, D. L., Asta, M. & Mishin, Y. Structural phase transformations in metallic grain boundaries. *Nat. Commun.* **4**, 1899 (2013).
88. Phaneuf, M. W. Applications of focused ion beam microscopy to materials science specimens. *Micron* **30**, 277–288 (1999).
89. Deuschle, J. Focused ion beam systems: Basics and applications. *Focus. Ion Beam Syst.* 1–10 (2011).

90. The, H. O. W., Works, T., To, H. O. W. & The, I. TEM: BRIGHT FIELD VERSUS DARK FIELD. 7–8 (2019).
91. Yücelen, E., Lazić, I. & Bosch, E. G. T. Phase contrast scanning transmission electron microscopy imaging of light and heavy atoms at the limit of contrast and resolution. *Sci. Rep.* **8**, 1–10 (2018).
92. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. (Springer, 2009).