UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

**Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos
e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos**

Marcio Luis Ferreira Nascimento

Dissertação apresentada como
parte dos requisitos para obtenção
do título de Mestre em Ciências

Orientador: **Prof. Dr. Shigueo Watanabe**

Banca Examinadora: Prof. Dr. Shigueo Watanabe (IFUSP)
 Prof. Dr. Reginaldo Muccillo (IPEN)
 Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (IFUSP)

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Dr. Armando Corbani Ferraz

São Paulo – 2000

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Nascimento, Marcio Luis Ferreira

Condutividade Elétrica de Vidros de Boratos, Silicatos
e Sílico-Sulfatos de Íons Alcalinos. São Paulo, 2000.

Dissertação (Mestrado) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Departamento de Física Nuclear

Orientador: Prof. Dr. Shigueo Watanabe

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada

Unitermos: 1. Condutividade Iônica;
2. Vidros; 3. Espectroscopia; 4. Impedância;
5. Absorção Ótica

USP/IF/SBI-052/2000

Aos meus pais,

Raimundo Campos Nascimento

Laurenzina Conceição Ferreira Nascimento

verdadeiros heróis.

Aos meus irmãos,

Douglas Henri Ferreira Nascimento

Flávia Simone Ferreira Nascimento

Agradecimentos

A Deus, pela dádiva da vida.

Ao Prof. Dr. Shigueo Watanabe, um grande exemplo de vida, esforço, vontade e capacidade, pela orientação e paciência. Foi uma honra poder trabalhar com um verdadeiro mestre.

Ao Prof. Dr. Masao Matsuoka, por orientar, incentivar e auxiliar durante todo tempo. Obrigado por tudo.

Aos Profs. Drs. José Fernando Diniz Chubaci, Keizo Yukimitu, Noélio Oliveira Dantas, Urias Echterentof Takatohi e à Eliane de Fátima Chinaglia, de quem muito aprendi. Em particular ao Noélio, um ombro amigo e sempre presente, orientando, sugerindo idéias e fornecendo soluções. E ao Chubaci, pela amizade, companheirismo e vívido interesse.

Aos Profs. visitantes do LACIVID: Bhuwan Chandra Bhatt, Chinta Mani Sunta e P. Christopher Selvin, sempre dispostos a colaborar e fornecer sugestões.

Ao Prof. Dr. Reginaldo Muccillo, que gentilmente cedeu o impedancímetro, e pelas discussões bastante proveitosas e gentis. Aos colegas Fabio Coral Fonseca e Daniel Zanetti de Florio por ajudarem na aquisição destes dados.

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka, de uma gentileza sem par, pelas discussões e permanente auxílio.

Ao Prof. Dr. Luiz Barco, mestre e amigo, e família, o meu mais profundo obrigado, por tudo.

Ao Prof. Dr. Manoel Tiago Freitas da Cruz, pelas conversas sempre agradáveis, auxílio e amizade.

Aos Profs. Drs. Carlos Suzuki e Armando Shinohara pela presteza e gentileza de cederem sílica, além das medidas iniciais de DRX.

Às Profas. Dras. Ana Cândida Martins Rodrigues e Silvânia Lanfredi pelas primeiras orientações sobre trabalhos de condutividade em CA.

Aos amigos e colegas do LACIVID: Fábio Pereira, Gilberto Marcon Ferraz, Henrique Hamaguchi, José Roberto Braz Paião, Leôncio Zárate Gamarra, Plínio Gustavo Schettert e Susana Oliveira de Sousa. Foi um grande prazer trabalhar com uma equipe tão disposta, unida e de grandes qualidades como esta, todos sempre cordiais. Em especial agradeço à sempre prestativa secretária do grupo, Edna Alves de Sousa Toledo.

À Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira e ao Químico Sr. José Maia, do IQ-USP, pela presteza e medidas de EEC.

Às secretárias do Departamento de Física Nuclear: Clarice Ferreira do Nascimento, Lilian Maria Gimenez e Rose Conceição Cruz. Aos técnicos do DFN, sempre dispostos a colaborar frente às constantes dificuldades dos experimentos desta Dissertação: Antônio Carlos Tromba, Messias Theodoro da Silva, Ricardo Ichiwaki e Sílvio César da Silva, da Eletrônica; Edimilson Alves de Almeida e Otávio Benedito Moraes, da Oficina do Pelletron, pelo conserto de fornos e por várias peças extras; e ao Benedito Cassiano Rosa, Sr. Donato João Binelli, Edson Ribeiro de Souza e Miguel Rodrigues da Silva, da Oficina Van der Graaff, pela construção do forno e outras tantas peças extras. Em especial ao Adriano Meira, sempre gentil e prestativo frente aos inúmeros problemas do Laboratório, em particular no auxílio da elaboração do forno.

Aos vigias do Edifício Oscar Sala: Antenor Santos da Silva, Benedito Toledo Neto, Carlindo Vicente dos Santos e Edmundo Atílio Gargi, pela agradável companhia e cafezinhos durante as inúmeras noites e fins de semana de árduo trabalho, o meu obrigado.

A todos os funcionários da Biblioteca do IFUSP, sem dúvida a melhor e mais completa Biblioteca de Física do País, sempre atenciosos e prestativos aos permanentes pedidos, em particular à Luzia Giacometti, Maria de Fátima Alves de Souza e Virginia de Paiva Franceschelli. E também a todos funcionários das Comissões de

Graduação (CG) e de Pós-Graduação (CPG), em particular à sempre gentil e competente Simone Toyoko Shinomiya Alvarez.

À amizade de grandes colegas como Alessandro Alves da Silva, Alexandre da Silva Sanchez, Antônio Mihara, Eduardo do Nascimento, Fernando de Mello Arruda, Marcelo Barbosa de Andrade, Kleiton Blane, Renê da Silva Bastos, Roberto da Silva e Valdir Antonio Modesto. Em particular ao Edu, um verdadeiro irmão.

À duas grandes mulheres, verdadeiras mães, que souberam orientar e amar: Beniraci França Nascimento e Dinah Góes e Silva Vivas. Sem elas não poderia chegar onde estou. Em especial à Dinah, por propiciar, com sacrifícios, o estudo necessário para adentrar na maior universidade do país. Muito obrigado.

À toda minha grande família, sempre disposta a incentivar. E aos inúmeros amigos, impossível citá-los todos, também o meu muito obrigado.

In Memoriam: Sra. Angela Conceição Silva Ferreira, Sr. Eugênio Antero Nascimento, Sra. Georgina Coelho dos Santos, Sr. Jaime Lisboa dos Santos, Sr. Luís Roque Nascimento, Sra. Maria Campos Nascimento, Sr. Oswaldo Augusto Ferreira e Sra. Sebastiana da Silva Bastos.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro. E também à Coordenadoria de Assistência Social - COSEAS/USP - na pessoa da Sra. Gina Margareth Garcia Pimentel pela concessão do auxílio-moradia.

Resumo

Vidros condutores à base de boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons de metais alcalinos foram preparados a partir da mistura apropriada de pós de óxidos, carbonatos e sulfatos. Eles foram produzidos a partir da fusão e resfriamento rápido em um forno de carvão de silício de até 1400°C. Estes materiais foram analisados pelas técnicas de condutividade em corrente contínua (CC) e por Espectroscopia de Impedância (EI) nas caracterizações elétricas, por Difração de Raios X (DRX) para análise estrutural, Absorção Óptica (AO) para verificar a transmitância e pelas técnicas de Espectroscopia de Emissão de Chama (EEC) e Retroespalhamento de Rutherford (RBS) para identificar as composições. Os difratogramas de Raios X mostraram que se tratam de sólidos amorfos. Os espectros de AO mostraram forte absorção na região do ultravioleta e completa transparência para a luz visível. As técnicas de EEC e RBS indicaram perdas pequenas de óxidos de sódio e lítio porém grandes de sulfatos. Os principais resultados mostraram: a maior condutividade entre os materiais estudados, de $2,3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ para o vidro $53,4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,6\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40,0\text{SiO}_2$ mol%, caracterizando-o como um condutor iônico rápido (FIC-*Fast Ion Conductor*); concordância nos valores de condutividade em CC e CA, e uma melhor caracterização das propriedades dielétricas, como capacitância C , frequência de relaxação f_0 e ângulo de descentralização ϕ . Além do comportamento do tipo Arrhenius em todas as amostras foi identificada também uma não-homogeneidade estrutural através de um segundo semicírculo por EI. Por fim, aplicando tensões de até 1kV foram verificados o implante de prata em dois vidros através da técnica de RBS.

Abstract

Conducting glasses based on borates, silicates and silica-sulfates of alkali metals have been prepared from an appropriate mixture of powder of oxides, carbonates and sulfates. They were produced by fusion in a silicon carbide furnace up to 1400°C and then by fast cooling. These materials have been analyzed with techniques of DC conductivity and Impedance Spectroscopy (IS) for electrical characterizations, by X Ray Diffraction (XRD) for structural analysis, Optical Absorption (OA) to verify the transmittance characteristics and by techniques of Flame Emission Spectroscopy (FES) and Rutherford Backscattering (RBS) to identify their compositions. The X Rays diffractograms have shown that they are amorphous solids. The AO spectra showed strong absorption in UV region and a full transparency for visible light. The FES and RBS techniques indicated little loss of sodium and lithium oxides, however greater loss of sulfates. The main results shown that: among all the samples the largest conductivity, of 2.3×10^{-4} S/cm at 150°C was found for the glass 53.4Na₂O.6.6Na₂SO₄.40.0SiO₂ mol%, characteristic of a FIC (FIC-Fast Ion Conductor) system; also a concordance of DC and AC conductivity values, and a better characterization of dielectrical properties, such as capacitance C , relaxation frequency f_0 and depression angle ϕ . Besides the Arrhenius in all the samples a structural non-homogeneity was found in a second semicircle by IS. Lastly a successful Ag implant on two glasses was certified by the RBS technique, by application of voltages up to 1kV.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iv
<i>Abstract</i>	v
1. Introdução.....	1
1.1 Breve História do Vidro.....	1
1.2 Vidros Tradicionais e de Funções Especiais.....	5
1.3 Vidros Condutores e Objetivo desta Dissertação.....	7
Referências do Capítulo 1:.....	9
2. Vitrificação.....	10
2.1 Sólidos Não-Cristalinos e Vidros.....	10
2.1.1 Obtenção de Vidro a partir da Fase Líquida.....	10
2.1.2 Formação de um Vidro a partir de uma Fase Gasosa.....	13
2.1.3 Formação de um Vidro a partir de uma Fase Sólida.....	13
2.1.4 Definição de Vidro.....	14
2.2 A Transição Vítreas.....	15
2.2.1 Aspectos Fenomenológicos.....	15
2.2.2 Aspectos Termodinâmicos.....	17
2.2.3 Aspectos Dinâmicos da Transição Vítreas.....	20
2.2.4 Determinação Laboratorial de T_g	20
2.3 Condições para Vitificação.....	20

2.3.1	Teorias Estruturais.....	21
2.3.2	Correlações entre a Habilidade de Vitrificar e o <i>Tipo/Força</i> de Ligação.....	26
2.3.3	Teorias Cinéticas.....	26
	Referências do Capítulo 2:.....	27
3.	Estrutura & Propriedades Óticas.....	28
3.1	Estrutura dos Vidros.....	28
3.1.1	Difração de Raios X.....	29
3.2	Análises de Composição.....	34
3.2.1	Espectroscopia de Chama.....	34
3.2.2	Retroespalhamento de Rutherford (<i>RBS</i>).....	37
3.3	Espectroscopia Ótica.....	40
	Referências do Capítulo 3:.....	44
4.	Condutividade Elétrica.....	45
4.1	O Fenômeno da Difusão.....	45
4.2	Espectroscopia de Impedância.....	51
4.2.1	Circuitos de Corrente Alternada e Impedância.....	51
4.2.2	Teoria da Espectroscopia de Impedância.....	55
4.3	Condução Iônica em Vidros.....	61
4.3.1	Mecanismos de Condução.....	63
4.4	O Efeito de Campos Elétricos Intensos: Implante de Íons.....	70
	Referências do Capítulo 4:.....	72
5.	Materiais & Métodos.....	74
5.1	Materiais Utilizados & Preparação.....	74
5.1.1	Composições e Propriedades.....	74
5.1.2	Fusão para Obtenção do Vidro.....	78
5.2	Métodos e Equipamentos.....	82
5.2.1	Espectroscopia de Chama.....	82

5.2.2	Difração de Raios-X.....	82
5.2.3	Medições de Condutividade Elétricas.....	83
5.2.4	Absorção Ótica UV-VIS-IR.....	89
5.2.5	Retroespalhamento de Rutherford.....	90
	Referências do Capítulo 5:.....	91
6.	Resultados & Discussão.....	92
6.1	Caracterizações por Espectroscopia Emissão de Chama.....	92
6.2	Análise por Difração de Raios X.....	93
6.3	Análise da Condutividade em CC.....	96
6.3.1	Comparações entre Vidros Condutores Iônicos.....	96
6.3.2	Condutividades e Energias de Ativação de Alguns Vidros.....	102
6.4	Análise da Condutividade em CA.....	107
6.5	Medidas de Absorção Ótica <i>UV-VIS-IR</i>	174
6.6	Caracterizações por <i>RBS</i>	186
	Referências do Capítulo 6:.....	189
7.	Conclusões.....	191
8.	Trabalhos Futuros.....	192
	Referências do Capítulo 8:.....	194
9.	Apêndice.....	193

1. Introdução

1.1 Breve História do Vidro

O *vidro*, do latim *vitrum*, refere-se a um material dos mais antigos conhecidos da humanidade. Sua descoberta tem sido objeto de muitas controvérsias, pois os historiadores não dispõem de dados precisos sobre sua origem. Dos poucos que a História registrou existe uma receita pertencente à antiga biblioteca do rei assírio Assurbanipal (669-626 AC), escrita em caracteres cuneiformes: “Tome 60 partes de areia, 180 partes de cinzas de algas marinhas e cinco partes de cal. Assim você obterá um vidro” [1.1.1]. Nos tempos pré-históricos, a *obsidiana*, um vidro natural de origem vulcânica, era usada para se fabricar facas e pontas de lança. No entanto, após a descoberta de objetos de vidro nas necrópoles egípcias, pode-se concluir que o vidro já era conhecido há pelo menos 3000 AC. Produtos manufaturados vítreos têm sido descobertos na Mesopotâmia já ao redor de 4500 AC (ver Fig. 1.1.1). Estes tipos de vidros consistiam essencialmente de $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2$, uma composição bastante próxima às das elaboradas pelas modernas indústrias de hoje.

Fig. 1.1.1: (a) Vaso de vidro encontrado na tumba do Faraó Egípcio Tutmés II (cerca de 1450 AC); (b) Vasilhame de vidro produzido em Colônia Agrippina - Colônia (cerca de 400 DC). Maiores detalhes podem ser encontrados em [1.1.1].

(a)

(b)

Alguns autores apontam os fenícios como sendo os precursores da indústria do vidro. Foram também responsáveis pela comercialização com outros povos. Também é certo que, através de suas relações com o Egito, os romanos aperfeiçoaram essa arte e se tornaram exímios nela, chegando a dominar os mais adiantados processos de lapidação, pintura, coloração, gravura e mesmo moldagem.

A indústria dos vidros floresceu então no Egito e se desenvolveu até o século XXII AC; e depois na Síria e Mesopotâmia, até o século IX AC. Centros apareceram em Chipre, Rodes e Grécia, na Península Italiana (por volta de 900 AC), na região ao redor de Veneza (500 AC) alcançando até a China.

Após a conquista por Alexandre, O Grande, a Mesopotâmia declinou e Alexandria e Egito tornaram-se predominantes. Novas técnicas eram importadas da Itália por volta de 100 AC e os sírios estabeleceram novas empresas manufadoras pelo início de nossa era.

O *Método do Sopro* foi provavelmente inventado na Fenícia e na Síria entre 27 AC e 14 DC e certamente revolucionou as técnicas de elaboração, embora tenha permanecido por séculos o longo e fino tubo de metal utilizado no processo. Este desenvolvimento técnico estimulou a arte em vidraria, espalhando-se para Pérsia e Oriente.

Escritos antigos confirmam que a atividade vidreira estabeleceu-se em Roma, no tempo do imperador Tibério, alcançando grande desenvolvimento e perfeição, além de reduzidos consideravelmente os preços, de forma que o uso de vasilhames, feitos de vidro assoprado em moldes, tornaram-se populares. Os romanos levaram esses processos para a Península Ibérica, Gália e Bretanha, onde permaneceram por muito tempo. Mas a invasão dos bárbaros pôs fim a essa atividade e o vidro foi praticamente esquecido no Ocidente. Com a mudança da sede do Império Romano para o Oriente, Constantino Magno levou consigo artesãos hábeis nessa arte, impedindo assim que a indústria vidreira extinguisse, passando a monopolizar o comércio de vidrarias.

O Baixo Império conservou esse monopólio até o século XIII, quando então os venezianos começaram a introduzir artistas gregos em suas oficinas, ocasionando uma grande prosperidade nessa indústria. As cinzas das algas marinhas contendo sódio foram substituídas por plantas terrestres que continham potássio.

A importância de Veneza como um centro manufaturador de vidros cresceu constantemente pelos 10 séculos seguintes. Murano tornou-se um grande centro onde o “Cristal de Veneza” era produzido. O comércio com o Império Bizantino durou até a queda de Constantinopla; o interesse então se voltou ao mundo ocidental e, até o fim do século XVII, Veneza predominou no mundo da vidraria.

A indústria veneziana protegeu bastante os vidreiros, transformando-se até em despotismo quando o Conselho dos Dez proibiu terminantemente a saída de operários para o estrangeiro, e tomando em 1490 as instalações de Murano, para onde tinham sido transferidas, em 1289, todas as oficinas e fábricas, visando ter maior vigilância sobre os trabalhadores.

A Europa toda estava sob o domínio veneziano e não tinha forças para romper com ele. Até que a Alemanha e França começaram a promover a imigração de artistas venezianos, apesar do rigoroso controle, consolidando assim novas indústrias vidreiras.

O livro *Arte Vetraria* de Neri, publicado em Pisa em 1612 fornece um resumo do conhecimento sobre vidros até aquela época e foi traduzido em muitas línguas. Na Boêmia, “Vidros de Cristal” eram desenvolvidos com um brilho particular, devido ao alto nível de óxido de chumbo; o desenvolvimento deste material é atribuído ao inglês George Ravenscroft (1618-1681) que o patenteou em 1674.

Na França, o controle oficial sobre a indústria vítrea iniciou no século XVI. Henrique IV conferiu direitos exclusivos a italianos que eram admitidos em fábricas de vidros em várias cidades. Iniciando em 1665, Colbert construiu uma indústria vidreira estatal a fim de se produzir espelhos para o Palácio de Versalhes. A fábrica “Saint-Gobain”, criada sob a iniciativa de Colbert para lutar contra o monopólio veneziano, tornou-se a “Manufacture Royale des Glaces de France” em 1693. A França então ultrapassou Veneza como país exportador de espelhos.

Pelo final do século XVIII, uma revolução industrial tomou lugar, como resultado de descobertas em química baseadas na substituição de álcalis naturais por sódio proveniente de sais marinhos, obtidos primeiramente pela técnica Leblanc, e a partir de 1863 pelo processo Solvay.

Deslandes (da Companhia Saint-Gobain) demonstrou a importância da adição de calcáreo aos vidros para fornecer durabilidade química. Esta adição se mostrou necessária, pois as cinzas naturais provenientes da cal foram substituídas por álcalis muito puros, da indústria química.

No Brasil os primeiros artesãos emigraram com a “Invasão Holandesa”, em Olinda e Recife, produzindo com perfeição vidros para janelas, copos e frascos. Após a expulsão dos holandeses, a vidraria entra em declínio, retornando somente com a chegada da Corte Portuguesa em 1808. Neste tardio encontro com o vidro, o Brasil seguiu os passos portugueses. Na capital do Império as oficinas de vidro surgiram no fim do século XVII e a primeira indústria vingou em meados de 1769, e chamava-se “Real Fábrica de Vidros da Marinha Grande”, chegando a ser uma das maiores da Europa.

A ativa indústria européia não hesitou em vender seus vidros ao Brasil. No primeiro desembarque de mercadorias no Rio de Janeiro, logo após a abertura dos portos às nações amigas, chegou um carregamento de caixas de cerveja de origem alemã, importadas da Inglaterra. Portugueses e brasileiros de recursos consumiram à vontade e inaugurou-se assim o hábito de beber cervejas contidas em garrafas de vidro. Passou-se algum tempo até que os brasileiros conhecessem a primeira cervejaria, fundada em 1834 no Rio de Janeiro. O sucesso desta cervejaria despertou o interesse na produção local de cerveja. Outra grande atividade comercial do vidro esteve ligada à venda de perfumes.

Os brasileiros importaram vidro durante todo o século XIX, mas desde o início cogitaram de fabricá-lo aqui. Em 1810 o português Francisco Inácio de Siqueira Nobre recebeu da Corte a Carta Régia autorizando-o a instalar sua fábrica de vidros na Bahia, inaugurando-a em 1812. Passando por dificuldades, chegou a ter suas instalações destruídas na época da Independência. Em 1825 Francisco recebe nova autorização e relança sua fábrica com o nome de “Real Fábrica de Vidros”. Em 1839 e em 1847 surgem novas fábricas, consolidando a produção e intensificando o consumo. Em 1880 e 1902 surgem as Fábricas de “Vidros e Cristais do Brasil” e “Fratelli Vita”.

A industrialização do vidro no país agiganta-se no século XX, com a fundação da Companhia Industrial São Paulo e Rio (Cisper) e da Vidraria Santa Marina, que em 1900 já produzia 20 mil garrafas de vidro verde por dia, chegando a 460 mil em 1921, com o auxílio de máquinas automáticas, cujos processos mecânicos tinham sido introduzidos no final do século XIX.

Junto com melhorias tecnológicas um melhor entendimento das propriedades físicas e químicas do vidro emergiram devido ao uso de vidros óticos. Um aperfeiçoamento definitivo foi obtido ao fim do século XVIII por Guinand, na Suíça, introduzindo a agitação na manufatura do material, de forma a assegurar uma boa homogeneidade. Trabalhando com Fraunhofer, ampliou a quantidade de vidros *crown* e *flint*. Uma diversificação na produção de vidros tomou lugar pela introdução sistemática de B_2O_3 , P_2O_5 e uma infinidade de óxidos. Uma figura importante na história da moderna pesquisa em vidros foi o cientista e industrial alemão Otto Schott (1851-1935) (Fig. 1.1.2 a), que utilizou métodos científicos para estudar o efeito de numerosos elementos químicos nas propriedades óticas e térmicas dos vidros [1.1.2 e 1.1.3]. Avanços tecnológicos, principalmente no campo da ótica, foram obtidos com o auxílio de Ernst Abbe (1840-1905), professor da Universidade de Jena (Fig. 1.1.2 b), e de Carl Zeiss [1.1.4]. Outra grande contribuição em direção à produção em massa foi dada por Friedrich Siemens, inventor do tanque de fundição.

Novos vidros foram produzidos a partir de 1875 e em um período de 10 anos o progresso foi espetacular. Zeiss manteve um monopólio no campo da ótica, em particular com microscópios, até a Primeira Guerra Mundial. A partir desta época, Parra-Mantois na França, Chance Brothers na Grã-Bretanha e Bausch e Lomb nos Estados Unidos desenvolveram uma competitiva indústria neste setor.

Fig. 1.1.2: (a) Otto Schott; (b) Ernst Abbe.

(a)

(b)

Logo, o avanço científico foi progressivamente introduzido. Sistemáticas medições de propriedades físicas de vários vidros iniciaram em 1920 na Grã-Bretanha. Como resultado, uma pequena, porém constante generalização do conceito de vidro tomou conta e o termo vidro começou a ser aplicado para definir um sólido não-cristalino em geral. Os estudos de Gustav Tammann em 1930 confirmaram este ponto de vista, direcionando a pesquisa para uma compreensão geral do *estado vítreo* como um estado de agregação da matéria. As aproximações que eram inicialmente de natureza puramente fenomenológica foram então lentamente direcionadas para estudos cada vez mais e mais estruturais.

A invenção de procedimentos de produção de vidros contínuos para janelas, tanto quanto a manufatura de vidros planos seguiram com a introdução da fundição contínua sobre a superfície de um banho de estanho fundido (o Processo *Float*) em 1959, uma revolução na indústria vidreira.

Mas somente após a Segunda Guerra Mundial podemos observar uma forte interação entre pesquisa científica e a tecnologia de vidros. De fato, o período 1950-60 pode ser considerado como o período de florescimento da verdadeira ciência dos vidros. Todos os modernos métodos de física e química têm sido sucessivamente aplicados ao estudo de vidros e o esforço nesta direção tem intensificado, como podemos ver através dos numerosos trabalhos técnicos e científicos publicados por diferentes laboratórios e centros de pesquisa pelo mundo.

No Brasil, o acelerado processo de industrialização na década de 50 fortaleceu o desenvolvimento da indústria vidreira, diversificando as atividades e fornecendo embalagens aos segmentos da indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, vidros para automóveis, construção civil, elétrica, lentes oftálmicas, tubos de TV, telefonia, entre outras, chegando a funcionar mais de 200 empresas de vidro no país, competindo em condições de igualdade com empresas do exterior.

Pesquisas no país em vidros iniciaram em várias cidades, com o surgimento de diversos grupos em Universidades e Centros de Pesquisa. Uma comunidade científica bastante atuante e especializada consolidou-se, e em 1995 foi organizado o I Simpósio Nacional de Vidros [1.1.5], chegando à sua 4ª edição em 1999 [1.1.6]. Além de aplicações clássicas, em que os vidros são indispensáveis à economia moderna (construção, transporte, iluminação, indústria química, etc.) podemos observar novas técnicas de vidros surgindo a todo momento (lasers,

comunicação por fibras óticas, transformação de energia), com os vidros trazendo soluções originais. As informações deste resumo histórico foram obtidas principalmente de [1.1.7-9].

1.2 Vidros Tradicionais e de Funções Especiais

O vidro têm sido produzido por centenas de anos e sua história está intimamente ligada à da própria humanidade. Devido às suas inúmeras propriedades, o termo vidro passou a ser genérico, e hoje pode-se falar de vidros da mesma forma como comumente se fala sobre cristais, líquidos, gases... com tratamento similar a qualquer um dos estados da matéria.

Os vidros tradicionais são essencialmente à base de óxidos, sendo a sílica (SiO_2) o elemento mais comum. Há poucas dezenas de anos o conhecimento das propriedades dos vidros limitavam-se à adição de compostos que forneciam maior durabilidade química, resistência mecânica, dilatação térmica, influência no índice de refração, facilidade de cristalização, cor... entre outras, empiricamente. A Fig. 1.2.1 indica algumas destas propriedades, que nos dias atuais representam áreas específicas da pesquisa em materiais vítreos. Em particular o trabalho desta Dissertação abrange uma pequena parte deste diagrama.

Fig. 1.2.1: Algumas propriedades de vidros à base de óxidos.

Os vidros podem ser obtidos de várias formas e por vários processos, como pode ser visto na Seção 2.1. Como visto anteriormente, o *Método do Sopro* revolucionou a produção de vidros no início da Era Cristã. Outro processo de igual importância somente surgiu na década de 60 pelo inglês Pilkington, de uma maneira assaz curiosa, comum a grandes descobertas em ciência: observando o fluir das bolhas de sabão numa pia de cozinha ocorreu-lhe a idéia de derramar o vidro ainda não-solidificado sobre uma superfície lisa. A superfície em questão era um banho de estanho fundido, cuja face do vidro em contato com o metal adquire uma superfície plana devido à ação da tensão superficial, que tende a espalhar a lâmina de vidro no banho. Este é o *Processo Float* de fabricação de grandes lâminas de vidros, sem a necessidade de polimento [1.2.1].

A sociedade moderna criou uma enorme demanda que foi satisfeita pelos novos limites que o estado vítreo pode alcançar. Entre suas especiais propriedades, como a facilidade de fabricação, propriedades óticas e elétricas, durabilidade química e dureza hoje são aplicadas na transmissão de informações, processamento de sinais, conservação de energia (incluindo geração e armazenamento), encapsulamento de lixo hospitalar e nuclear, vidros bioativos...

A partir de então, com a rápida expansão do conhecimento científico, novas descobertas foram surgindo e uma ampla área de pesquisa surgiu: a dos vidros de funções especiais [1.2.2-3]. Dentre eles, os vidros condutores terão um destaque à parte nesta Dissertação, na seção a seguir.

(a) *Semicondutores Amorfos e Ligas Amorphas*

O desenvolvimento de condutores eletrônicos vítreos é bastante recente. Sua contribuição mais conhecida encontra-se na área da eletrofotografia, como elemento fundamental das modernas máquinas de fotocópias. Outras aplicações baseiam-se nas propriedades de chaveamento e memória.

Ligas amorfas à base de silício (*a*-Si) são usadas na produção de células solares. Em regiões de grande captação de luz solar, como no caso do Brasil, o desenvolvimento desta tecnologia torna-se essencial como fonte alternativa de energia. Embora o custo ainda esteja alto, quando estiver reduzido a próximo de US\$2,00/kW e sua eficiência atingir 25% (em 1988 o material comercial atingia 8%, enquanto os produzidos em laboratório alcançavam 13%) sua aplicação em regiões áridas e semi-áridas terão grande relevância. A descoberta deste material também foi acidental, pois o material inicial de produção (SiH_4) contaminava com H o produto final, aumentando o número de defeitos e a dopagem [1.2.4]. Outras aplicações potenciais das ligas amorfas semicondutoras incluem relógios, impressoras, sensores de luz e de imagem, filmes finos anti-refletores, *displays* e diodos.

(b) *Microesferas*

Pequenas esferas vítreas solúveis contendo elementos radioativos de curta meia-vida estão sendo injetados em tumores malignos a fim de destruí-los. Após exercida a função, as microesferas são dissolvidas e eliminadas naturalmente do corpo do paciente.

(c) *Cerâmicas Vítreas Avançadas*

Além do uso em utensílios domésticos [1.2.5 e 1.2.6] já é possível, por processos sol-gel obter papel cerâmico à base de mica. Os estudos dos mecanismos de fases e cristalização permitiram também a produção de espelhos astronômicos para os modernos telescópios com dilatação praticamente nula. Outras aplicações também são encontradas em vidros-solda e vidros bioativos. Neste último, implantes clínicos estão sendo estudados em materiais com comportamento bastante similar à apatita, principal constituinte dos ossos e dentes.

(d) *Vidros Sol-Gel*

O uso da síntese de vidros a partir da via úmida, evitando fusões a altas temperaturas, promove materiais de altíssima pureza e homogeneidade. Aplicações em inúmeras áreas são possíveis, e excelentes propriedades são atingidas usando esta técnica como revestimento (*coating*) com o propósito de modificar propriedades óticas, elétricas, mecânicas e térmicas. Também a preparação de materiais porosos, omitindo a densificação final do material, pode ser utilizada em ultrafiltros, separadores de gases, precursores de fibras, substratos, entre outros.

(e) *Vidros com Gradiente de Índice de Refração*

Consistem basicamente na inserção de íons por difusão, provocando uma gradual modificação do índice de refração de um material. Técnica recente e bastante promissora, com resultados imediatos em lentes óticas e guias de onda, já é de domínio científico no país [1.2.7].

(f) *Fibras e Sistemas Óticos*

Pequenas modificações em propriedades mecânicas, químicas, elétricas ou magnéticas podem gerar grandes efeitos na transmissão, frequência ou polarização da luz em fibras óticas. Com esta base, muitos instrumentos ultrasensíveis (sensores) têm sido desenvolvidos. Uma das mais recentes aplicações é a transferência de comunicações trocando sinais elétricos por luz, que já fazem parte do dia-a-dia. Transmissões trans-oceânicas, controle de tráfego, além do uso em endoscópios e oftalmologia são outras áreas de importante atuação.

1.3 Vidros Condutores e Proposta do Trabalho

Tradicionalmente os vidros são conhecidos e têm sido utilizados como isolantes elétricos, ao menos em temperatura ambiente. Mais recentemente tem sido possível aumentar enormemente a mobilidade dos cátions em vidros óxidos e em outros sistemas manipulando a estrutura aniônica, de forma a facilitar o transporte. Atualmente os resultados impressionam com as pesquisas de baterias e sensores de gás, além de baterias menores e compactas para equipamentos eletrônicos portáteis, como marcapassos, telefones celulares, laptops e dispositivos eletrocrômicos como as janelas inteligentes (*SMART windows*).

O transporte iônico em vidros tem seu primeiro registro publicado em 1884, quando Warburg demonstrou a condutividade de íons Na^+ através de um vidro Thuringer que separava dois amálgamas de sódio [1.3.1].

Desde então o interesse só tem aumentado. Porém na última metade da década de 60 e início de 70 ocorreu uma explosão de interesse pelo armazenamento e conversão de energia por meios eletroquímicos. Eficiências na conversão próximas de 90% podem ser atingidas, e são fantásticas se comparadas às eficiências comuns de até 30% das máquinas térmicas que obedecem ao *Ciclo de Carnot*, além de não poluir o ambiente e serem recicláveis, como todo vidro. Algumas das metas pretendidas e exigências solicitadas para estes novos materiais estão indicadas na Tabela 1.3.1 a seguir:

Tabela 1.3.1: Metas e exigências para vidros condutores iônicos na forma de baterias.

Metas	Exigências
1. Alta energia específica	Alta voltagem da célula Reduzida resistência interna Reações rápidas
2. Grande duração	Pequenas taxas de corrosão Reações reversíveis
3. Pequeno Custo	Materiais de baixo custo Processos simples de manufaturação Alta eficiência Pouca manutenção

Um caso particular de bastante interesse é o surgimento da bateria de Na^+ em $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1.3.2]. Em 1966 Kummer e Weber, pesquisadores da Ford Motor Co. anunciaram o desenvolvimento de um novo tipo de bateria, leve e de potência razoável, funcionando à temperatura de 300°C. A célula de sódio/enxofre consistia de um condutor iônico à base de sódio

conhecido como Na β -alumina separando os eletrodos fundidos de Na e S. Como ocorre comumente em ciência, a descoberta da beta alumina ocorreu ao acaso, pois era formada a altas temperaturas devido à reação da soda do vidro fundido com as paredes de revestimento dos fornos de produção, que contém a fase mais comum α -Al₂O₃. Alguns anos depois a “Crise do Petróleo” passou a chamar atenção para o desenvolvimento de baterias e células combustíveis de tração elétrica. A partir de então surgiram intensas pesquisas sobre novos eletrodos. Em 1990 a preocupação com questões ambientais aliou-se à ainda existente crise petrolífera como mola propulsora das pesquisas no agora reconhecido campo da Iônica de Estado Sólido (*Solid State Ionics*), de tanta importância quanto o da Eletrônica de Estado Sólido.

Com o desenvolvimento da célula de Na/S β -Al₂O₃ um número de dificuldades e limitações associadas ao uso de um material policristalino tornaram-se evidentes e somente poderiam ser contornados por vidros. A Tabela 1.3.2 estabelece algumas das propriedades mais comuns de composições condutoras no estado vítreo.

Tabela 1.3.2: Algumas características de materiais vítreos condutores.

Fabricação	Facilmente moldável em formas complexas Pode ser selado a outros materiais Também obtido na forma de filmes finos
Estrutura	Isotrópico Ausente de contornos de grão Flexibilidade estrutural
Composição	Ampla escolha de composições Pode acomodar vários componentes

No presente maior atenção é dada a outras características importantes para a pesquisa nestes novos materiais: estabilidade química e térmica, alta resistividade eletrônica e mecânica [1.3.3-5]. Alcançando estas metas, futuras e promissoras aplicações destes materiais condutores iônicos estarão contidas nos campos citados da Tabela 1.3.3. O estudo da condutividade iônica em vidros tem aumentado enormemente, e grandes Simpósios Internacionais tem sido realizados recentemente, publicados em [1.3.6].

Tabela 1.3.3: Futuras aplicações de vidros condutores iônicos.

Estudos Termodinâmicos	Sensores
Estudos Cinéticos	Bombas Eletroquímicas
Conversão de Energia	<i>Displays</i> eletroquímicos

Outras propriedades destes materiais serão vistas na Seção 3.3.

O propósito desta Dissertação é apresentar resultados das principais caracterizações, com estudos de aplicações de campos elétricos pequenos (em CC, da ordem de milivolts), e também de campos elétricos intensos (da ordem de kilovolts). É também objetivo demonstrar resultados de Espectroscopia Ótica e de Impedância, além das etapas básicas de preparação das amostras, montagem de um forno de 1400°C e de uma câmara de medições elétricas em função da temperatura. Ou seja, neste trabalho propõe-se mostrar todas as fases do método científico: pesquisa, preparação, montagem experimental, elaboração e caracterização, demonstrando que é possível realizar um bom trabalho na área de vidros condutores iônicos no país.

Referências do Capítulo 1:

- [1.1.1] *Armin Bunde, Klaus Funke & Malcolm D. Ingram* — **Ionic Glasses: History and Challenges** — Solid State Ionics Vol. 105 (1-13) 1998.
- [1.1.2] **Glass Online**: <http://www.glassonline.com>
- [1.1.3] **Schott Glas**: <http://www.schott.de>
- [1.1.4] **Carl Zeiss Home Page**: <http://www.zeiss.de>
- [1.1.5] **I Simpósio Nacional de Vidros** — Águas de Lindóia - SP (3 a 5 de março: 1995).
- [1.1.6] **IV Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials** — Ouro Preto - MG (24 a 27 de novembro: 1999).
- [1.1.7] **Tecnologia em Vidros Científicos** — vários autores (Convênio Instituto Mauá de Tecnologia e Corning Brasil: sem data).
- [1.1.8] *Jerry Zarzycki* — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [1.1.9] *George W. Morey* — **The Properties of Glass** (Reinhold Publishing Corporation: 1938).
-
- [1.2.1] *Shiguo Watanabe* — **Propriedades Óticas e Espectroscópicas de Vidros** – Notas de Aula Curso de Pós-Graduação (1997).
- [1.2.2] *Norbert Kreidl* — **Recent Applications of Glass Science** – Journal of Non-Crystalline Solids 123 (1990) 377-384.
- [1.2.3] *Wolfgang Pannhorst* — **Interplay Between Glass Industry and Science: Notes from an Industry Scientist** – Solid State Ionics 105 (1998) 271-275.
- [1.2.4] *Pedro Paulo de Mello Venezuela* — **Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Elementos do Grupo V em Semicondutores Amorfo**s –Tese de Doutorado - IFUSP (1996).
- [1.2.5] **Schott Glas**: <http://www.schott.de>
- [1.2.6] **Corning Home Page**: <http://www.corning.com>
- [1.2.7] *José Roberto Braz Paíão* — **Vidro Soda Cal com Gradiente de Índice de Refração** –Dissertação de Mestrado - IFUSP (2000).
-
- [1.3.1] *Malcolm D. Ingram* — **The Impact of Recent Developments on the Theory of and Prospects for Ionic Conduction in Glass** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 73 (247-253) 1985.
- [1.3.2] *Peter Bruce (Editor)* — **Solid State Electrochemistry** (Cambridge University Press: 1995)
- [1.3.3] *Harry L. Tuller & M. W. Barsoum* — **Glass Solid Electrolytes: Past, Present and Near Future – The Year 2004** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 73 (331-350) 1985.
- [1.3.4] *Adalbert Feltz* — **Ionic Conducting Glasses for Batteries & Wave-Guide Devices** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 90 (545-556) 1987.
- [1.3.5] *Denis Ravaine* — **Ionic Transport Properties in Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 73 (287-303) 1985.
- [1.3.6] **Proceedings of the International Symposium: Structure and Dynamic of Ionic Glasses – Experiments, Models and Applications** — Schloss Rauischholzhausen, Germany (Solid State Ionics: Vol. 105, 1998).

2. Vitrificação

2.1 Sólidos Não-Cristalinos e Vidros

Na linguagem do dia-a-dia a palavra vidro designa um material bem conhecido desde a antiguidade, sinônimo de transparência, brilho e fragilidade. Em nossos dias uma boa parcela da indústria e do comércio depende deste material, em esmagadora maioria baseado em sílica. Em linguagem científica o alcance de seu significado é muito maior.

A aparência do vidro é essencialmente a de um sólido. Densidade, propriedades mecânicas e térmicas são similares às de suas contrapartes cristalinas. Entretanto, diferentemente dos cristais, os vidros não possuem um nítido, ou bem definido, ponto de fusão. Não clivam em direções preferenciais. Na ausência de estrias os vidros são praticamente isotrópicos; esta propriedade é a que o torna mais assemelhado aos líquidos, pois sua disposição molecular demonstra uma desordem típica de um líquido na ordem de longo alcance [2.1.1].

Vidros são essencialmente *sólidos não-cristalinos* obtidos congelando líquidos superesfriados. São conhecidas numerosas substâncias capazes de solidificar desta forma. Isto levou a postular-se a existência de um *estado vítreo*, e desde então os vidros assumiram a posição de *estado físico da matéria*.

Contudo o congelamento de um líquido não é o único método de obter um sólido não-cristalino. Existem outros procedimentos, levando a sólidos amorfos que não podem ser obtidos de um líquido.

Basicamente, um sólido não-cristalino pode ser obtido por três diferentes caminhos: congelando a desordem estrutural a partir do líquido; a partir do caráter desordenado de um gás; ou destruindo a estrutura ordenada de um cristal [2.1.2].

2.1.1 Obtenção do Vidro a partir da Fase Líquida

(a) Congelamento de um Líquido Superesfriado - Descrição de Vitrificação

Ao ser fortemente aquecido, a vasta maioria dos materiais e compostos minerais se transformam em líquidos com viscosidades relativamente baixas, da ordem de centipoise*. Esfriando, muitos destes líquidos se cristalizam rapidamente ao redor de seu ponto de solidificação, ainda que a taxa de esfriamento seja alta. É possível superesfriar gotas ou partículas finas do líquido, mas este estado não pode ser mantido e a cristalização toma lugar inevitavelmente durante o esfriamento.

Há, por outro lado, substâncias que se fundem dando origem a líquidos com altas viscosidades, da ordem de 10^5 - 10^7 dPa.s. Se tal líquido for mantido um pouco abaixo de seu ponto de solidificação, a tendência é a de se cristalizar lentamente, porque a fase cristalina é termodinamicamente mais estável do que a do líquido superesfriado. Em um congelamento contínuo, a partir de uma temperatura bem acima da de solidificação, pode ou não se cristalizar, dependendo da taxa de esfriamento. Para uma taxa muito lenta, é possível haver cristalização, mas se for muito rápida ela poder ser evitada. Tudo isto depende do material. Durante o resfriamento nota-se que a viscosidade do líquido aumenta até se tornar tão alta que o produto final tem todas as características de um sólido. Quando um líquido se solidifica sem se cristalizar é costume dizer que se forma um *vidro*, ou que se *vitrifica*, ou ainda, que passa para um *estado vítreo*.

* 1 poise = 10^{-1} N/m²s = 1 dPa.s

A descrição acima é basicamente uma definição fenomenológica de um vidro. Ela foi inicialmente reservada para materiais inorgânicos, porém é muito restritiva, pois um grande número de líquidos orgânicos também formam vidros.

Como a passagem do estado líquido para o estado vítreo é gradual e contínua, espera-se que as estruturas dos dois estados sejam parecidas. Isto é confirmado por difração de raio x ; o difratograma de um vidro mostra apenas anéis difusos, enquanto que o do cristal do mesmo material apresenta anéis discretos (ver Seção 2.4).

Outros elementos adicionados à sílica promovem novas propriedades. A composição aproximada de um vidro comum é de $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{CaO} \cdot 70\text{SiO}_2$ (em mol%). Da pré-história da humanidade aos mais modernos laboratórios de hoje muito se aprendeu sobre a natureza dos vidros, tanto de vidros à base de óxidos quanto deles ausentes. Por exemplo, há duas ou três décadas não se podia imaginar a possibilidade de uso de vidros tão exóticas quanto em telecomunicações trans-oceânicas, micro-cirurgia com lasers ou baterias para automóveis.

Costuma-se dizer que os vidros, como os líquidos, possuem uma *estrutura desordenada* com *ausência de ordem de longo alcance*. Isto quer dizer que em vidros não existe um arranjo regular resultante da distribuição sobre grandes distâncias de um arranjo atômico repetitivo (a *célula unitária*), que é característica do cristal. Há somente a evidência de uma *ordem de curto alcance* que corresponde à disposição mútua da vizinhança mais próxima de um dado átomo e varia de acordo com o sítio atômico considerado.

Embora os átomos ou moléculas de um líquido sejam capazes de se deslocar em distâncias razoáveis, os deslocamentos em um vidro estão restritos a vibrações térmicas em torno de uma posição média fixa. Como uma primeira aproximação, a estrutura de um vidro pode ser considerada como a de um líquido esfriado, onde as unidades constituintes perderam a habilidade de modificar suas respectivas configurações.

Tabela 2.1.1: Exemplos de substâncias vitrificáveis a partir do resfriamento de um líquido (ver [2.1.1]).

1. <i>Elementos</i> : P, S, Se.
2. <i>Óxidos</i> : SiO_2 , GeO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 e Sb_2O_3 transformam-se em estado vítreo. Cada um destes óxidos é capaz de formar um vidro tanto sozinho quanto em associação com um ou vários outros óxidos. A vitrificação é geralmente possível somente em certos limites de composição. Um grande número de vidros pode ser formado pela mistura de um ou mais dos óxidos acima mencionados em variadas proporções: In_2O_3 , Ti_2O_3 , SnO_2 , PbO_2 , SeO_2 . Sob certas condições TeO_2 , MoO_3 , WO_3 , BiO_3 , Al_2O_3 e V_2O_5 .
3. <i>Calcogenetos</i> : Sulfetos, Selenetos e Teluretos, como As_2S_3 e Sb_2S_3 . Vários compostos de B, Ge, Ga, In, Sn, Te, Bi, Pb, Sb, Tl, N, P, etc.
4. <i>Haletos</i> : BeF_2 e ZnCl_2 . Compostos de AlF_3 ou baseados em ZrF_4 ou ainda sistemas $\text{Ag}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ ou $\text{Pb}(\text{Cl}_2, \text{Br}_2, \text{I}_2)$
5. <i>Sais fundidos</i> : KNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, K_2CO_3 - MgCO_3 .
6. <i>Soluções aquosas de sais, ácidos e bases</i> : H_2SO_4 , KOH , LiCl , etc.
7. <i>Compostos orgânicos</i> : metanol, etanol, glicerol, glucose, tolueno, o-terfenil, 3-metil-hexano, dietil-éter, etc.
8. <i>Polímeros orgânicos</i> : polietileno, cloreto de polivinil, poliestireno, etc.
9. <i>Metais</i> : Ligas metal-metalóides: como Pd-Si, Fe-B, Fe-Ni-P-B; Ligas metal-metal: como Ni-Nb, Cu-Zn.

(b) *Importância da Taxa de Esfriamento (Têmpera)*

Podemos observar na Tabela 2.1.1 que a vitrificação ocorre em diversas classes de substâncias que não possuem uma relação óbvia comum.

Para definir esta *disposição para vitrificação* precisamente não é só suficiente considerar a natureza química do produto. Se uma substância irá ou não formar um vidro, ela não dependerá somente de sua composição química, mas também da *taxa* com a qual o líquido é esfriado, ou seja, da *taxa de têmpera*.

Sob uma taxa de esfriamento extremamente lenta nenhum material se vitrifica. O inverso nem sempre é verdadeiro: não se garante que qualquer material fundido se vitrifique por ter sido esfriado muito rapidamente. Embora em numerosos casos um esfriamento relativamente lento seja suficiente, em casos excepcionais, como em ligas metálicas, chega-se a exigir uma taxa de esfriamento de 10^6 °C / s. Em todos os casos, a taxa de esfriamento requerida para a vitrificação depende, por sua vez, de fatores como difusibilidade térmica, transferência do calor da radiação, forma geométrica e condição da superfície, mas o fator mais importante é o *volume* da amostra. Assim, na obtenção de um vidro é necessário especificar as condições de vitrificação e em particular a *massa* do produto.

(c) *Métodos Especiais de Têmpera*

Os vidros de SiO₂, industrialmente produzidos, são obtidos facilmente em escala de centenas de toneladas esfriando no ar a sílica misturada principalmente com Na₂O e fundida em cerca de 1300°C. Para outras substâncias, meios mais energéticos de esfriamento devem ser empregados, como têmpera em um banho líquido (água, Hg, N₂ líquido).

A extração rápida do calor em contato com um sólido de elevada condutibilidade térmica é usada nas técnicas de “*splat cooling*” [2.1.3]: o líquido é projetado por uma onda de choque (devido à expansão do gás) sobre um suporte de Cu, onde se achata e se congela em fragmentos finos. É possível conseguir-se uma taxa de esfriamento de 10^5 - 10^9 °C s⁻¹, o que permite a têmpera de ligas metálicas vítreas. Outros processos também são utilizados para produzir materiais vítreos, através do Arco de Plasma ou de um laser de razoável potência.

Entretanto, a têmpera não é única maneira de produzir um sólido não-cristalino a partir de uma fase líquida, como citados na Tabela 2.1.2.

Tabela 2.1.2: Outros métodos de obtenção de vidros a partir de uma fase líquida.

<hr/>	
(a) <i>Reações de precipitação e co-precipitação</i>	
Os exemplos deste processo são a hidrólise e a condensação polimérica de certas substâncias que formam géis. Vários trabalhos foram publicados e é grande o interesse tecnológico de materiais vítreos pela rota sol-gel [2.1.4 e 2.1.5].	
<hr/>	
(b) <i>Reações de polimerização</i>	
Macromoléculas orgânicas são sintetizadas ou por adição ou por condensação de monômeros. Os materiais resultantes podem ser total ou parcialmente cristalinos. Estes métodos possuem grande importância na indústria de plásticos.	
<hr/>	
(c) <i>Eliminação de um solvente</i>	
Este método é usado na preparação de numerosas substâncias orgânicas ou <i>colas</i> , nas quais a evaporação de um solvente deixa um resíduo não-cristalino.	
<hr/>	
(d) <i>Deposição eletrolítica</i>	
Nesse processo eletrolítico formam-se filmes finos não-cristalinos na superfície do ânodo. A oxidação anódica do Ta, Al, Zr e Nb produz óxidos amorfos.	
<hr/>	

2.1.2 Formação de um Vidro a partir de uma Fase Gasosa

A condensação de um vapor sobre um substrato, mantido a uma temperatura suficientemente baixa para reduzir a mobilidade dos átomos depositados, pode dar origem a uma estrutura desordenada, em geral na forma de *filmes finos*. Esta técnica é em geral aplicada a metais, ao Si, ao Ge e às ligas de metais e metalóides.

(a) Evaporação Térmica

O vapor aqui é proveniente de um sólido ou de um líquido aquecido num recipiente, se o ponto de fusão for relativamente baixo, ou bombardeado com elétrons de alta energia a partir de uma *electron gun*, situado dentro da câmara, no qual a pressão é de 10^{-4} - 10^{-7} Torr. O vapor se condensa sobre um substrato que pode ser esfriado. Partindo de partículas de ligas tendo a composição desejada, uma composição constante do vapor resultante pode ser assegurada.

(b) Pulverização Catódica (Sputtering)

O material a ser vaporizado (alvo) é o cátodo. O substrato, que é o anodo, recebe as partículas ejetadas pelo catodo (alvo) pelo bombardeamento de íons positivos, formados na atmosfera residual de 10^{-2} a 10^{-5} Torr. Uma voltagem de alta frequência pode ser aplicada no substrato para eliminar a carga elétrica acumulada para facilitar a deposição de materiais dielétricos [2.1.6].

(c) Processo de Deposição Química de Vapor (CVD)

Esta é uma técnica de deposição reativa, pois fornecendo suficiente energia de ativação (térmica ou elétrica) pode-se dar origem a uma reação química, permitindo a deposição de uma fase vítrea. Consiste em provocar uma reação heterogênea entre os vapores de um haleto ou um composto organo-metálico com O_2 , na vizinhança de um substrato.

(d) Depósitos maciços

Outra técnica de deposição reativa, a oxidação *homogênea* de uma mistura de vapores de haletos é um método muito usado na obtenção de peças grandes de vidro ultrapuro, de qualidade ótica elevada. Esse é um processo usado na fabricação de vidros com perfis controlados de índice de refração.

2.1.3 Formação de um Vidro a partir de uma Fase Sólida

Nos processos vistos anteriormente a estrutura sólida desordenada foi obtida em virtude da desordem inerente da fase líquida ou de vapor. É possível, porem, produzir vidros com estrutura desordenada usando métodos que destroem a ordem cristalina, como danos de radiação ou ação mecânica.

(a) Irradiação

A interação entre partículas ionizantes de alta energia ou nêutrons rápidos pode causar deslocamentos de íons e conseqüente formação de defeitos na rede que, por efeito cumulativo, podem dar origem a desordens locais. Os núcleos de recuo podem também contribuir para a desordem.

Certos minerais na natureza contendo elementos radioativos, por exemplo, torita ou dadolinita, são encontrados numa forma amorfa, em conseqüência do bombardeio sustentado no decorrer do período geológico. Tais substâncias amorfas são consideradas *metamictas*.

Na construção de reatores nucleares surgiram numerosos estudos dos danos a materiais devido à radiação.

(b) Aplicação de Pressão

Os efeitos de cisalhamento sob a ação prolongada de uma moagem mecânica de um cristal podem destruir gradualmente a ordem cristalina e dar origem à formação de um sólido não-cristalino. Resultados similares podem ser obtidos pela ação de uma onda de choque suficientemente intensa. Os vidros produzidos por uma onda de choque sem fusão são chamados *diapléticos* - pois retêm a forma do cristal original sem nenhum indício de fusão. Os primeiros vidros diapléticos de SiO_2 obtidos no laboratório necessitaram de uma pressão acima de 350 kbar, produzido por uma explosão. À medida que aumenta a pressão, aumenta o efeito da fusão.

2.1.4 Definição de um Vidro

Para se definir um vidro devemos escolher então entre uma definição operacional: “*Um vidro é um sólido obtido congelando um líquido sem cristalização*”. A primeira definição restringe o termo *vidro* a produtos obtidos pelo resfriamento de um líquido. Ou uma definição estrutural: “*Um vidro é um sólido não-cristalino*”. Já na segunda definição os termos *sólido não-cristalino*, *sólido amorfo* e *vidro* são sinônimos; contudo abrange todos os produtos das técnicas examinadas previamente.

No entanto nenhuma das definições acima é completamente satisfatória. A definição estrutural, aparentemente simples, é geral demais. Embora o vidro seja, de fato, um sólido não-cristalino, nem todos os sólidos não-cristalinos são vidros. Um exemplo a citar é o gel, que às vezes pode ser transformado em vidro por um tratamento apropriado.

A definição estrutural não ajuda muito quando a origem e o modo de preparação de um espécime forem desconhecidos. Além disso, certos materiais não-cristalinos não podem ser produzidos por têmpera a partir do estado líquido, necessitando de métodos especiais de preparação.

Por outro lado, às vezes é difícil diferenciar uma estrutura não-cristalina de uma estrutura micro-cristalina, com grãos extremamente pequenos. Alguns materiais, incluindo vários polímeros, ocorrem numa forma parcialmente cristalina. Há ainda a possibilidade de haver diferentes tipos de desordem estrutural [2.1.7].

Uma solução para este dilema pode ser encontrada incluindo uma condição de *estabilidade interna* do material na definição estrutural. Os sólidos não-cristalinos obtidos por vários métodos contêm todos eles uma *energia em excesso* incorporada por têmpera, ação mecânica, radiação ou potencial químico. Os sólidos não-cristalinos, tendo uma energia interna maior do que de suas contrapartes cristalinas, correspondem portanto aos estados *metaestáveis* ou de *não-equilíbrio* da matéria.

Importante notar que os vidros “clássicos” são caracterizados não só pela ausência de cristalinidade, mas acima de tudo por sua habilidade de passar progressivamente e reversivelmente a um estado cada vez mais fluído à medida que a temperatura aumenta. No decorrer desta mudança há uma modificação de propriedades e que é chamada de *transição vítrea*; seu significado ficará mais claro a seguir.

A partir destas condições podemos adotar a seguinte definição de um vidro: “*Um vidro é um sólido não-cristalino que apresenta o fenômeno da transição vítrea*.” O estado físico correspondente é o *estado vítreo*. Definição esta aceita em várias referências [por exemplo, 2.1.8 e 2.1.9]. Outra referência bastante citada sobre condições de formação encontra-se em [2.1.10].

Em primeiro lugar essa definição não impõe nenhuma restrição à maneira como o vidro é obtido. Em segundo lugar, essa definição dá ênfase à transição vítrea, que é a ausência de estabilidade interna do material não-cristalino. Assim, por exemplo, certos filmes finos (Si, Ge) que sempre se cristalizam em temperaturas elevadas e se precipitam em um material não-

cristalino instável, não são considerados vidros. Esses materiais são chamados simplesmente de *amorfos*.

2.2 A Transição Vítreia

A suposição de que existe um único parâmetro ou propriedade, a *temperatura de transição vítrea*, é a pedra angular dos estudos do Estado Vítreo. As informações desta seção foram obtidas principalmente de [2.2.1].

2.2.1 Aspectos Fenomenológicos

(a) Definição de Temperatura de Transição T_g

Como visto anteriormente, a maneira tradicional de produzir o vidro consiste em esfriar um líquido suficientemente rápido de modo que não haja tempo para se dar a cristalização. À medida que a temperatura diminui o aumento contínuo da viscosidade resulta num congelamento progressivo do líquido à sua solidificação final.

Para estudar esse processo com maior precisão é conveniente estudar a evolução de uma variável termodinâmica, como o volume específico V como uma função de T (ver Fig. 2.2.1 a).

Começando com um líquido a uma temperatura elevada, a diminuição da temperatura causa primeiro uma contração. Quando o ponto de solidificação (ou congelamento) T_f é atingido, dois fenômenos podem ocorrer:

- i) ou o líquido se cristaliza e a descontinuidade ΔV_f (geralmente uma contração) surge;
- ii) ou o líquido passa para um estado superesfriado, se for evitada a cristalização.

Fig. 2.2.1. Definição de temperatura de transição vítrea T_g . (a) Variação do volume específico V (ou entalpia H) com a temperatura (l : líquido; ls : líquido superesfriado; c : cristal; v : vidro). (b) Variação de quantidades derivadas: coeficiente de expansão α (ou calor específico C_p).

No último caso o ponto representativo segue a extensão da curva l do líquido, além do ponto T_f , sem descontinuidade, como se o material ignorasse a existência do ponto de solidificação T_f .

No primeiro caso, ao se completar a cristalização, à medida que o calor é retirado do material, o sólido resultante contrai de novo, a inclinação da curva sendo agora menor do que no

estado líquido - cerca de 1/3. No segundo caso, a diminuição da temperatura continua provocando a contração do líquido superesfriado, com uma inclinação (coeficiente angular) da curva igual à da fase líquida original. Assim, a partir de uma certa temperatura T_g , o líquido superesfriado solidifica-se rapidamente, e o coeficiente angular da curva decresce para se aproximar ou se igualar ao do sólido cristalizado. Esta quebra na curva de esfriamento marca a passagem de um líquido superesfriado ao vidro. A temperatura T_g é chamada de *temperatura de transição vítrea* ou *temperatura de transformação vítrea*. A viscosidade do líquido aumenta continuamente, à medida que a temperatura diminui, e a passagem por T_g corresponde a uma viscosidade de aproximadamente de 10^{13} dPa.s. Note que, em contraste com V , o coeficiente de expansão α mostra uma rápida mudança na passagem por T_g (ver Fig. 2.2.1 b).

O fato de que certas variáveis termodinâmicas extensivas (como V , S , H) são contínuas (Fig. 2.2.1 a) enquanto quantidades diferenciais (como C_p , k_T , α_T) são descontínuas (Fig. 2.2.1 b) na transição, sugere-se que a transição vítrea deva ser uma manifestação de uma transição de fase de segunda ordem. A definição de ordem de fase (segundo Ehrenfest) segue a ordem da menor derivada da energia livre de Gibbs que mostra uma descontinuidade no ponto de transição. Deste modo a transição líquido-cristal é um exemplo de transição de primeira ordem, pois $V = (\partial G / \partial p)_T$ e o volume varia descontinuamente em T_f , enquanto para um vidro $C_p = T(\partial S / \partial T)_p = -T(\partial^2 G / \partial T^2)_p$ é descontínua em T_g . Entretanto esta interpretação da transição vítrea não parece valer sempre [2.2.2].

(b) O Intervalo de Transição

A uma pressão constante, a posição do ponto de transição T_g não é mais fixa como é T_f , mas varia com a taxa com que o líquido é esfriado. O esfriamento rápido tem o efeito de deslocar T_g para temperaturas altas, o contrário acontece quando se esfria lentamente (ver Fig. 2.2.2). Por esta razão é preferível substituir a temperatura T_g por um *intervalo de transição vítrea* ou um *intervalo de transformação vítrea* $[T_g]$, onde os limites inferior e superior são definidos respectivamente pelas taxas mais baixa e mais alta de esfriamento usadas.

Fig. 2.2.2. Influência da taxa de esfriamento sobre a posição do ponto de transição T_g ($U_1 < U_2 < U_3$). A porção hachurada é o intervalo de transição $[T_g]$.

Se, ao invés de V outras variáveis caracterizando o sistema forem consideradas, há uma continuidade nos seus valores e nas derivadas entre o líquido normal e o líquido superesfriado na passagem por T_f ; em contraste, terão uma singularidade nas derivadas, quando T_g é cruzada.

Os valores de T_g obtidos dependem do tipo de experimentos dos quais são extraídos. Isto é, podem haver pequenas variações. Portanto, quando se fala no valor de T_g , para ser rigoroso, é necessário indicar o método usado e condições em que foi obtido.

Como T_g varia com a taxa de esfriamento, seu valor só tem significado operacional. Parece haver uma relação entre a taxa q de esfriamento e T_g da forma:

$$q = q_0 \exp(-E_a / k_B T_g)$$

2.2.2 Aspectos Termodinâmicos

Um aspecto importante da transição vítrea é considerar o papel da entropia no processo, pois trata-se de um sistema desordenado. Indo além, é possível considerar um excesso de entropia ao se comparar um material cristalino e o mesmo sistema vitrificado.

(a) A Entropia de um Vidro - Entropia em Excesso

Consideremos um vidro. É sabido que ou ele se cristaliza na temperatura T_f ou passa para o estado vítreo em T_g dependendo da taxa de esfriamento. As variações no calor específico (Fig. 2.2.1 a) são análogas, em todos os aspectos, às do volume vistas, com a seguinte exceção:

- i) A descontinuidade $\Delta H_f = L_f$ correspondente ao calor latente de fusão L_f .
- ii) $\Delta V_f = V_l - V_c$ pode, dependendo do caso particular, ser > 0 ou mais raramente, < 0 (o subscrito l se refere a líquido e c a cristal).

O calor específico à pressão constante $C_p = (\partial H / \partial T)_p$ é obtido derivando as curvas da Fig. 2.2.1 (a), cujos resultados é a curva da Fig. 2.2.1 (b). À medida que o sistema se vitrifica, a passagem por T_f não mostra uma descontinuidade. Quando C_p diminui rapidamente na vizinhança de T_g , o calor específico do vidro tende ao do cristal.

A variação de entropia é dada por:

$$dS = C_p dT / T = C_p d \ln T$$

representando C_p como função de $\ln T$, as variações na entropia podem ser deduzidas a partir das áreas sob as curvas.

A entropia do líquido em temperatura $T > T_f$ é calculada por integração a partir do zero absoluto seguindo o caminho cristal-líquido:

$$S_l = S_0 + \int_0^{T_f} C_{ps} \frac{dT}{T} + \frac{L_f}{T_f} + \int_{T_f}^T C_{pl} \frac{dT}{T}$$

Para o cristal a entropia S_0 no zero absoluto é zero segundo a *Terceira Lei da Termodinâmica*.

O mesmo valor da entropia de um líquido, S_l pode ser obtido seguindo o caminho vidro-líquido:

$$S_l = S'_0 + \int_0^{T_g} C_{pl} \frac{dT}{T} + \int_{T_g}^{T_f} C_{pl} \frac{dT}{T} + \int_{T_f}^T C_{pl} \frac{dT}{T}$$

Da igualdade dos dois valores é possível deduzir o valor da desconhecida entropia S'_0 do vidro no zero absoluto:

$$S'_0 = \frac{L_f}{T_f} - \int_0^{T_f} (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T}$$

Fig. 2.2.3. Determinação do excesso de entropia de um vidro. A variação de C_p de um vidro esfriado mais lentamente é mostrada pela linha tracejada e a linha pontilhada demonstra a extrapolação para uma taxa de esfriamento tendendo a zero. O retângulo representa a entropia S_f de fusão de um cristal (conforme [2.2.1]).

que corresponde à diferença entre a entropia de fusão do cristal e aquela representada pela área hachurada entre os dois caminhos da Fig. 2.2.3. A entropia de fusão do cristal está representada pela área do retângulo da mesma Fig. 2.2.3. A experiência mostra que S'_0 não é zero, e que a *Terceira Lei da Termodinâmica* não se aplica aos vidros.

Fig. 2.2.4. Variação do excesso de entropia ΔS com a temperatura. A linha descontínua representa uma taxa de esfriamento mais lenta ($S_f = L_f/T_f$)

É então fácil calcular a diferença na entropia

$$\Delta S = S_{\text{líquido ou vidro}} - S_{\text{cristal}}$$

para temperaturas $T < T_f$

$$\Delta S = \frac{L_f}{T_f} - \int_{T_f}^{T_g} (C_{pl} - C_{ps}) \frac{dT}{T}$$

A Fig. 2.2.4 mostra a variação ΔS como função da temperatura. Durante a transição o sistema procura reduzir a diferença ΔS e alguma entropia de fusão é retida em T_g . Isto corresponde à desordem configuracional do líquido que é congelado no momento da formação do vidro.

(b) *Processos de Relaxação da Transição Vítre*

Outro aspecto importante da transição vítre pertence aos processos de relaxação que ocorrem quando um líquido superesfriado congela. Quando o líquido está em um domínio de temperatura onde mudanças nas posições relativas dos átomos ou moléculas podem ocorrer rapidamente, o sistema reajusta-se de maneira tal a impor variações na temperatura, modificando as posições relativas de forma a minimizar a energia livre a cada temperatura. Quanto maior for este tempo de reajuste (o tempo de relaxação) para manter uma nova configuração posicional, e não for muito superior à velocidade de mudanças externas, o equilíbrio é atingido.

Em outras palavras: um líquido superesfriado ao ter a temperatura diminuída até T_g , solidifica-se. Para tempos de observação (t_0) longos comparados com o tempo de relaxação “estrutural” τ_r ($t_0 > \tau_r$) o material assemelha-se a um “líquido”, enquanto para $t_0 < \tau_r$ o material compacta-se como “sólido”. Uma “transição” deverá ocorrer se os valores dos parâmetros que identificam este “líquido” diferenciarem significativamente deste “sólido”. Logo T_g deverá ocorrer quando $t_0 \approx \tau_r$.

Para um líquido, as variações do volume V ou da entalpia H podem ser separadas em duas partes: a *vibracional* e a *configuracional*:

$$\alpha_l = \frac{dV_l}{dT} = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{vib} + \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{con}$$

$$C_{pl} = \frac{dH_l}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{vib} + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{con}$$

desde que a ordem de curto alcance no líquido seja similar àquela do cristal, pode ser assumido que os termos *vibracionais* do líquido e do cristal sejam muito próximos. Entretanto, dependendo da estrutura (o grupo espacial do cristal) o termo *configuracional* do líquido pode ser muito maior do que o do cristal.

Quando um líquido é capaz de vitrificar sob resfriamento, sua viscosidade aumenta muito rapidamente e a uma certa temperatura, provavelmente devido ao aumento da interação mútua das unidades estruturais o tempo de relaxação necessário para manter uma configuração de equilíbrio aumenta subitamente. Esta temperatura corresponde a T_g .

Para temperaturas abaixo da T_g o tempo de relaxação torna-se tão grande relativamente ao tempo normal de observação que as posições configuracionais podem ser consideradas como congeladas em arranjos que dependem da história térmica do sistema.

De acordo com o modelo precedente, o vidro pode ser considerado com um líquido em que os arranjos configuracionais não são capazes de atingir o mínimo da energia livre. A entropia configuracional permanece em um valor constante que pode ser fixado próximo à temperatura T_g .

Como já visto, a transição vítrea é produzida quando a viscosidade alcança um valor próximo de 10^{13} Pa.s. Para valores razoáveis do módulo de cisalhamento G , o valor da viscosidade corresponde ao tempo de relaxação de Maxwell $\tau = \eta / G$, de aproximadamente 10 minutos.

Isto demonstra a *característica relaxacional* da transição vítrea. O “acidente” que define T_g é simplesmente o resultado de uma igualdade entre as constantes temporais da estrutura relaxacional e aquelas do experimento (*i.e.*, a taxa de extração de calor durante o esfriamento). Os vidros então não representam estados de equilíbrio termodinâmico com respeito a mudanças configuracionais em sua estrutura molecular - eles são na verdade sistemas de *não-equilíbrio*. Por outro lado, a energia vibracional atinge o equilíbrio nos vidros. A temperatura é uniforme, e a condução térmica assegura o equilíbrio da distribuição local de energia.

Para substâncias que podem ser extensivamente superesfriadas as propriedades do líquido superesfriado são extensões contínuas daquelas do líquido estável acima de T_f . Na zona de transição, o vidro *estável*, que constitui uma extensão natural do líquido superesfriado, está então em um estado de equilíbrio *metaestável*. Abaixo da zona de transição o sistema torna-se incapaz de atingir uma configuração de equilíbrio e então fica em um estado de *não-equilíbrio*.

2.2.3 Aspectos Dinâmicos da Transição Vítrea

Uma terceira forma de se compreender a transição vítrea é via o estudo da cinética de líquidos, cujo modelo mais citado é o *Modelo das Esferas Duras*. A idéia central considera que existe um outro tipo de relaxação independente entre a viscosidade de cisalhamento η_c e o coeficiente de autodifusão D , relacionados pela *Equação de Stokes-Einstein* por:

$$\eta_c = \frac{k_B T}{4\pi a D}$$

onde a é o espaçamento interatômico. Porém, um melhor tratamento foge ao propósito desta Dissertação. Maiores detalhes podem ser encontrados nas referências deste capítulo.

2.2.4 Determinação Laboratorial de T_g

Na prática, a Calorimetria Diferencial de Varredura (*DSC*) e medidas de condutividade elétrica são geralmente usadas para determinar a transição vítrea T_g de um vidro, além da Dilatometria. Para as duas primeiras análises boas referências encontram-se em [2.2.4, 2.2.5 e 2.2.6].

O método consiste na medida da resistência R (ou condutividade σ) de um espécime como função da temperatura T . A curva $\log R = f(1/T)$ mostra uma quebra que permite a determinação de T_g (ver Fig. 2.2.5 e Capítulo 4).

Contudo, o aparato experimental utilizado não permitiu esta medição direta, pois a maior corrente elétrica que atravessava os materiais vítreos (na temperatura próxima a) era próxima ou superior ao limite de detecção do amperímetro utilizado (de 10^{-1} a 10^{-11} A), sob baixíssimas tensões (de 0,1 a 0,2 V). Logo, todas as medições de condutividade encontram-se abaixo de T_g .

2.3 Condições para Vitrificação

As numerosas tentativas de explicar a formação ou não de sólidos não-cristalinos podem ser classificadas de duas maneiras: uma é baseada em considerações *estruturais*, *i.e.*,

referente à constituição geométrica das entidades constituintes dos vidros, forças de ligação, etc., e a outra referente a considerações gerais de *cinética*, que em primeiro plano renegam a estrutura.

Historicamente, as aproximações estruturais foram desenvolvidas primeiro, e originaram vários “critérios de vitrificação”. As informações desta seção foram obtidas principalmente de [2.3.1 e 2.3.2].

Fig. 2.2.5: Determinação de T_g por condutividade σ (ou resistência R).

2.3.1 Teorias Estruturais

Dada a grande diversidade de substâncias que formam vidros, é difícil encontrar critérios que podem ser igualmente aplicados em cada caso. Nesta Dissertação as composições são de vidros óxidos, e é deste tipo de material que trataremos.

(a) Critério de Goldschmidt (1926)

Buscando condições de vitrificação de óxidos simples com a fórmula estequiométrica A_mO_n , Goldschmidt pensou que o critério poderia ser a razão dos raios iônicos r_A/r_O do cátion e do oxigênio. Para óxidos formadores de vidros, esta razão deveria estar entre 0,2 e 0,4. Seguindo considerações clássicas de química de cristais para estruturas iônicas, a razão r_A / r_O está diretamente relacionada ao número de coordenação do cátion central. Contudo um exame mais completo de diferentes casos mostra que o critério de Goldschmidt é inadequado: o óxido BeO, por exemplo, satisfaz o critério, porém não pode se vitrificar.

(b) Regras de Zachariasen (1932)

A primeira tentativa de sucesso em caracterizar os materiais entre formadores e não-formadores vítreos foi proposta por Zachariasen. Reconsiderando o trabalho de Goldschmidt, e por raciocínio empírico, estabeleceu um conjunto de regras que tiveram impacto substancial na pesquisa de vidros, pois era capaz de explicar porque, por exemplo, SiO_2 era um formador e Na_2O não, e ainda porque quando adicionados formavam vidros em determinadas composições.

Sua análise se baseou nas seguintes considerações:

- (i) As forças de ligação interatômicas em vidros e cristais devem ser similares, dadas as propriedades mecânicas similares dos dois tipos de sólidos.

- (ii) Assim como os cristais, os vidros consistem em uma “estrutura” tridimensional estendida, porém a característica difusa da difração do espectro de raios X mostra que a estrutura não é simétrica e periódica como ocorre nos cristais, pelo menos em longo alcance.

A desordem na estrutura ainda introduz uma distribuição das forças de ligação. Logo sua progressiva ruptura pelo calor explica o gradual decréscimo da viscosidade. Sua arguição baseava-se na suposição de que os formadores vítreos possuem uma energia interna um pouco maior no estado vítreo do que no estado cristalino.

A estrutura pode ser analisada em termos do poliedro de coordenação dos cátions arrodoados por um número variado de íons de oxigênio. Em óxidos cristalinos os poliedros podem ter arestas, vértices ou faces comuns.

Zachariasen admitiu que os poliedros de oxigênio (triangulares, tetraédricos ou octaédricos) encontrados em cristais deveriam também ocorrer nos vidros, com a única diferença de que as orientações relativas dos poliedros deveriam ser variáveis nestes. Por exemplo, no caso de diferentes formas cristalinas do SiO_2 (quartzo, cristobalita, tridimita, etc), a estrutura é formada com tetraedros de SiO_4 unidos pelos vértices. Já no SiO_2 vítreo a estrutura é formada com os mesmos SiO_4 unidos também pelos vértices, porém variando a orientação mútua dos tetraedros consecutivos.

A Fig. 2.3.1 é uma ilustração esquemática de uma estrutura de um óxido hipotético A_2O_3 construído a partir de unidades AO_3 . Tal estrutura bidimensional permite a introdução de alguma desordem com cátions tão próximos entre si que causa um grande aumento na energia interna da estrutura desordenada do vidro. Por exemplo, se uma estrutura cristalina fosse formada a partir das mesmas unidades AO_3 unidas por suas arestas (isto pode ser o caso de um óxido de estequiometria AO) deve ser impossível introduzir mais desordem com um aumento excessivo da energia interna.

Fig. 2.3.1: Representação bidimensional esquemática da estrutura de: (a) um composto cristalino hipotético A_2O_3 ; (b) a forma vítreo do mesmo composto.

Após exames sistemáticos de estruturas formadas por diferentes poliedros de coordenação, Zachariasen mostrou que um óxido formador de vidros deve satisfazer as seguintes regras:

1. Nenhum oxigênio deve se unir a mais do que dois cátions A.
2. O número de oxigênios ao redor de um átomo A deve ser pequeno (3 ou 4).
3. O poliedro deve se unir pelos vértices e não pelas arestas e faces.
4. Ao menos três vértices de cada poliedro devem se unir com outros poliedros.

Desta forma os óxidos A_2O e AO não são capazes de formar vidros.

As regras **1**, **3** e **4** são satisfeitas: pelos óxidos A_2O_3 quando os oxigênios formam triângulos ao redor dos átomos A; pelos óxidos AO_2 e A_2O_5 quando os oxigênios formam um tetraedro; e pelos óxidos AO_3 e A_2O_7 quando formam um octaedro.

Zachariasen examinou sistematicamente as propriedades de coordenação dos cátions em diferentes óxidos cristalinos e concluiu que somente B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_3 , V_2O_5 , Sb_2O_5 , Nb_2O_5 e Ta_2O_5 eram capazes de formar vidros. Todos estes satisfazem as regras, a estrutura do SiO_2 e do GeO_2 sendo baseadas em tetraedros (AO_4), B_2O_3 e As_2O_3 em triângulos (AO_3).

Aplicando o mesmo princípio a fluoretos descobriu-se que apenas BeF_2 é susceptível à formação de vidros, com sua estrutura baseada em tetraedros.

Em seguida Zachariasen direcionou o problema à formação de óxidos vítreos mais complexos obtidos pela adição de vários outros óxidos, metais alcalinos, terras raras, etc, para óxidos dos tipos acima descritos. Ele apenas modificou levemente as regras de óxidos simples. Para se formar um óxido vítreo complexo é necessário que:

1. A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions arrodoados por tetraedros ou triângulos de oxigênio.
2. Os tetraedros ou triângulos devem ter apenas vértices em comum.
3. Alguns átomos de oxigênio estejam ligados somente a dois destes cátions e não formam novas ligações com outros cátions.

Isto significa que vidros óxidos devem conter uma proporção apreciável de cátions capazes de formar vidros óxidos por eles mesmos com os outros cátions sendo capazes de relocá-los de uma maneira isomórfica.

O cátion Al^{+3} , que substitui isomorficamente Si^{+4} pode ser adicionado à lista de cátions B^{+3} , Si^{+4} , Ge^{+4} , P^{+5} , As^{+5} , As^{+3} , P^{+3} , Sb^{+3} , V^{+5} , Sb^{+5} , Nb^{+5} e Ta^{+5} . Contudo Al_2O_3 não é capaz de vitrificar por si só.

Zachariasen deu o nome de *cátions formadores estruturais* aos íons precedentes, que, em associação com oxigênio, formam a “estrutura vítrea” de um vidro.

O termo *formador estrutural* foi adotado para um óxido que pertence a uma estrutura vítrea, e o termo *modificador estrutural* para um óxido que não participa diretamente da estrutura. O último termo é justificado pela maneira com que os óxidos se comportam na estrutura.

Quando um óxido não formador de vidros, tal como Na_2O , é adicionado ao SiO_2 , os oxigênios adicionais participam da estrutura e causam a ruptura de um número específico de ligações. O processo representado na Fig. 2.3.2 é produzido por cada molécula de Na_2O introduzida. Uma ligação Si-O-Si é quebrada e o oxigênio adicionado satura a ligação não-satisfeita de um Si com dois Si-O^- formados. As duas cargas negativas dos oxigênios são compensadas pela presença nas vizinhanças de um par de cátions Na^+ que asseguram a neutralidade eletrostática do material. No curso da fusão que leva à formação de um vidro, a estrutura primitiva de SiO_2 é progressivamente quebrada - despolimerizada - e os cátions de metais alcalinos alojam-se nas vizinhanças das ligações rompidas. O mecanismo de *ruptura da ponte* Si-O-Si leva a uma estrutura desatada com dois tipos de oxigênios: um oxigênio ligado a dois Si é chamado de um *oxigênio intermediário* (*bridging oxygen*) e um oxigênio ligado a apenas um Si é chamado de *terminal* (*non-bridging*). O mesmo mecanismo se aplica com a introdução de um óxido de um cátion divalente, por exemplo, o CaO . Neste caso, um simples cátion Ca^{+2} é suficiente para compensar as duas cargas negativas dos oxigênios terminais. Vários tipos de cátions podem coexistir na estrutura. Os óxidos que tomam esta parte são chamados de *óxidos modificadores*. Estes são essencialmente metais alcalinos e alcalino-terrosos.

Fig. 2.3.2. Ruptura de uma ponte Si-O-Si pelo óxido modificador Na_2O ; (a) estrutura de SiO_2 intacta; (b) formação de um par de oxigênios terminais.

Certos óxidos podem funcionar tanto como formadores quanto modificadores de vidros, dependendo apenas da composição a que estão envolvidos. Estes são chamados de óxidos intermediários. A Tabela 2.3.1 classifica os principais óxidos de importância prática.

A fórmula química de um óxido é então $\text{A}_m\text{B}_n\text{O}$. Nesta fórmula, m e n são usualmente inteiros e representam simplesmente o número de átomos A (formadores vítreos) e B (modificadores) por átomo de oxigênio.

Zachariasen sugeriu ainda que os cátions modificadores ocupassem os “buracos” que se formam junto com a estrutura vítrea e que os cátions estão aleatoriamente distribuídos. Ele propôs seu modelo antes que tivessem sido feitos estudos por métodos de difração de raios X. Pouco depois Warren e seus colaboradores encarregaram-se de tais estudos e apoiaram fortemente as idéias de Zachariasen. O modelo de Zachariasen-Warren de uma estrutura contínua e desordenada, mostrada esquematicamente na Fig. 2.3.3 dominou a ciência dos vidros por várias décadas e ainda se mostra útil. As regras de Zachariasen sobre formação de vidros e o modelo de Zachariasen-Warren encontram-se detalhadamente discutidos em [2.3.1] e [2.3.2].

Outro ponto que se deve ter em mente é que o modelo de Zachariasen foi desenvolvido especificamente para *óxidos vítreos* e não é aplicável a outros tipos de vidros, por exemplo calcogenetos ou vidros formados a partir de moléculas (como soluções aquosas).

Tabela 2.3.1: Classificação dos óxidos segundo Zachariasen.

Formadores Vítreos	Modificadores	Intermediários
SiO_2	Li_2O	Al_2O_3
GeO_2	Na_2O	PbO
B_2O_3	K_2O	ZnO
P_2O_5	CaO	CdO
As_2O_3	BaO	TiO_2
As_2O_5		
V_2O_5		

Fig. 2.3.3: Representação bidimensional esquemática de uma estrutura desordenada (modelo de Zachariasen-Warren).

É fato que existem numerosas exceções ao modelo de Zachariasen; por exemplo, vidros óxidos baseados em coordenação octaédrica (vidros de titanatos ou de telurídeos) são possíveis. Todavia, as hipóteses de Zachariasen prevaleceram por um longo tempo e atingiram um certo efeito restritivo em pesquisa por codificar as condições estruturais de vitrificação de uma maneira aparentemente definitiva.

2.3.2 Correlações entre a Habilidade de Vitrificar e o *Tipo/Força* de Ligação

Um bom número de regras semi-empíricas têm sido propostas para correlacionar a habilidade de vitrificação e a natureza (ou *tipo*) das ligações interatômicas. Podemos citar os exemplos das *Teorias das Ligações Variadas* de Smekal e os *Critérios de Eletronegatividade* de Stanworth, melhor discutidos em [2.3.1 e 2.3.2].

Quanto aos processos de rearranjos atômicos no curso da cristalização envolverem as rupturas das ligações, Sun e Rawson tentaram estabelecer uma correlação entre a *força* nestas ligações e a habilidade do óxido de vitrificar. Rawson aperfeiçoou o critério de Sun ao notar que relacionando a facilidade de vitrificar com a quebra de ligações à temperatura de fusão deve-se incluir não somente considerações com respeito à força da ligação, mas também a energia térmica disponível para a quebra da ligação. A temperatura de fusão (ou temperatura do líquido) indica a quantidade de energia disponível. Boas referências sobre estes critérios e regras semiempíricas podem ser encontrados em [2.3.2 e 2.3.3].

2.3.3 *Teorias Cinéticas*

Foi visto nas seções precedentes que um líquido superesfriado pode formar um vidro se a cristalização for evitada. A busca para as condições de vitrificação tornam-se então aquelas de não-cristalização, e teorias cinéticas de transformação de fases podem ser aplicadas. A cristalização requer primeiro a formação de um número razoável de núcleos cristalinos e então a ocorrência de uma taxa de crescimento dos cristais.

A cristalização de uma fase homogênea, seja líquida ou vítrea, não é uma transformação produzida pelo volume da amostra como um todo: ela começa e se estende progressivamente a partir de *centros discretos* distribuídos por todo o material.

Os seguintes estágios podem ser distinguidos:

(a) *Nucleação*

Neste estágio as aglomerações que servem como ponto de partida para o desenvolvimento de regiões ordenadas são formadas. Estas aglomerações ou *sementes*, que se formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais produzidas por agitação térmica, possuem diferentes ordens de grandeza de flutuações. Tal semente deve atingir um certo tamanho crítico de forma a servir como ponto de partida para o desenvolvimento de uma (nova) fase cristalina - ou seja, constituir um *núcleo*.

A nucleação que ocorre em uma maneira totalmente aleatória através do material como um todo é dita *homogênea*. A condição necessária para isto ocorrer é que todos os elementos de volume da fase inicial devem ser estrutural, química e energeticamente idênticos.

Isto só é possível se todo o volume da fase for quimicamente homogêneo e sem imperfeições estruturais. Na prática isto é difícil de alcançar: a própria superfície constitui uma imperfeição inevitável, e partículas estranhas (como impurezas, etc) também podem estar presentes. Neste caso, a energia necessária para a formação de um núcleo é diminuída nestes sítios, e a nucleação ocorrerá preferencialmente na interface. Este processo é chamado de *nucleação heterogênea*.

Na prática a nucleação heterogênea é difícil de evitar e é questionável se uma nucleação totalmente homogênea é possível. De qualquer modo, não deixa de ser um caso ideal que deve ser considerado primeiramente.

(b) Crescimento de Cristais

Uma semente que forma um núcleo resulta de um crescimento por adições sucessivas de átomos a partir da fase líquida. Isto leva à formação de uma partícula cristalina que cresce a uma certa taxa na dependência da fase que a circunvizinha. Dois bons exemplos de aplicação de nucleação e crescimento podem ser vistos em [2.3.4, 2.3.5 e 2.3.6].

Referências do Capítulo 2:

- [2.1.1] *Arun Varshneya* — **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).
- [2.1.2] *Jerry Zarzycki* — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [2.1.3] *Edgar Dutra Zanotto* – **Separação de Fases Amorfas e Nucleação de Cristais em Vidros do Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$** – Dissertação de Mestrado – IFQSC/USP (1978).
- [2.1.4] *Michel André Aegerter* – **Vidros a partir de Géis** – Tese Livre Docência – IFQSC/USP (1987).
- [2.1.5] *Dayse Iara dos Santos* – **Sóis, Géis e Vidros de Sílica Obtidos pelo Processo Sol-Gel** – Tese de Doutorado – IFQSC/USP (1987).
- [2.1.6] *Eliane de Fátima Chinaglia* – **Caracterização Estrutural e Magnética de Filmes Finos de CoCr com Anisotropia Magnética Perpendicular** – Dissertação de Mestrado – IFUSP (1997).
- [2.1.7] *G. VenKataraman, D. Sahoo & V. Balakrishnan* — **Beyond the Crystalline State** (Springer-Verlag: 1989).
- [2.1.8] *Stephen Elliott* — **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech: 1990).
- [2.1.9] *Amal Paul* — **Chemistry of Glasses** (Chapman & Hall: 1982).
- [2.1.10] *David Turnbull* – **Under What Conditions can a Glass be Formed?** – *Contemporary Physics* Vol 10 No. 5 (1969) 473-488.

- [2.2.1] *Jerry Zarzycki* — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [2.2.2] *Stephen Elliot* — **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech: 1990).
- [2.2.3] *Arun Varshneya* — **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).
- [2.2.4] *Norberto Aranha* – **Vidros Niobofosfatos: Preparação, Caracterização e Propriedades** – Tese de Doutorado – IQ/UNICAMP (1994).
- [2.2.5] *Ervino Carlos Ziemath* – **Caracterização de Vidros e Vitrocerâmicas com Composição $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$** – Tese de Doutorado – IFQSC (1990).
- [2.2.6] *Juraci Aparecido Sampaio* – **Investigação de Vidros Aluminato de Cálcio Dopados com Íons Terras Raras** – Dissertação de Mestrado – IF/UNICAMP (1997).

- [2.3.1] *Jerry Zarzycki* — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [2.3.2] *Stephen Elliott* — **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech: 1990).
- [2.3.3] *Arun Varshneya* — **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).
- [2.3.4] *Edgar Dutra Zanotto* – **Separação de Fases Amorfas e Nucleação de Cristais em Vidros do Sistema $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$** – Dissertação de Mestrado – IFQSC/USP (1978).
- [2.3.5] *Plínio Gustavo Schetttert* – **Montagem de uma Autoclave e obtenção de Zircônia Policristal e Quartzo Monocristal** – Dissertação de Mestrado – IFUSP (1998).
- [2.3.6] *Ervino Carlos Ziemath* – **Caracterização de Vidros e Vitro-Cerâmicas com Composições $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 1\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$** – Tese de Doutorado – IFQSC (1990).

3. Estrutura & Propriedades Óticas

3.1 Estrutura dos Vidros

A matéria condensada exibe uma rica variedade de fases. Em um dos extremos encontramos o *Estado Cristalino*, que até recentemente recebeu maior atenção. No outro extremo encontra-se o *Estado Vítreo*. O conhecimento da estrutura atômica em uma substância sólida é um pré-requisito essencial para uma compreensão detalhada de outras propriedades físicas ou químicas. E isto é válido tanto para materiais amorfos quanto cristalinos.

Um cristal representa um arranjo regular de átomos que pode ser gerado por translações periódicas de uma unidade de construção, a célula unitária. Infelizmente tal procedimento, elaborado por Felix Bloch* [3.1.1], é impossível de ser realizado em um sólido amorfo, não-periódico, pois sua célula unitária pode ser considerada como sendo de extensão infinita.

A definição operacional de um sólido amorfo, contudo, quer significar apenas que a estrutura é *não-periódica* (ou seja, não-cristalina), caso diferente de uma estrutura dita *aleatória*. No caso do vidro mais comum, a sílica vítrea é composta basicamente de tetraedros de SiO_4 conectados de uma forma *não-aleatória*, demonstrando ainda uma *ordem local*, como visto na Seção 2.3.

Fig. 3.1.1: Exemplo de uma estrutura quasiperiódica: *Penrose Tilings*.

Contudo existem estruturas localmente ordenadas que não podem ser consideradas como cristais, nem como vidros. Recentemente, em 1984 um novo sistema obtido através do resfriamento rápido de ligas Al-Mn, na falta de outra denominação, recebeu o nome de *quasicristal*. Essencialmente é um sistema quase-periódico, cuja ilustração está apresentada na Fig. 3.1.1, conhecidas como *Penrose Tilings*. Uma melhor definição deste novo estado pode ser encontrada em [3.1.2].

* Felix Bloch (1905-1983) Prêmio Nobel de Física em 1952, foi o primeiro estudante de doutorado de Werner Heisenberg, e vislumbrou em sua tese a periodicidade das estruturas cristalinas através do potencial que leva o seu nome.

3.1.1 Difração de Raios X

Os raios X foram assim chamados por Wilhelm Roentgen o ano de sua descoberta (1896) devido à sua então desconhecida natureza. São produzidos quando elétrons muito rápidos colidem com a matéria. Os fenômenos resultantes da desaceleração destes elétrons são complexos, contudo basicamente os raios X resultam de dois tipos gerais de interação dos elétrons com os átomos do material do alvo.

- (i) Um elétron com alta velocidade pode remover outro elétron das camadas mais internas de um átomo, ionizando-o. Quando esta camada fica ionizada, um elétron de uma camada mais externa pode se deslocar para esta posição vazia, liberando uma energia bem definida na forma de raios X característica (radiação K_α , K_β , etc.) do átomo envolvido nesta transição eletrônica.
- (ii) Um elétron também pode ser desacelerado, ao invés de colidir com outro elétron de uma camada mais interna do átomo alvo, simplesmente perdendo energia ao passar pelo forte campo elétrico gerado pelo núcleo do mesmo átomo. Este decréscimo em energia ΔE do elétron torna-se um fóton de raios X de frequência ν , dada pela *Equação de Einstein* $\Delta E = h\nu$, onde h é a *Constante de Planck*. A radiação X produzida desta maneira é independente da natureza dos átomos que estão sendo bombardeados, e surge como uma banda contínua de comprimentos de onda, cujo valor limite é função da energia máxima de bombardeamento dos elétrons.

O fenômeno da difração de raios X envolve a interação entre a radiação eletromagnética X e a matéria. Em resumo envolve a análise da diferença no caminho percorrido por raios difratados por diferentes planos adjacentes de uma estrutura cristalina. Para a ocorrência da difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos interatômicos do material analisado, ou seja, da ordem de angstroms. A incidência de raios X sobre um átomo provoca o espalhamento de radiação em todas as direções; contudo a interferência construtiva da radiação espalhada proveniente de vários átomos caracteriza a difração.

Fig. 3.1.2: Ilustração da *Lei de Espalhamento de Bragg*.

Ou seja, considerando uma estrutura cristalina, seus átomos estão arranjados de forma organizada e periódica, e a radiação por eles espalhada fornece um padrão de interferência construtiva ou destrutiva quando analisada em uma determinada direção. A condição para se obter uma interferência construtiva é dada pela *Lei de Bragg*, ilustrada na Fig. 3.1.2 acima:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

onde n é a ordem de reflexão, θ o ângulo formado pelo raio incidente e a superfície responsável pela reflexão, e d é a distância entre planos adjacentes.

O objetivo fundamental da análise da difração de raios X é a localização exata de todos os átomos, facilitada quando a estrutura é cristalina, de forma a melhor compreender sua simetria, sua geometria molecular e outras propriedades cristaloquímicas. Para isto é importante conhecer todas as possíveis formas de arranjos dos pontos (os átomos) num espaço tal que este arranjo seja consistente com esta simetria. A *Teoria de Grupos Pontuais* [3.1.3] trata destes possíveis arranjos equidistantes em torno de um determinado ponto único no espaço. Ao todo são 32 *Grupos Pontuais*. Por conseguinte a *Teoria de Grupos Espaciais* é fundamental para a compreensão das estruturas ditas cristalinas e para o fenômeno da difração de raios X, pois desenvolve as coordenadas de posição para um número muito maior de arranjos pontuais (átomos) no espaço. Ao todo são 230 grupos espaciais, que se encontram classificados na *International Tables for Crystallography* ou em [3.1.4]. Outros detalhes da teoria de difração de raios X podem ser vistos em [3.1.5] genericamente, ou especificamente no caso de vidros [3.1.6, 3.1.7 e 3.1.8], fontes principais desta subseção.

Contudo o cristal *real* difere da estrutura ideal definida anteriormente. Acima do zero absoluto, os átomos estão sujeitos a vibrações térmicas e, além disso, o sistema apresenta defeitos pontuais e extensos na estrutura. Por exemplo, existem defeitos na ocupação de certos sítios atômicos (as vacâncias), substituições locais (defeitos substitucionais) e adições de átomos extras (defeitos intersticiais).

No outro extremo, o caso da desordem completa é encontrado em qualquer gás, onde as moléculas estão suficientemente separadas uma da outra para terem uma probabilidade idêntica de ocupar todo o espaço ao redor.

A descrição se torna mais complexa quando os elementos de uma estrutura desordenada estão mais e mais próximos um do outro de forma a influenciar sobremaneira a vizinhança. Este é exatamente o caso para *líquidos* e para os *vidros* que provêm deles. Neste caso é possível descrever a estrutura a partir de dois pontos de vista:

- (i) A porção da estrutura desordenada é considerada como uma molécula gigante e a posição e natureza de todos seus elementos estão definidas.
- (ii) A estrutura é caracterizada por uma descrição *estatística* por meio da distribuição de certas substâncias.

A primeira aproximação consiste da elaboração de um *modelo detalhado* provendo-o de coordenadas $M_i(x_i, y_i, z_i)$ para a estrutura. No caso de um líquido onde as coordenadas dependem do tempo, tal modelo corresponde a uma configuração instantânea. A validade do modelo é testada a partir do cálculo de várias propriedades e comparando os resultados obtidos com os valores experimentais. Atualmente este esforço é grandemente facilitado pelo uso de computadores que permitem cálculos de populações de várias centenas de átomos.

A segunda aproximação consiste da busca para uma representação *global* da estrutura utilizando métodos estatísticos para se deduzir vários resultados acessíveis a experimentos. É também possível utilizar esta segunda aproximação para caracterizar e comparar vários modelos.

Uma possível descrição da estrutura consiste da probabilidade de se encontrar um par de átomos $M_i M_j$ definidos pelo vetor $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ onde $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{r}_j$ são os vetores de posição dos átomos $M_i M_j$.

Em uma estrutura isotrópica como é o caso de um líquido ou de um vidro, se todas as orientações de $\mathbf{r}_{ij}$ são assumidas equivalentes, uma descrição baseada na distância $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ e uma função de distribuição escalar é suficiente. Este é o princípio da análise radial.

(a) *Estruturas Contendo Somente um Tipo de Átomo (Homoatômica)*

A função $\rho(r)$ é definida pela expressão:

$$4\pi r^2 \rho(r) dr$$

que representa o número médio de centros atômicos situados em uma camada esférica de raio r e espessura dr centrado em qualquer átomo da estrutura (conforme ilustrado na Fig. 3.1.3).

Fig. 3.1.3: Descrição de uma estrutura desordenada.

A função $\rho(r)$ é obtida sucessivamente tomando cada centro atômico da estrutura como origem e calculando o resultante valor médio. O termo *densidade radial* é aplicado a $\rho(r)$, que representa o número médio de átomos por volume unitário situados a alguma distância de qualquer átomo da estrutura considerado como origem. A forma da função é dada na Fig. 3.1.4 (a): $\rho(r) \rightarrow 0$ para valores de $r < D$, onde D é a distância mínima de aproximação (ou distância de contato).

Para $r \approx D$ a função apresenta um máximo correspondendo à presença dos vizinhos mais próximos. Os sucessivos máximos correspondem às mais frequentes distâncias médias da estrutura, os mínimos às distâncias menos frequentemente encontradas. O arranjo regular dos

vizinhos mais próximos a um átomo na origem indica a existência de uma *ordem de curto alcance* na estrutura.

Fig. 3.1.4: Descrição radial: (a) densidade radial; (b) função correlação de pares; (c) função distribuição radial.

Para $r \rightarrow \infty$, $\rho(r)$ tende ao valor $\rho_0 = N/V$, que é a densidade média de N centros distribuídos no volume V .

A função:

$$\rho(r)/\rho_0 = g(r)$$

$g(r)$ é chamada de *Função Distribuição de Pares* e representa a probabilidade da presença de um par de átomos à distância r .

A quantidade $G(r) = g(r) - 1$ é chamada de *Função Correlação de Pares* (Fig. 3.1.4 (b)). Quando $r \rightarrow \infty$, $g(r) \rightarrow 1$ e $G(r) \rightarrow 0$, o que demonstra que para grandes distâncias o efeito estrutural desaparece e todas as posições para os átomos são igualmente prováveis.

A função $4\pi r^2 \rho(r) dr$ é chamada de *Função Distribuição Radial* (FDR - Fig. 3.1.4 (c)). Ela mostra máximos e mínimos oscilando ao redor da parábola $4\pi r^2 \rho_0$ correspondendo à distribuição média de centros na estrutura e tende assintoticamente a ela quando $r \rightarrow \infty$. A área sob a curva representando o FDR permite o cálculo do número médio de centros situados entre duas dadas distâncias $r_1 r_2$.

Na figura em questão os átomos são grupados em uma série de superfícies esféricas chamadas *esferas de coordenação* centradas no átomo escolhido como origem e seguindo uma progressão numérica regular resultante da geometria da estrutura cristalina. Os números N de vizinhos situados nestas distâncias bem definidas são chamados *números de coordenação*, e são indicados pelas linhas nos diagramas FDR. O número de vizinhos mais próximos (na primeira esfera de coordenação) é o principal número de coordenação da estrutura considerada.

Em suma, no caso da FDR de um vidro a distribuição discreta fornece possibilidade de obter uma distribuição contínua onde não é possível distinguir esferas de coordenação sucessivas com precisão. Não é possível definir com exatidão o número de coordenação. Ao menos é possível falar de *camadas de coordenação médias* que podem ser associadas a *números de coordenação médios*. A área sob uma FDR pode ser subdividida em porções correspondentes a diferentes máximos, que é o mesmo que atribuir números médios de coordenação a camadas de coordenação. Esta aproximação é algo arbitrária, porque as áreas apresentam recobrimentos sucessivos. Se a aproximação tem um significado para os vizinhos mais próximos, perde-se este significado para camadas de coordenação para coordenações de ordem maiores. Isto é consequência do desaparecimento da ordem de longo alcance quando a estrutura harmoniza-se estatisticamente em um contínuo.

(b) Estruturas Contendo Vários Tipos de Átomos (Heteroatômica)

Quando a estrutura desordenada consiste de vários tipos diferentes de átomos, como é geralmente o caso, torna-se necessário introduzir FDR's para diferentes pares atômicos, isto é, definir funções de pares parciais.

No caso de uma estrutura contendo duas espécies, A e B, pode haver três funções independentes g_{A-A} , g_{A-B} e g_{B-B} para os pares A-A, A-B e B-B respectivamente. Para três espécies, A, B e C, deverão haver seis funções de pares:

$$g_{A-A}, g_{B-B}, g_{C-C}, g_{A-B}, g_{A-C} \text{ e } g_{B-C}$$

Verifica-se que tal número aumenta rapidamente. No caso geral de n espécies, é necessário haver $n(n+1)/2$ funções de pares para definir a estrutura. Isto impõe um limite prático para a determinação de estruturas poliatômicas desordenadas porque os métodos de espalhamento somente permitem a determinação de uma soma ponderada das diferentes funções de pares parciais.

Isto, juntamente com o fato de que a informação é *unidimensional* constitui uma séria limitação para este método de descrição. A estrutura desordenada é insuficientemente definida, e para uma completa determinação seria necessário conhecer funções de correlação de ordens maiores (como tripletos, por exemplo), localizando precisamente a posição simultânea de três ou mais átomos. Infelizmente estas funções não são acessíveis correntemente pelos métodos experimentais.

As funções de correlação precedentes têm sido definidas a partir de um modelo estático, onde a estrutura foi considerada como rígida. Na realidade os átomos oscilam ao redor

de posições médias de equilíbrio enquanto em um líquido a configuração muda temporalmente com os átomos submetendo-se a deslocamentos. As funções consideradas correspondem a uma média com respeito ao tempo do período de observação.

3.2 Análises de Composição

Objetivando determinar quantitativamente a composição das amostras vítreas produzidas, foram efetuados experimentos de *Espectroscopia de Chama* e de *Retroespalhamento de Rutherford*. Uma breve teoria é descrita a seguir. Melhores referências a estes trabalhos podem ser encontradas em [3.2.1 e 3.2.2].

3.2.1 Espectroscopia de Chama

Quando uma solução de sal metálico (ou outro composto) é aspirada por uma chama (por exemplo, de acetileno, queimando no ar) forma-se um vapor que contém os átomos do composto. Alguns destes átomos, no estado gasoso, podem ser promovidos a um nível de energia suficientemente elevado, ocorrendo uma emissão de radiação característica do material. Um bom exemplo é a radiação amarela característica que colore as chamas dos compostos de sódio. Esta é a base da *Espectroscopia de Emissão de Chama*.

O procedimento pelo qual os átomos metálicos são formados numa chama pode ser resumido a seguir, onde os eventos ocorrem em rápida sucessão quando uma solução, com o composto a ser analisado, é aspirada por uma chama:

- (i) Evaporação do solvente, deixando um resíduo sólido.
- (ii) Vaporização do sólido com a dissociação nos seus elementos constituintes, que inicialmente estarão no estado fundamental.
- (iii) Excitação de alguns átomos a um nível de energia mais elevado, devido à energia térmica da chama, atingindo um estado no qual podem irradiar energia.

O processo de emissão que aparece é constituído, portanto, pelas raias emitidas pelos átomos ou pelos íons excitados. Estes processos estão representados esquematicamente na Fig. 3.2.1 a seguir:

Fig. 3.2.1: Processos fundamentais na análise da Espectroscopia de Chama.

Considerando o diagrama simplificado de níveis de energia da Fig. 3.2.2, E_0 é o estado fundamental no qual os elétrons de um certo átomo estão nos níveis de energia mais baixos e E_1 , E_2 e E_3 representam os níveis de energia mais elevados ou excitados.

As transições entre dois níveis quânticos de energia, como, por exemplo, de E_0 para E_1 correspondem à absorção da energia radiante, e a quantidade de energia absorvida (ΔE) é determinada pela *Equação de Einstein*:

$$\Delta E = E_0 - E_1 = h\nu = hc/\lambda$$

onde c é a velocidade da luz, h é a constante de Planck, ν é a frequência e λ o comprimento de onda da radiação absorvida. Como demonstrado na mesma figura, a transição entre E_1 para E_0 corresponde à *emissão* de radiação de frequência ν .

Fig. 3.2.2: Diagrama distribuição de níveis de energia.

Uma vez que um átomo de um dado elemento origina um espectro de raia característico conclui-se que existem diferentes estados excitados associados aos diferentes elementos. O espectro de emissão correspondente envolve não apenas às transições dos estados excitados para o estado fundamental, como, por exemplo, de E_3 para E_0 ou E_2 para E_0 indicadas na Fig. 3.2.2 acima por linhas cheias, como também de E_3 para E_2 ou E_3 para E_1 (indicadas pelas linhas tracejadas). Teoricamente é possível a absorção de radiação por estados excitados, como, por exemplo, de E_1 para E_2 ou E_2 para E_3 . Na prática a proporção entre o número de átomos no estado fundamental é muito pequena e por isso um espectro de absorção de um dado elemento é em geral associado exclusivamente às transições entre os estado fundamental e estados de energia mais elevados. Assim os espectros de absorção são mais simples dos que os de emissão.

Em chamamos que não sejam suficientemente quentes para dissociar os elementos, apenas uma pequena fração se torna ativada, o restante permanecendo no estado fundamental. Os átomos que forem ativados voltam ao estado fundamental, emitindo um fóton de radiação identificador.

A relação entre as populações no estado fundamental e num estado excitado é dada pela Equação de Boltzmann:

$$\frac{N_1}{N_0} = \frac{g_1}{g_0} \exp(-\Delta E / k_B T)$$

onde N_1 é o número de átomos no estado excitado, N_0 o número de átomos no estado fundamental, g_1/g_0 a razão entre os pesos estatísticos dos respectivos estados, ΔE a energia de excitação, k_B a *Constante de Boltzmann* e T a temperatura em K. Esta é uma relação quantitativa de um fato bem conhecido de que quanto maior a temperatura, maior será a fração de átomos que se torna ativada.

Desta equação pode-se observar que a razão N_1/N_0 depende da energia de excitação ΔE e de T . Um aumento na temperatura e uma diminuição de ΔE (ou seja, uma transição correspondente a comprimentos de onda mais elevados) provocam um aumento na razão N_1/N_0 . Os cálculos mostram que apenas uma pequena fração dos átomos encontra-se no estado excitado, mesmo nas condições mais favoráveis (ou seja, com T elevado e ΔE mínimo).

Um esquema da aparelhagem essencial da Espectroscopia de Emissão de Chama encontra-se na Fig. 3.2.3. Basicamente é um sistema nebulizador-combustor onde os átomos no estado gasoso são misturados a um gás oxidante próximo de uma chama de combustão.

Fig. 3.2.3: Componentes básicos de um sistema de Espectroscopia de Chama.

No esquema da Fig. 3.2.3 a intensidade da radiação de uma chama é medida por um detector fotoelétrico (os mais simples sendo células fotoelétricas de barreira). Um filtro, interposto entre a chama e o detector, transmite apenas uma raia intensa do elemento. Se a energia que atinge a célula é intensa, não há necessidade de amplificar o sinal nem de fonte de potência externa, e um galvanômetro será suficiente. Em geral usam-se duas fotocélulas, uma para o padrão e outra para a amostra desconhecida. Um circuito eletrônico pode ser projetado para efetuar a leitura da razão entre as intensidades das duas raias. A Espectroscopia de Chama é uma técnica bastante precisa para se determinar lítio, sódio e potássio, além de cálcio, pois todos possuem um espectro de chama facilmente excitável, de intensidade suficiente.

Um esquema mais detalhado de um espectrofotômetro de chama encontra-se na Fig. 3.2.4. O ar, a uma certa pressão, entra no atomizador e a sucção arrasta a solução da amostra para o atomizador, onde há a mistura com o ar, que entra no combustor. No combustor existe uma pequena câmara onde o ar encontra o gás combustível injetado sob pressão, e ocorre a queima. A radiação da chama atravessa uma lente e um filtro ótico, selecionando a radiação a ser investigada. Ao cabo, esta radiação atinge a fotocélula.

Fig. 3.2.4: Detalhe de um espectrofotômetro de chama.

3.2.2 Retroespalhamento de Rutherford (*RBS*)

No experimento de *Rutherford Backscattering Spectroscopy* (*RBS*) partículas monoenergéticas de um feixe de íons colidem com átomos de uma amostra, são retroespalhadas e detectadas por um sistema que lhes mede a energia. Na colisão a energia é transferida da partícula incidente para o átomo estacionário. A taxa de redução da energia da partícula espalhada depende da razão das massas da partícula incidente e do átomo alvo e permite identificá-lo.

Utilizando esta técnica para análise é possível obter informações sobre a composição, sobretudo de materiais implantados ionicamente através de campos elétricos intensos, de um modo rápido, não-destrutivo e bastante preciso na identificação de elementos pesados. Será apresentado um breve resumo dos conceitos físicos envolvidos em *RBS*. Maiores detalhes podem ser encontrados em [3.2.3-6]. O grande sucesso das análises por *RBS* com feixes de H^+ e He^+ com energia da ordem de 2MeV deve-se, entre outros, à possibilidade de modelar teoricamente os espectros experimentais com excelente precisão a partir de *Primeiros Princípios* (*ab initio*) apenas supondo um espalhamento clássico num campo de forças central.

No Retroespalhamento de Rutherford as interações entre as partículas do feixe e os átomos do material podem ser descritas como colisões elásticas. Para isto existem algumas restrições:

- (i) A energia das partículas do feixe antes da colisão ($\approx$ MeV) deve ser muito maior que a energia de ligação dos átomos do alvo ($\approx$ eV).
- (ii) A massa das partículas do feixe deve ser menor que a massa dos átomos do alvo.
- (iii) Não devem ocorrer reações ou ressonâncias nucleares.

A análise de um espectro de *RBS* necessita de três conceitos básicos:

I. *Fator Cinemático* (K) - relaciona a energia do feixe incidente (E_0) com a energia do feixe retroespalhado (E_1):

$$E_1 = K \cdot E_0$$

onde

$$K_{m_2} = \left[\frac{\cos \theta + \sqrt{(m_1/m_2) - \sin^2 \theta}}{1 + (m_1/m_2)} \right]^2, \text{ para } m_2 > m_1$$

O subscrito m_2 especifica que K é o fator cinemático referente à colisão de uma partícula do feixe (de massa m_1) com um átomo do alvo de massa m_2 . Assim K_{m_2} é dado no referencial do laboratório e θ é o ângulo de espalhamento.

Conhecendo os valores de m_1 e E_0 , pode-se medir o valor de E_1 , para um determinado ângulo de espalhamento, restando a única variável a ser determinada a massa m_2 do átomo-alvo. O fator cinemático é, portanto, responsável pela identificação das diferentes massas contidas no alvo.

II. *Secção de Choque de Espalhamento* (σ_{choque}) - é a probabilidade de uma partícula do feixe colidir com um átomo do alvo e ser retroespalhada a um ângulo θ em relação à direção de incidência do feixe e atingir o detector:

$$\sigma_{\text{choque}} = \frac{1}{\Omega} \int \left(\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\text{choque}} \right) d\Omega$$

$$\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\text{choque}} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_0} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{[1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} + \cos \theta}{\sqrt{1 - (m_1/m_2)^2 \sin^2 \theta}}$$

onde $\frac{d}{d\Omega} \sigma_{\text{choque}}$ é a secção de choque diferencial de Rutherford, dada no sistema de referência do laboratório, Ω é o ângulo sólido (em msr), Z_1 e Z_2 são os números atômicos dos elementos de massa m_1 e m_2 respectivamente, e e é a carga do elétron.

Assim, identificado o átomo-alvo, sua densidade em átomos/cm² pode ser determinada a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo, medindo-se o número total de partículas detectadas A_p , para um certo número Q de partículas incidentes:

$$A_p = \sigma_{\text{choque}} \cdot \Omega \cdot Q \cdot N \cdot d$$

onde N é a densidade de átomos e d a espessura. Desta forma conhecendo σ_{choque} e Ω e o número de partículas incidentes no alvo e no detector pode-se determinar a densidade superficial de átomos $N \cdot d$. Logo a seção de choque de espalhamento está relacionada com a determinação da composição atômica superficial do alvo.

III. *Poder de Freamento* (Stopping Power) (ϵ) – é a variação da energia do feixe em função da espessura percorrida por ele dentro do alvo:

$$\epsilon = \frac{1}{N} \cdot \frac{dE}{dx}$$

onde dE/dx é a energia perdida pelo feixe, após percorrer uma certa distância dx dentro do alvo, devido às múltiplas colisões de pequenos ângulos com os núcleos atômicos e devido às interações com a nuvem eletrônica. Seu valor depende da partícula e da energia do feixe, da composição e da densidade do alvo.

Logo, nas colisões de partículas do feixe com o alvo, ocorrendo numa profundidade dx em relação à superfície, a energia das partículas antes da colisão é uma função de x dada por:

$$E(x) = E_0 - \int_0^{x/\cos\alpha} \frac{dE}{dx'} dx'$$

para um feixe que atinge o alvo em um determinado ângulo α em relação à direção normal à sua superfície. Deste modo pode-se obter um perfil da composição ao longo de toda a espessura do filme, além da própria espessura.

Um espectro de *RBS* de um substrato espesso composto de um vidro cerâmico com vários elementos teve determinada a sua estequiometria em [3.2.6] e se encontra na Fig. 3.2.5.

Fig. 3.2.5: Espectro esquemático *RBS* de ^4He com 1,9MeV de um vidro cerâmico, com a estequiometria indicada determinada pelas alturas das intensidades.

Em resumo, a posição inicial do pico de retroespalhamento de cada elemento (energia mais alta) é definida pelo *fator cinemático*. A intensidade relativa dos picos é definida

pela *seção de choque de espalhamento* e fornece a composição, enquanto o perfil da amostra é definido pelo *poder de freamento*.

3.3 Espectroscopia Ótica

Como uma ferramenta de análise de propriedades óticas a *Absorção Ótica* em um material homogêneo pode ser compreendida em termos bastante simples. A atenuação da luz atravessando um material de espessura x (em cm) é dada pela expressão:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x)$$

onde I é a intensidade da luz transmitida, I_0 a intensidade incidente e α o coeficiente de absorção linear (em 1/cm). Este coeficiente é tipicamente dependente do comprimento de onda e da temperatura, e unicamente define o alcance da absorção ótica. Os aparelhos utilizados para esta técnica, chamados espectrofotômetros, registram a absorção como uma porcentagem da transmissão ($I/I_0 \times 100$), também conhecida como *Lei de Beer*:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha x}$$

onde: T é a transmitância do material. Outra forma de se registrar a absorção é através da *Lei de Lambert-Beer*:

$$A = \log_{10}\left(\frac{1}{T}\right)$$

onde A é a *Absorbância (ABS)* ou *Densidade Ótica (DO)*.

Uma breve demonstração da Lei de Lambert-Beer baseia-se em experimentos de Absorção Ótica de *cromóforos*. Em pesquisas de química orgânica a necessidade de identificação de certas moléculas, devido à presença em sua estrutura, destes centros de cor com transições eletrônicas conhecidas e facilmente excitáveis fornece informações sobre a estrutura destes materiais.

Considerando que a absorbância de soluções pode ser expressa por:

$$A = abc$$

com a sendo a absortividade característica, c a concentração do soluto e b o comprimento óptico percorrido, temos que: $\frac{\alpha}{2,303} = \frac{A}{b} = ac$ (cm⁻¹), onde α é o conhecido coeficiente de absorção; ou expresso de outra forma através da transmitância:

$$\alpha = \frac{1}{x} \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Considerando concentrações pequenas de cromóforos e caminhos ópticos curtos, temos que dI é diretamente proporcional à intensidade incidente e ao número de moléculas do soluto. Definindo $a' = \frac{a}{\log_{10} e}$ obtém-se (ver Fig. 3.3.1):

$$dI = -I_0 a' c dx$$

$$dI' = -I' a' c dx = -(I_0 + dI) a' c dx \neq dI$$

Fig. 3.3.1: Esquemática do processo de Absorção Ótica por um material.

E assim por diante, mas:

$$\frac{dI'}{I'} = -a' c dx$$

se mantém constante. Logo chega-se à:

$$\int_0^I \frac{dI'}{I'} = -\int_0^b a' c dx \text{ ou } \ln \frac{I}{I_0} = -a' cb \text{ ou ainda } I = I_0 e^{-a' cb}.$$

Fig. 3.3.2: Diagrama esquemático do funcionamento de um Espectrofotômetro de AO.

A Absorção Ótica em vidros é medida como função do comprimento de onda ou da energia dos fótons incidentes. Um diagrama esquemático bastante simples é demonstrado na

Fig. 3.3.2. Os comprimentos de onda na região do visível correspondem à região de maior sensibilização do olho humano, ou seja, aproximadamente entre $400\text{nm} < \lambda < 700\text{nm}$. O comprimento de onda também pode ser medido em unidades como microns (μm), milimicrons ($\text{m}\mu\text{m}$), angstroms ($\text{\AA}$), além de nanômetros (nm) e elétrons-volt (eV), onde $1\text{m}\mu\text{m} = 1\text{nm} = 10\text{\AA}$. A conversão entre energia E e comprimento de onda λ obedece à relação $E(\text{eV}) = 1239,8/\lambda(\text{nm})$. Desde que a energia (ou frequência) é inversamente relacionada ao comprimento de onda, uma unidade alternativa é o número de onda $\nu(\text{cm}^{-1}) = 1/\lambda(\text{cm})$.

Particularmente, como características gerais de vidros à base de óxidos, como os silicatos e boratos presentes nesta Dissertação, todos apresentam um mínimo de absorção na região do *visível* (VIS) e *infravermelho* (IR) próximo. Processos eletrônicos como transições da banda de valência à de condução são responsáveis pela forte absorção (*cut off*) em altas energias na região do ultravioleta (UV). Já no IR o *cut-off* em energias menores geralmente é produzido por intensas vibrações atômicas e moleculares. Para cada uma destas regiões seguem outras particularidades de vidros óxidos. Maiores detalhes podem ser encontrados em [3.3.1], referência básica desta seção.

(a) Espectroscopia de Absorção Óptica no Ultravioleta (UV)

A absorção na região do UV em vidros silicatos surge devido a três fontes principais:

- (i) Absorção intrínseca das excitações eletrônicas da rede Si-O.
- (ii) Absorção a partir da introdução de cátions formadores/modificadores/intermediários vítreos.
- (iii) Absorção resultante da presença de impurezas, particularmente de íons de metais de transição.

O vidro de sílica consiste de átomos de Si tetraedricamente coordenados a quatro átomos de O, com cada um deles comumente ligado a outro tetraedro de SiO_4 (ver Seção 2.3). A distância Si-O é de aproximadamente $1,6\text{\AA}$ e o ângulo de ligação entre O-Si-O pode variar de 120° a 180° , com maior probabilidade de estar em 144° , mesma característica encontrada nos cristais de quartzo do tipo α .

A introdução de elementos modificadores ou intermediários tais como elementos alcalinos e alcalino-terrosos no vidro de SiO_2 produz uma contínua quebra nas ligações da rede Si-O, como foi visto no Capítulo 3. Esta distribuição, contudo não é totalmente uniforme em determinadas condições, e evidências de não-homogeneidades podem surgir. A quebra destas ligações Si-O por estes elementos é refletida na região de absorção do UV.

A adição de formadores vítreos como o B_2O_3 também pode causar um desvio na borda do ultravioleta porque de forma semelhante o alcance das ligações e números de coordenação modificam, aumentando a transmissão nessa região.

Contudo, a transmissão na região do UV pode ser prejudicada devido à presença de impurezas como Fe, Cr, Cu e Ce, entre outros, pois podem produzir transferências de carga suficientemente intensas com apenas poucos ppm.

A Absorção no UV devido somente a vidros boratos depende fundamentalmente do alcance das ligações B-O. Resultados da literatura indicaram que o B geralmente é encontrado circundado por três O, com uma distância média de $1,38\text{\AA}$, formando um triângulo regular.

O efeito da adição de elementos modificadores / intermediários aos vidros boratos é diferente dos efeitos comuns aos vidros silicatos. Inicialmente a adição de álcalis em B_2O_3 provoca a conversão das unidades planas BO_3 de ligação covalente do tipo sp^2 em unidades

tetraédricas BO_4 mais estáveis, com ligações sp^3 . Esta conversão das coordenadas do B de 3 para 4 geralmente ocorre com a adição de 30mol% de álcalis, com adições maiores revertendo o processo de coordenação. Um caso particular interessante é o da anomalia do boro, discutido em [3.3.1]; contudo é um assunto que foge ao escopo deste trabalho.

(b) Espectroscopia de Absorção Óptica no Visível (VIS)

O alcance das ligações de vidros à base de óxidos são suficientemente largos de forma que os *band gaps* fundamentais situam-se no UV distante, com somente pequenas contribuições estendendo na região do visível. Desta forma a absorção nesta região reduz-se consideravelmente, podendo haver tão somente a contribuição da ação de impurezas na absorção.

(c) Espectroscopia de Absorção Óptica no Infravermelho (IR)

Grupos de moléculas de materiais vítreos tem um certo número de modos de vibração característicos determinados pelas massas dos átomos constituintes, das forças interatômicas e dos arranjos geométricos, ou seja, da estrutura. As vibrações modificam o momento de dipolo elétrico levando à absorção de ondas eletromagnéticas no intervalo de $10000\text{-}100\text{cm}^{-1}$: isto é, $1\text{-}100\mu\text{m}$ correspondendo ao domínio da *Espectroscopia IR*. O estudo do Espectro IR pode, então, na teoria, oferecer certas informações sobre a estrutura.

Mesmo no caso dos cristais a determinação direta da estrutura a partir do espectro vibracional não é possível. A estrutura deve ser anteriormente conhecida utilizando métodos de cristalografia de raios X antes de atribuir diferentes bandas espectrais relacionadas aos modos vibracionais. A análise espectral é baseada com o uso de *Teoria de Grupos* [3.3.2] aplicável a moléculas isoladas ou a estruturas cristalinas tridimensionais. No caso de estruturas desordenadas esta aproximação é bastante difícil e aumenta a complexidade de aproximações que são geralmente utilizadas.

Os grupos atômicos em um material interagem com seus vizinhos. Se se admite que o acoplamento é fraco e que os vizinhos mais próximos de um átomo (ou coleção de átomos) forma um grupo de simetria fixa, um *grupo local* pode ser definido se o grupo espacial do cristal o for, tão bem quanto o grupo pontual da molécula e o número de moléculas na célula unitária. A simetria do sítio pode ser menor do que a de uma molécula, o que pode levar a um relaxamento das regras de seleção - e bandas proibidas podem aparecer e outras certas bandas podem se dividir.

Tomando os exemplos dos espectros de IR de SiO_2 vítreo junto com diferentes variedades cristalinas alotrópicas, como quartzo ou cristobalita, é possível perceber que todos os espectros serão similares e conterão uma banda principal próxima de 9100nm (1098cm^{-1}). Desde que a estrutura de todas as variedades está baseado na coordenação-4 do silício, esta banda está associada com uma vibração fundamental do SiO_4 .

Vidros contendo traços de água absorvem fortemente a radiação IR na região espectral de $2700\text{--}4500\text{nm}$ ($3700\text{-}2250\text{cm}^{-1}$). Estas bandas são usadas correntemente para análise quantitativa do conteúdo de água em vidros. A água está geralmente presente na forma de grupos hidroxil, e em vidros silicatos as várias bandas são atribuídas a grupos OH unicamente unidos ao Si (2700nm) ou a hidrogênio ligado a um oxigênio terminal ($\approx 3500\text{nm}$) ou, como é o caso de vidros com grande conteúdo de metais alcalinos, a grupos móveis de SiO_4 ($\approx 4500\text{nm}$). Deve-se considerar também a influência de pontes de hidrogênio.

Infelizmente somente foram possíveis as medidas de Absorção Óptica na região do IR próximo, até 3300nm , não sendo possível verificar muitas das transições vibracionais esperadas.

Referências do Capítulo 3:

- [3.1.1] *Felix Bloch* — **Heisenberg and the Early Days of Quantum Mechanics** — Physics Today (23-27) December, 1976.
- [3.1.2] *G. VenKataraman, D. Sahoo & V. Balakrishnan* — **Beyond the Crystalline State** (Springer-Verlag: 1989).
- [3.1.3] *Adalberto Fazzio & Kazunori Watari* — **Introdução à Teoria de Grupos com Aplicações em Moléculas e Sólidos** (Editora da Universidade Federal de Santa Maria: 1998).
- [3.1.4] **International Union for Crystallography**: <http://www.iucr.ac.uk/>
- [3.1.5] *Manfredo H. Tabacniks & Márcia C. A. Fantini* — **Técnicas de Raios X e de Feixe Iônico Aplicados à Análise de Materiais** – Notas de Aula Curso de Pós-Graduação – IFUSP (1998).
- [3.1.6] *Jerry Zarzycki* — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [3.1.7] *Arun Varshneya* — **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).
- [3.1.8] *Stephen Elliott* — **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech: 1990).
-
- [3.2.1] *G Jeffery, J. Bassett, J. Mendham & R Denney* – **Vogel: Análise Química Quantitativa** (Guanabara Koogan: 1992, 5ª Edição).
- [3.2.2] *Galen W. Ewing* – **Métodos Instrumentais de Análise Química (2 Vols.)** (Edgard Blücher / EDUSP: 1972).
- [3.2.3] *Manfredo H. Tabacniks & Márcia C. A. Fantini* – **Técnicas de Raios X e de Feixe Iônico Aplicados à Análise de Materiais** – Notas de Aula Curso de Pós-Graduação – IFUSP (1998).
- [3.2.4] *Eliane de Fátima Chinaglia* – **Caracterização Estrutural e Magnética de Filmes Finos de CoCr com Anisotropia Magnética Perpendicular** – Dissertação de Mestrado – IFUSP (1997).
- [3.2.5] *Wei-Kan Chu, James W. Mayer, Marc-A. Nicolet* – **Backscattering Spectrometry** (Academic Press: 1978).
- [3.2.6] *Joseph Tesmer & Michael Nastasi* (Editors) – **Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis** (MRS: Materials Research Society: 1995).
-
- [3.3.1] *M. Tomozawa & R. Doremus* — **Treatise on Materials Science & Technology Vol 12 Glass I: Interaction with Electromagnetic Radiation – Chapter 1** (Academic Press: 1977).
- [3.3.2] *Frank Albert Cotton* – **Chemical Applications of Group Theory** (Wiley: 1990).

4. Condutividade Elétrica

4.1 O Fenômeno da Difusão

Um átomo num sólido está sempre em um estado de agitação ao redor de um ponto de equilíbrio. Ocasionalmente, ele pode ter energia suficiente para saltar por uma barreira de potencial para uma outra posição. Mesmo na ausência de um campo elétrico, magnético ou mesmo gravitacional, tais saltos ocorrem de tempo em tempo, fazendo-os deslocar. É neste sentido que se diz que ocorre uma *difusão* de átomos.

De forma a quantificar a difusão atômica, isto é, o *transporte de átomos* ou *moléculas*, serão primeiramente ilustrados os principais conceitos envolvidos. O tema da difusão tem grande importância na Física do Estado Sólido, e em particular na *Ciência dos Vidros*. Este tipo de migração está relacionado aos processos de *fusão*, *cristalização*, *relaxação*, *condutividade* e *troca iônica*. Para compreender a difusão é necessário o estudo de *Teorias Cinéticas*, pois estas analisam a interação entre átomos numa situação fora de equilíbrio.

Para facilitar, pode-se considerar inicialmente uma situação simples de falta de equilíbrio: a difusão de íons em um gás. A aproximação também vale para líquidos, e também aos vidros.

Se for aplicado um campo elétrico a um gás com uma pequena concentração de íons, sobre estes atuam forças diferentes das forças entre as moléculas neutras. Se não houvesse outras moléculas presentes, o íon teria uma aceleração constante até alcançar a parede do recipiente. Mas não pode fazer isto devido à presença de outras moléculas; sua velocidade aumenta até colidir com uma molécula e perder seu momento. Começa de novo a adquirir velocidade e de novo perde seu momento. O efeito é de um íon que abre caminho numa trajetória irregular, ainda que com movimento resultante na direção do campo elétrico, como visto na Fig. 4.1.1:

Fig. 4.1.1: Trajetória aleatória de um íon sob a presença de uma força $\mathbf{F}$.

Logo, o íon possui um *deslocamento médio*, com uma velocidade proporcional ao campo elétrico - quanto mais intenso o campo, mais rápido segue. Esta não é uma situação de equilíbrio térmico, pois enquanto o campo atua, e o íon se move, ele o faz de modo a atingir o equilíbrio.

(a) *Tempo Médio entre Colisões*

É difícil sugerir precisamente, o que acontece em situações fora do equilíbrio e assim somente é possível propor resultados aproximados. Numa condição de equilíbrio térmico, qualquer molécula experimenta uma sequência de colisões com outras moléculas - de uma maneira aleatória. Uma particular molécula sofrerá, depois de um longo período de tempo t , um certo número N de colisões. Se t é duplicado, haverá o dobro de colisões. Logo N é proporcional a t . Pode-se escrever então:

$$N = \frac{t}{\tau}$$

onde τ é o *tempo médio entre colisões*. Em resumo supondo haver 60 colisões em 1h, τ será 1 minuto. De forma semelhante a probabilidade de que uma molécula experimente uma colisão no (pequeno) intervalo de tempo dt seguinte é, intuitivamente, dt/τ .

Quando se diz que τ , o tempo médio entre colisões, é um minuto, não significa dizer que todas as colisões ocorrem a intervalos exatos de 1 minuto. Os tempos entre colisões sucessivas são completamente variáveis.

(b) *Livre Caminho Médio*

Outro modo de descrever as colisões moleculares é falar não do *tempo* entre colisões, e sim do *caminho* que a partícula percorre entre as colisões. Se o tempo médio entre colisões é τ e que as moléculas têm uma velocidade média v , é razoável esperar que a distância média seja:

$$l = \tau \cdot v$$

Para os cálculos que seguem não é necessário distinguir qual o tipo de velocidade v : se valor médio ou raiz do valor médio quadrático. É interessante notar que, assim como a probabilidade de haver uma colisão por uma molécula num intervalo de tempo dt é igual a dt/τ , a probabilidade de que a mesma molécula sofra uma colisão ao percorrer uma distância dx é dx/l .

(c) *Velocidade de Deslocamento*

Considerando a difusão de uma partícula num meio, ela diferencia-se deste meio por alguma razão, seja ela mais leve, eletricamente carregada ou quimicamente diferente. Considerando o que acontece com estas partículas é possível compreender alguns efeitos básicos referentes a vários diferentes fenômenos: *difusão*, *condutividade*, *sedimentação*, *separação centrífuga*... Contudo um tratamento como este foge à proposta desta Dissertação. No fim deste Capítulo encontram-se boas referências que tratam destes assuntos em maior detalhe [4.1.1-2].

Pode-se descrever o comportamento geral de tal partícula sofrendo a ação de uma força específica $\mathbf{F}$. Pode-se ainda descrever o comportamento geral desta; o que ocorre *em detalhe* é difícil de dizer, devido às colisões. Contudo é certo que haverá algum progresso na direção da força $\mathbf{F}$. E pode-se afirmar que há um *deslocamento* superposto ao movimento aleatório, definindo a velocidade desta partícula como uma *velocidade de deslocamento* devido à força $\mathbf{F}$.

Supondo que depois de cada colisão a partícula tem um começo totalmente novo, uma nova velocidade inicial, mas com a mesma aceleração devida a $\mathbf{F}$, ou seja, a partícula sai de cada colisão com uma velocidade aleatória, em qualquer direção com igual probabilidade - este tipo de contribuição para o movimento pode ser considerado nulo. O valor médio da velocidade de deslocamento então dependerá da *aceleração* $\mathbf{F}/m$ multiplicada pelo *tempo médio* desde a última colisão:

$$v_{\text{desl}} = \frac{F \cdot \tau}{m}$$

Note-se então que a velocidade é proporcional à força. Se esta for da forma $F = qE$, tem-se $v \propto E$. Denomina-se então esta constante de proporcionalidade de *mobilidade* μ :

$$v_{\text{desl}} = \mu E \Rightarrow \mu = \frac{q \cdot \tau}{m}$$

(d) *Condutividade Iônica & Difusão*

Aplicando os resultados anteriores em um caso especial como, por exemplo, uma corrente elétrica atravessando um gás ionizado. O problema é saber como flui a corrente elétrica em função da voltagem V aplicada entre as placas, esquematizado na Fig. 4.1.2:

Sendo $V = Ed$ e

$$v_{\text{desl}} = \frac{F \cdot \tau}{m} = \mu E = \mu \frac{V}{d}$$

Fig. 4.1.2: Diferença de potencial aplicada entre placas imersas em solução.

A corrente elétrica I é o número de portadores de carga que atravessam uma superfície de área A por unidade de tempo, como indicado na Fig. 4.1.3.

Se as partículas têm uma velocidade v_{desl} , todas aquelas que estiverem numa distância $v_{\text{desl}} \cdot t$ alcançarão a superfície A no tempo t . Se existem n partículas por unidade de volume, o número das que alcançam A no tempo t é $n \cdot A \cdot v_{\text{desl}} \cdot t$. Cada partícula tem uma carga q , de forma:

$$\text{carga coletada no tempo } t: \quad q \cdot n \cdot A \cdot v_{\text{desl}} \cdot t$$

Fig. 4.1.3: Partículas de carga q migrando para uma superfície de área A com velocidade v_{desl} .

A corrente I é então a carga coletada nesta superfície A dividida pelo tempo t :

$$I = q \cdot n \cdot A \cdot v_{\text{desl}}$$

Substituindo v_{desl} acima, chega-se a: $I = \mu q n \frac{A}{d} V$.

O resultado é uma expressão em que a corrente é proporcional à voltagem, que é justamente a *Lei de Ohm* ($V = RI$). Logo a resistência R é:

$$\frac{1}{R} = \mu q n \frac{A}{d}$$

mas como $R = \rho \frac{d}{A} \Rightarrow \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \frac{A}{d} = \sigma \frac{A}{d}$. Ou seja, obtém-se a forma molecular da *Lei de Ohm*:

$$\sigma = \mu q n$$

(e) Difusão Molecular

Supondo um problema um pouco diferente, pode-se chegar a um resultado bastante interessante ao propósito desta Dissertação, que é a *Equação de Difusão*. Imaginando um gás G_1 numa caixa em equilíbrio térmico e introduzindo uma pequena quantidade de um outro gás G_2 dentro desta caixa, este gás se espalha aos poucos devido às colisões que sofre entre suas partículas e entre o gás G_1 . Este processo é chamado de *difusão*.

É possível calcular o fluxo total de moléculas do gás G_2 devido aos movimentos moleculares. Para facilitar considere o fluxo na direção x . Considerando ainda um plano A perpendicular a x é então possível contar o número de partículas que o atravessam. Para calcular o fluxo total devemos considerar como fluxo positivo aquelas partículas que cruzam na direção positiva de x e subtraímos o número das que cruzam a mesma superfície na direção negativa de x . Como anteriormente, consideramos o número que atravessará uma superfície A em um tempo Δt dado pelo número de partículas que estão a uma distância $v \cdot \Delta t$ de A . Note que v é a velocidade molecular *real*, e não v_{desl} , como ilustrado na Fig. 4.1.4:

Fig. 4.1.4: Esquema de difusão de partículas numa membrana de área A .

Seja o número de partículas que atravessam a superfície da esquerda para direita $n_-v\Delta t$, onde n_- é o número de partículas por unidade de volume. O número de partículas que atravessam da direita para a esquerda é similar, $n_+v\Delta t$, onde n_+ é a densidade de partículas do volume à direita do plano. Definindo J como uma *corrente molecular*, ou a *densidade de corrente* que atravessa o plano A , denominada de J , é o fluxo total de partículas por unidade de área por unidade de tempo:

$$J = \frac{n_-v\Delta t - n_+v\Delta t}{2\Delta t} = (n_- - n_+) \frac{v}{2}$$

Pode-se também considerar que $v\Delta t$ seja igual ao livre caminho médio l afim de evitar colisões entre as partículas antes de atravessar o plano A . E ainda é necessário considerar que há uma distribuição espacial das n partículas por uma função contínua de x , y e z . Assim pode-se entender $n(x, y, z)$ como a densidade de partículas em um pequeno elemento de volume $\Delta x\Delta y\Delta z$ centrado em (x, y, z) . Em termos de n podemos expressar a diferença:

$$n_+ - n_- = \frac{dn}{dx} \Delta x = \frac{dn}{dx} 2l$$

Substituindo este resultado na equação anterior, tem-se:

$$J = -\frac{dn}{dx} \cdot 2l \cdot \frac{v}{2}$$

$$J_x = -lv \frac{dn}{dx}$$

Da equação acima se observa que o fluxo das partículas especiais é proporcional à derivada da densidade n , ou seja, do *gradiente de densidade* n . Contudo deve-se lembrar ser este um resultado aproximado.

Em três dimensões o resultado acima diferencia de um fator $1/3$, devido à isotropia do espaço. Logo uma resposta melhor é:

$$J_x = -\frac{lv}{3} \frac{dn}{dx}$$

A corrente J_x e o gradiente de densidade dn/dx podem ser medidos por observações macroscópicas. A constante de proporcionalidade é denominada *Coefficiente de Difusão*. Assim:

$$J_x = -D \frac{dn}{dx}$$

que é a *Primeira Lei de Fick*, descoberta por Adolf Fick em 1855. Maiores detalhes em [4.1.3-4].

Recapitulando, consideraram-se dois processos aparentemente distintos: a *mobilidade* μ , ou seja, o deslocamento de partículas devido à força $\mathbf{F}$, e a *difusão*, que se caracteriza por colisões aleatórias. Existe, porém, uma relação entre eles, já que basicamente são movimentos térmicos e o caminho livre médio l surge em ambos os cálculos.

Se se substitui $l = v \cdot \tau$ e $\tau = \mu \cdot m$ na Primeira Lei de Fick obtém-se:

$$J_x = -\frac{1}{3} m v^2 \mu \frac{dn}{dx}$$

mas pela *Equipartição da Energia* tem-se que: $\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} k_B T$. De forma:

$$J_x = -\mu k_B T \frac{dn}{dx}$$

ou ainda que $D = \mu k_B T$.

Se ainda for considerado um fluxo n de partículas com carga elétrica, a *Equação da Continuidade* diz que:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = -\frac{\partial \rho}{\partial t}$$

onde ρ é a densidade de carga, e podemos considerar $\rho = n$.

Contudo $\vec{\nabla} \cdot \vec{J} = \left(\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z} \right) \cdot (J_x, 0, 0)$ no caso. Logo:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} J_x = -\frac{d}{dx} \left(-D \frac{dn}{dx} \right)$$

No caso em que D não depende da concentração n , obtém-se a *Segunda Lei de Fick*:

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{d^2 n}{dx^2}$$

O fenômeno de transporte de cargas e os efeitos da interação com a radiação eletromagnética podem fornecer informação sobre os estados de ligação dos átomos em sólidos não cristalinos. O alto grau de desordem está associado com uma considerável concentração de

vacâncias, fornecendo condições favoráveis para processos de saltos (*hopping*) termicamente ativados. Apenas traços de cátions monovalentes são suficientes, por exemplo, para reduzir a resistência elétrica de compostos formadores vítreos, como o SiO_2 . Óxidos de metais alcalinos produzem mais desordem à estrutura amorfa, também favorecendo a condutividade iônica.

Devido à forte interação coulombiana com as cargas negativas na estrutura vítrea, a mobilidade de cátions com duas ou mais valências diminui em várias ordens de magnitude a condução, podendo este princípio ser usado na preparação de vidros com alta resistividade.

Dentre as propriedades elétricas dos vidros, as propriedades *dielétricas* e de *condução* possuem uma importância proeminente. É de um assunto tão vasto que aqui nos limitaremos apenas a um panorama de suas principais características - o transporte iônico de cargas.

4.2 Espectroscopia de Impedância

4.2.1 Circuitos de Corrente Alternada e Impedâncias

Basicamente a Espectroscopia de Impedância estuda circuitos elétricos sob frequências variáveis. Excelentes referências sobre intrigantes problemas e aplicações a materiais vítreos podem ser encontrados em [4.2.1 e 4.2.2]. Sistemas lineares com voltagens e correntes que variam senoidalmente podem ser representados por números complexos, utilizando a notação exponencial:

$$V(\omega, t) = V_0 e^{i\omega t} = V_0 \cos \omega t + i V_0 \sin \omega t$$

e onde $V(\omega, t)$ representa um número complexo que depende de ω e t , e V_0 um outro número independente destas grandezas. É claro que a voltagem mensurável é justamente a *parte real* da função dependente da frequência e do tempo, $V(\omega, t)$.

Similarmente, todas as outras quantidades variáveis temporalmente terão o mesmo comportamento senoidal à mesma frequência ω . Desta forma, escrevemos:

$$\begin{aligned} I(\omega, t) &= I_0 e^{i\omega t} \text{ (corrente)} \\ \bar{E}(\omega, t) &= \bar{E}_0 e^{i\omega t} \text{ (força eletromotriz)} \\ E(\omega, t) &= E_0 e^{i\omega t} \text{ (campo elétrico)} \end{aligned}$$

A partir destes elementos, é possível definir com um pouco mais de detalhe os principais componentes dos circuitos elétricos: indutores, capacitores e resistores, idealizando-os.

Um indutor é construído ao enrolar fios na forma de uma espira e unindo suas extremidades aos terminais de uma bateria, como ilustrado na Fig. 4.2.1. Pode-se supor que o campo magnético produzido pela corrente na espira não se propagará muito e tampouco interferirá com as outras partes do circuito. Para contornar esta situação, enrola-se o fio na forma espiral e insere-se numa caixa metálica, como indicado esquematicamente na mesma figura. Em qualquer caso, admite-se ser desprezível o campo magnético na região externa próxima aos terminais *a* e *b*, como também negligenciar qualquer resistência elétrica do fio.

Com todas estas aproximações tem-se o que se chama de indutor "ideal". Para uma indutância ideal a voltagem entre os terminais é igual a $L(di/dt)$. Ou seja, quando uma corrente

surge no indutor, um campo magnético proporcional à corrente aparece dentro da espira. Se a corrente muda com o passar do tempo, o campo magnético também muda. Em resumo, o rotacional de $\mathbf{E}$ é igual a $-\mathbf{dB}/dt$; ou dizendo de outra maneira, a integral de linha de $\mathbf{E}$ por todo o circuito é igual ao negativo da taxa temporal do fluxo de $\mathbf{B}$ no mesmo circuito:

Fig. 4.2.1: Um indutor.

$$\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = \underbrace{\int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}}_{\text{na espira}} + \underbrace{\int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}}_{\text{fora da espira}}$$

Como não é possível haver campos elétricos dentro de um condutor perfeito (pois isto acarretaria que pequenos campos produziram infinitas correntes), a integral de a a b dentro da espira é nula. Logo, toda a contribuição da integral de linha de $\mathbf{E}$ provém do terminal de b até a , de fora do indutor. Desde que se admite a impossibilidade de campos magnéticos fora da caixa metálica, esta parte da integral é independente do caminho escolhido, e assim podemos definir os potenciais dos terminais. A diferença destes dois potenciais é o que se denomina de *diferença de voltagem*, ou simplesmente *voltagem*:

$$V = -\int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = -\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}$$

A integral de linha fechada é a força eletromotriz $\bar{\mathcal{E}}$ e é igual à taxa de mudança do fluxo magnético na espira. É também igual ao negativo da taxa de corrente, ou seja;

$$V = -\bar{\mathcal{E}} = L \frac{dI}{dt}$$

onde L é a indutância da espira. Como $dI/dt = i\omega LI$, temos que:

$$V = i\omega LI$$

Para todos os elementos de circuitos encontramos relações similares às citadas acima, em que a voltagem é proporcional à corrente por uma constante de proporcionalidade (que é em geral um número complexo). Este coeficiente, ou esta constante de proporcionalidade, é chamada de *impedância*, e é usualmente escrita como Z . Ela é, em geral, uma função da frequência ω . Desta forma pode-se definir:

$$\frac{V}{I} = \frac{V(\omega, t)}{I(\omega, t)} = \frac{V_0}{I_0} = Z$$

Para a indutância, temos então:

$$Z(\text{indutância}) = Z_L = i\omega L$$

Pode-se considerar um capacitor pelo mesmo ponto de vista. Um capacitor consiste de um par de placas condutoras ambas unidas por dois fios ligados aos respectivos terminais, como indicado na Fig. 4.2.2. As placas podem ser de formas variadas e são freqüentemente separadas por um material dielétrico. Para a discussão de um capacitor ideal deve-se igualmente fazer várias simplificações. Supõe-se que as placas são feitas de material perfeitamente condutor, e que a isolamento é igualmente perfeita, de forma que não é permitida a migração de cargas elétricas através do isolante. Também se supõe que as duas placas estão próximas entre si e distantes de quaisquer outros circuitos, de forma que as linhas de campo migram de uma delas diretamente à outra.

Fig. 4.2.2: Um capacitor.

Calculando a integral de linha de $\mathbf{E}$ no circuito fechado, que inicia no terminal a , segue pelo fio até a placa superior do capacitor, atravessa o espaço entre as placas, continua até o terminal b , e retorna até a pelo espaço fora do capacitor. Desde que não existem campos magnéticos a integral de linha de $\mathbf{E}$ através deste caminho fechado é nula. Esta integral pode ser dividida em três partes:

$$\oint \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = \underbrace{\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}}_{\text{pelo fio}} + \underbrace{\int \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}}_{\text{entre as placas}} + \underbrace{\int_a^b \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s}}_{\text{fora}}$$

A integral ao longo do fio é zero, exatamente por não haver campos elétricos dentro de condutores perfeitos. A integral de b até a fora do capacitor é igual ao negativo da diferença de potencial entre os terminais. Desde que as duas placas estão isoladas, a carga total entre elas deve ser nula; se há uma carga Q na placa superior, existe uma carga igual, e oposta, $-Q$, na inferior. Como já é aceito, nestas condições a diferença de potencial entre as placas é igual a Q/C , onde C é chamada de capacitância das duas placas condutoras.

A corrente elétrica I que atravessa o circuito, começando por a e saindo por b é igual a dQ/dt , a taxa de mudança da carga elétrica nas placas. Escrevendo dV/dt como $i\omega V$, é possível escrever uma relação envolvendo o capacitor:

$$i\omega V = \frac{I}{C}$$

ou

$$V = \frac{I}{i\omega C}$$

A impedância do capacitor é então:

$$Z(\text{capacitância}) = Z_C = \frac{1}{i\omega C}$$

Fig. 4.2.3: Um resistor.

Por fim existe o resistor. Considerando um resistor ideal, como o da Fig. 4.2.3, onde dois fios condutores perfeitos seguem dos terminais a e b até um material resistivo; continuando a linha de raciocínio a diferença de potencial entre os terminais a e b é igual à integral de linha

do campo elétrico externo, que também é igual à integral de linha do campo elétrico que atravessa o material resistivo. Segue-se então que a corrente I através do resistor é proporcional à voltagem V dos terminais:

$$I = \frac{R}{V}$$

onde R é chamado de resistência.

Em outras palavras:

$$Z(\text{resistência}) = Z_R = R$$

Embora neste trabalho a ênfase esteja voltada à física envolvida em circuitos de corrente alternada numa boa parte, é interessante ilustrar os conceitos acima em corrente contínua, considerando-a como um caso especial, no limite em que a frequência ω tende a zero. Para frequência zero a impedância de um indutor vai a zero: ocorre um curto-circuito; já a impedância de um capacitor vai ao infinito: torna-se um circuito em aberto; e como a impedância de um resistor não depende da frequência, ele é a única impedância que se pode mensurar em CC. Em resumo, podemos ilustrar os três circuitos como segue na Fig. 4.2.4.

Fig. 4.2.4: Circuitos de impedância ideais.

4.2.2 Teoria da Espectroscopia de Impedância

Com o intuito de superar as limitações das mensurações em corrente contínua, que só fornece o valor da condutividade total, realizam-se medidas de impedância em corrente alternada com sua representação no plano complexo.

Apesar da Espectroscopia de Impedância ser bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução, foi através do estudo pioneiro de Bauerle em [4.2.3] que esta técnica começou a ser aplicada em materiais sólidos, permitindo separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e seus defeitos estruturais.

A técnica de Espectroscopia de Impedância $Z(\omega)$ consiste em submeter a amostra a ser analisada a uma tensão senoidal $V(\omega) = V_0 e^{i\omega t}$ de frequência variável fornecendo como resposta a corrente $I(\omega) = I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}$, onde φ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente. A impedância $Z(\omega)$ pode ser escrita segundo a equação:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{i\omega t}}{I_0 e^{i(\omega t + \varphi)}} = |Z| e^{-i\varphi}$$

$Z(\omega)$ é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo $|Z|$ e a fase φ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + i\text{Im}(Z) = Z' + iZ''$$

onde $\text{Re}(Z)$ é a parte real e $\text{Im}(Z)$ a parte imaginária da impedância Z , e ainda $i = \sqrt{-1}$.

Assim temos:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos \varphi$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \sin \varphi$$

com o ângulo de fase:

$$\varphi = \arctg \frac{Z''}{Z'}$$

e a grandeza:

$$|Z| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}$$

Estas relações definem o Diagrama de *Argand-Gauss*, ou Diagrama do Plano Complexo, como apresentado na Fig. 4.2.5 a seguir:

Fig. 4.2.5: Representação de um Diagrama de Argand-Gauss.

Convencionalmente a técnica de Espectroscopia de Impedância consiste em medidas de Z em função de f (frequência do sinal) ou ω (frequência angular), sobre um amplo intervalo de frequências.

(a) *Funções Relacionadas à Impedância*

A impedância é uma grandeza vetorial que pode ser definida como um número complexo:

$$Z^* = Z' - iZ''$$

onde Z' e Z'' representam a parte real e a parte imaginária, respectivamente; e Z^* é o complexo conjugado de Z ($Z \cdot Z^* = (Z')^2 + (Z'')^2$). Outros três formalismos complexos podem ser medidos ou derivados da impedância:

(i) *Admitância*, Y (ou A), é definida como o recíproco da impedância, Z :

$$Y = (Z)^{-1} = Y' + iY''$$

onde a componente real Y' é denominada condutância.

(ii) *Módulo Elétrico* M , que é relacionado à impedância através da relação:

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM''$$

onde $C_0 = \epsilon_0 S/d$ é a capacitância no vácuo da célula de medida vazia com área de eletrodo S e distância de separação d . A permissividade do espaço livre $\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-14} \text{ F/cm}$.

(iii) a *Permissividade* ϵ que pode ser definida como o recíproco do módulo elétrico complexo M .

$$\epsilon = (M)^{-1} = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' + i\epsilon''$$

a componente real ϵ' é a constante dielétrica.

Portanto os quatro formalismos básicos são inter-relacionados, e podem ser subdivididos em dois conjuntos (Z, M) e (Y, ϵ) a partir das equações acima. O principal efeito de transformação de cada conjunto é a multiplicação da componente real e imaginária por ω , como mostrado acima. Assim, os quatro formalismos são válidos devido às suas diferentes dependências com a frequência, como demonstrado na Tabela 4.2.1:

Tabela 4.2.1: Relações entre as quatro funções básicas relacionadas à Espectroscopia de Impedância, onde $m \equiv i\omega C_0$ (ver [4.2.1, pág. 7]).

	M	Z	Y	ϵ
M	M	mZ	mY	$1/\epsilon$
Z	M/m	Z	$1/Y$	$1/(m\epsilon)$
Y	m/M	$1/Z$	Y	$m\epsilon$
ϵ	$1/m$	$1/(mZ)$	Y/m	ϵ

(b) *Análise dos Diagramas de Impedância*

A Fig. 4.2.6 apresenta um circuito elétrico onde uma resistência r se encontra em série com um conjunto RC paralelo.

Segundo [4.2.1] na prática dados experimentais raramente apresentam um semicírculo completo, com o centro sobre o eixo real do plano complexo. Um exemplo experimental está indicado na Fig. 4.2.7. Existem algumas perturbações que levam a estas discrepâncias:

- (a) O arco de circunferência não cruza a origem dos eixos Z' e Z'' por ter um valor negativo ou por haver outro(s) arco(s) em frequências maiores.
- (b) O centro de um arco experimental é frequentemente deslocado abaixo do eixo real devido à presença de elementos no material ou eletrodo. O tempo de relaxação τ não representa um valor único, e sim uma distribuição ao redor de um valor médio τ_m . O ângulo ϕ entre o centro do semicírculo e a origem dos eixos está relacionado ao alcance da distribuição do tempo de relaxação.
- (c) Arcos de semicircunferência podem ser substancialmente distorcidos pela superposição de outros semicírculos.

Fig. 4.2.6: Circuito elétrico e Diagrama de Impedância correspondente.

Por outro lado, um dos aspectos mais atrativos da Espectroscopia de Impedância como ferramenta de investigação de propriedades elétricas e eletroquímicas de materiais e sistemas está na conexão frequentemente existente entre o comportamento de um sistema real e o de um modelo de circuito idealizado constituído de componentes elétricos discretos.

A impedância total referente à Fig. 4.2.6 pode ser escrita como (ver [4.2.2]):

$$Z(\omega) = r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} + i \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} = Z' + iZ''$$

onde $\tau = RC$ é a constante de tempo do circuito paralelo RC .

Fig. 4.2.7: Diagrama de Impedância do vidro SODA CAL a 305°C. Os números positivos sobre o semicírculo correspondem ao logaritmo (na base 10) da frequência do campo elétrico, em Hz. Nesta figura, a posição de cada ponto experimental à frequência constante é dependente da temperatura, porém a forma desta curva é independente da temperatura.

Separando as partes real e imaginária, temos:

$$\text{Re}[Z(\omega)] = r + \frac{R}{1 + (\omega\tau)^2} \text{ e } \text{Im}[Z(\omega)] = \frac{R\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2}$$

Representando a parte imaginária $\text{Im}[Z(\omega)]$ em função da parte real $\text{Re}[Z(\omega)]$ obtém-se a relação:

$$\left[(\text{Re}[Z(\omega)] - r)^2 - \frac{R}{2} \right]^2 - [\text{Im}[Z(\omega)]]^2 = \left[\frac{R}{2} \right]^2$$

A equação acima é uma equação de circunferência de raio $R/2$ e de centro $R/2$. No entanto verifica-se experimentalmente que os centros dos semicírculos não são localizados sobre o eixo real. Neste caso, a existência da descentralização dos semicírculos traduz o comportamento não ideal das contribuições resistivas e capacitivas. Esta descentralização dos semicírculos pode ser representada de acordo com a seguinte expressão empírica:

$$Z(\omega) = Z_i + \frac{R}{1 + \left(\frac{i\omega}{\omega_0} \right)^{1-\phi}}$$

onde podemos identificar de acordo com a Fig 4.2.6 que: $Z_i = r$; R é a distância entre os dois pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais; ω_0 é a frequência de relaxação, β o parâmetro relacionado ao ângulo de descentralização ϕ onde:

$$\phi = \frac{\beta\pi}{2}$$

De acordo com a mesma Fig 4.2.6 a associação em paralelo da resistência R e da capacitância C segue o circuito elétrico equivalente proposto em [4.2.3].

Cada elemento RC pertencente a um semicírculo possui constante particular de tempo τ ou tempo de relaxação. Esta relação pode ser representada segundo a equação:

$$\omega_0 \tau = \omega_0 RC = 1$$

onde ω_0 é a frequência angular representada por:

$$\omega_0 = 2\pi f_0$$

sendo f_0 a frequência de relaxação.

A determinação da frequência de relaxação característica f_0 no ponto de máximo do semicírculo permite calcular a capacitância C_0 do circuito:

$$C_0 = \frac{1}{2\pi f_0 R}$$

No caso de dois ou mais circuitos em série a definição de cada semicírculo é associada à frequência angular. Em um interessante trabalho [4.2.4] Kleitz e Kennedy afirmam que a deconvolução dos semicírculos somente é possível se a razão entre as frequências for maior que duas ordens de grandeza, ou seja, havendo dois circuitos 1 e 2, é necessário que $\omega_{01}/\omega_{02} > 100$. Este limite revela a dificuldade em se distinguir graficamente as frequências de relaxação nos diagramas de impedância. Um exemplo de dois circuitos RC em série encontra-se apresentado na Fig. 4.2.8.

Fig. 4.2.8: Circuito elétrico $r-R_1C_1-R_2C_2$ e Diagrama de Impedância correspondente.

Quanto à capacitância, valores típicos estão relacionados a determinados fenômenos. Por exemplo, valores pequenos são associados ao *bulk* do material, enquanto capacitâncias maiores podem estar relacionadas a fases ou reações eletroquímicas. A Tabela 4.2.2 resume estas propriedades.

A principal dificuldade associada às medidas por Espectroscopia de Impedância é a interpretação dos dados obtidos. A resposta CA para um determinado sistema em estudo é definida pela relação entre a tensão aplicada e a corrente do sistema em função da frequência. Assim a natureza física do sistema (se é monocristal, vidro, policristal, o tipo de eletrodo, se o eletrodo é bloqueante...) e as propriedades elétricas (condutor iônico, eletrônico ou misto, se é ferroelétrico, etc...) devem ser consideradas. A representação das propriedades bem como a modelagem dos dados obtidos podem ser realizadas através de circuitos elétricos equivalentes. Estes circuitos equivalentes devem corresponder a critérios de simplicidade e de consistência com os processos físicos presentes no sistema.

Tabela 4.2.2: Valores de Capacitância por cm e suas possíveis interpretações, segundo [4.2.5].

Capacitância (F/cm)	Fenômenos Responsáveis
10^{-12}	<i>Bulk - Grão</i>
10^{-11}	Segunda Fase (minoritária)
$10^{-11} — 10^{-8}$	Contorno de Grão
$10^{-10} — 10^{-9}$	Grão Ferroelétrico
$10^{-9} — 10^{-7}$	Camada Superficial
$10^{-7} — 10^{-5}$	Interface Amostra-Eletrodo
10^{-4}	Reações Eletroquímicas

4.3 Condução Iônica em Vidros

A condutividade iônica é basicamente um movimento de translação de íons de média e longa distância. As medidas da contribuição iônica à condutividade elétrica são basicamente medições diretas da dinâmica da *difusão* dos íons nos materiais vítreos, embora o coeficiente de difusão poder ser obtido diretamente usando métodos de traçadores radioativos ou indiretamente utilizando espalhamento quase-elástico de nêutrons ou ainda NMR com gradiente de campo pulsado.

A condutividade iônica é bem conhecida em sólidos cristalinos iônicos, e ambos, cátions e ânions podem transportar a corrente elétrica (às vezes simultaneamente) em certas circunstâncias. Basicamente os mecanismos que promovem a condução iônica nestes materiais podem ser tanto por *defeitos pontuais* (*point defect*) quanto a *sub-rede fundida* (*molten sublattice*). No primeiro caso o transporte de íons surge através da geração termicamente ativada de pares de defeitos, tanto do tipo “Schottky” (vacâncias de cátions e ânions, como na maioria de vidros de haletos alcalinos) ou do tipo “Frenkel” (interstícios e vacâncias, ou mesmo sub-redes de cátions e ânions). Já no segundo, a distribuição de íons é altamente desordenada, lembrando o estado líquido.

O mecanismo de transporte em vidros condutores iônicos ainda não é bem conhecido, principalmente devido à sua estrutura desordenada, tanto na disposição como na vizinhança dos íons, que é em geral também é desconhecido. Por outro lado, a condução iônica em vidros tem os atrativos de apresentar resultados iguais ou superiores quando comparados com suas contrapartes cristalinas, propiciando um maior potencial para serem utilizados como

eletrólitos sólidos. Além disso, os vidros condutores permitem uma ampla escolha de composições, e por conseguinte controle de tratamentos específicos; propriedades isotrópicas (evitando assim os efeitos de contorno de grão, conhecidos de materiais condutores do tipo ZrO_2 estabilizada ou $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$); formação tanto em volume quanto na forma de filmes finos; transparência; homogeneidade; facilidade de moldagem... e outras facilidades inerentes aos vidros.

Dos dois tipos de íons que podem difundir em vidros, o movimento mais comum é o de cátions, especialmente os de menor valência e de menor tamanho, como por exemplo Li^+ e Na^+ . Outros íons, como Ag^+ , Cu^+ , F^- e O^{2-} são também conhecidos portadores de carga, em vários tipos de matrizes vítreas. Já a difusão por ânions em vidros alcança magnitudes menores. De todos, os que apresentam maiores amostras com alta condutividade são os materiais à base de Ag^+ , que alcançam condutividades da ordem de 10^{-2} S/cm ($\text{S} \equiv \Omega^{-1}$) a 25°C (comparável a uma solução aquosa de 5% de NaCl ou AgNO_3) [4.3.1], embora os íons Li^+ e Na^+ sempre forneçam resultados comparáveis em composições determinadas. Em outras palavras, dependendo da composição:

$$\sigma(\text{Ag}^+) \geq \sigma(\text{Li}^+) \geq \sigma(\text{Na}^+)$$

Estes materiais com condutividades semelhantes às de soluções salinas à temperatura ambiente são conhecidos como *condutores superiônicos* (*superionic conductors* ou ainda FIC: *Fast Ion Conductors*). Entre os de maior condutividade estão aqueles que contêm sais dopantes de AgI ou LiI , estes mesmos condutores superiônicos na forma cristalina. Em [4.3.2] comenta-se que desde a descoberta do condutor iônico AgI-AgSeO_4 outros vidros contendo Ag têm sido desenvolvidos com propriedades condutoras superiônicas. Contudo, Ingram em [4.3.3] credita a definição FIC a todos os materiais que atingem uma grande condutividade na temperatura de utilização dos mesmos, e não somente à temperatura ambiente. Deste modo, um vidro condutor de composição $53,4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,6\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{SiO}_2$ mol% e condutividade de $2,3 \times 10^{-4}$ S/cm a 150°C (o melhor resultado desta Dissertação, como demonstrado no Capítulo 6) pode ser considerado um condutor superiônico.

A Tabela 4.3.1 apresenta vidros com condutividade iônica otimizada, segundo [4.3.4], justificando a classificação desses materiais como sendo vidros condutores iônicos rápidos. Muitas referências gerais a respeito deste tema, ainda em aberto, podem ser encontradas [4.3.5-6].

Tabela 4.3.1: Vidros de condutividade iônica otimizada, segundo Ref. [4.3.4].

Composição	Condutividade $\sigma(25^\circ\text{C})$ (S/cm)	E_A (eV)
AgPO_3	$4,5 \times 10^{-7}$	0,52
AgPS_3	$8,0 \times 10^{-6}$	0,41
$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2,0 \times 10^{-7}$	0,64
$\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$	$1,1 \times 10^{-5}$	0,43
$(\text{Na}_2\text{O})_{33} \cdot (\text{SiO}_2)_{67}$	$3,5 \times 10^{-11}$	0,71
$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	$2,8 \times 10^{-9}$	0,70
$(\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2)_{71,5} \cdot (\text{Li}_2\text{SO}_4)_{28,5}$	$1,3 \times 10^{-8}$	0,70
$\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$	$1,5 \times 10^{-4}$	0,34

A condutividade iônica de muitos vidros (abaixo da temperatura de transição vítrea T_g) basicamente obedece à *Lei de Arrhenius* (Fig. 4.3.1 a):

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A/k_B T)$$

Fig. 4.3.1: (a) Svante August Arrhenius, Prêmio Nobel em Química (1903), contribuiu para a compreensão do comportamento de soluções eletrolíticas; (b) Albert Einstein, Prêmio Nobel em Física (1922) entre outras contribuições, estudou o *Movimento Browniano* e estabeleceu uma relação entre o coeficiente de difusão D e a condutividade σ , conhecida como *Equação de Nernst-Einstein*. Uma excelente referência sobre difusão de íons em vidros óxidos encontra-se em [4.3.7].

(a)

(b)

Enquanto que para $T > T_g$ um comportamento diferente ocorre, aparecendo uma dependência da condutividade com a temperatura próxima à relação de Vogel-Tammann-Fulcher para a *fluidiez* (definida como o inverso da viscosidade η ; a , b e T_{ON} são constantes, ver [4.3.8]):

$$\frac{1}{\eta} = a \exp\left(-\frac{b}{T - T_{ON}}\right)$$

4.3.1 Mecanismos de Condução

A condução de carga elétrica por íons em vidros implica que sob a aplicação de uma voltagem em corrente contínua o espécime será gradualmente *eletrolizado*. Cátions irão mover-se em direção à região do catodo, e ânions para a região do ânodo. As reações de eletrodo em um vidro de silicato de álcali (M_2O) podem ser as seguintes, segundo [4.3.18]:

Fig. 4.3.2: Reação química em um eletrodo durante o processo de condução em um vidro de silicato de álcali M ($M = \text{Li}$ ou Na).

Como resultado da eletrólise, dois oxigênios terminais colapsam para formar uma ponte. O oxigênio é liberado na forma de gás no ânodo, e átomos de álcalis neutros são depositados no catodo.

O problema da condutividade em substâncias vítreas é um dos mais fascinantes e de difícil resolução. Uma referência muito citada encontra-se em [4.3.3]. O assunto é bastante extenso e várias outras boas referências existem, como em [4.3.8 e 4.3.9].

Como vimos na Seção 4.1 a condutividade iônica também pode ser expressa na forma da *Lei de Ohm*:

$$\sigma = nq\mu$$

onde n é a concentração de íons por volume de distribuição da carga q e μ é a mobilidade. Uma simples expressão para a condutividade iônica pode ser obtida assumindo que o movimento dos íons sob campo elétrico é nada mais que um processo de salto termicamente ativado entre sítios equivalentes na estrutura. A atuação do campo elétrico $\mathbf{E}$ é diminuir a energia potencial de um sítio de uma quantidade $q\mathbf{E}\cdot\mathbf{a}$, onde a é o espaço intersticial. Portanto a probabilidade do salto do íon na direção do campo aumenta, os argumentos sendo análogos aos da difusão. Em outras palavras, o movimento de íons em uma rede sujeita à agitação térmica é influenciado pelo campo elétrico aplicado que modifica a distribuição do potencial.

Considerando o caso unidimensional (Fig. 4.3.3) em que o movimento dos íons com carga q_i está paralelo ao eixo $0x$. Na ausência de um campo elétrico, os íons devem ultrapassar a barreira ΔG_m entre dois poços de potencial separados pela distância de salto a . Se f_0 é a frequência de vibração dos íons, a probabilidade de um salto é:

$$f = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

Isto se aplica a qualquer salto em qualquer direção. Maiores detalhes em [4.3.8].

Fig. 4.3.3. Modificação do potencial devido a um campo elétrico aplicado $\mathbf{E}$.

A presença do campo elétrico $\mathbf{E}$ diminui a profundidade do poço pela direita de $u = aq_i E/2$ (o trabalho sendo igual à força $q_i E$ agindo sobre a distância $a/2$) e elevando o poço de potencial pela esquerda da mesma quantidade. A frequência de salto então torna-se:

$$f_1 = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m - u}{k_B T}\right) \quad (\text{em direção à direita})$$

$$f_2 = f_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_m + u}{k_B T}\right) \quad (\text{em direção à esquerda})$$

A densidade de corrente é:

$$J_i = n_i q_i a (f_1 - f_2) = 2n_i q_i a f_0 \exp(-\Delta G_m / k_B T) \sinh(aq_i E / 2k_B T)$$

e para um campo de intensidade suficientemente fraca de forma que $u \ll k_B T$:

$$J_i = E \frac{n_i q_i^2 a^2 f_0}{k_B T} \exp(-\Delta G_m / k_B T)$$

Para um modelo tridimensional, o resultado deve ser multiplicado por uma constante $b \approx 1/4$.

Esta expressão mostra que a uma temperatura constante temos $J_i / E = \sigma_i$, e o modelo segue a *Lei de Ohm*. O número de portadores n_i pode ser multiplicado pela probabilidade de formação de um par vacância-interstício, de forma $\exp(-\Delta G_f / 2k_B T)$, determinado pela *Equação de Boltzmann*.

Nestas condições:

$$\sigma_i = \frac{b n_i q_i^2 a^2 f_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_m + \Delta G_f / 2}{k_B T}\right) \quad (4.3.1)$$

Nesta expressão, válida para um cristal, a energia de ativação aparente é então igual à soma da energia de salto ΔG_m com a energia da formação de defeitos, $\Delta G_f / 2$.

Para um vidro, a energia potencial é melhor representada por uma curva (Fig. 4.3.4) onde a energia de ativação ΔG_m e a distância entre os sítios são variáveis. Por comparação, as mobilidades das espécies iônicas i são deduzidas através de:

$$\mu_i = \frac{q_i a^2 f_0}{k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

onde a *mobilidade absoluta* é $B_i = \mu_i / q_i$.

Similarmente é possível calcular a probabilidade de salto do íon na direção do campo, mais especificamente calcular o número ϕ de íons num dado volume saltando na direção do campo, e chegar a conclusões idênticas:

$$\phi = \frac{nqaEf_0}{6k_B T} \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_B T}\right)$$

A barreira ΔG_m é chamada energia de ativação de mobilidade, ou a barreira imposta ao íon entre dois sítios vizinhos. Desta forma a densidade de corrente fica simplesmente:

$$J = qa\phi$$

Fig. 4.3.4: Esquema do potencial aleatório. Em [4.3.1] é explicado o comportamento de alguns vidros FIC em função dos potenciais mais rasos (vidros à base de I) ou mais profundos (vidros óxidos) dos formadores vítreos.

A equação (4.3.1) prediz que $\ln(\sigma T) \times 1/T$ deve ser linear. A concentração de portadores de carga também deve ser termicamente ativada:

$$n = n_0 \exp(-E_c/k_B T)$$

E desta forma a condutividade em corrente contínua é dada pela soma de dois termos:

$$E_A = \Delta G_m + E_c$$

Deve ser notado que as energias de ativação E_c e ΔG_m são de fato *entalpias*, e os correspondentes termos entrópicos encontram-se associados aos termos pré-exponenciais n_0 e f_0 .

Um enorme número de modelos tem sido proposto para levar em conta os vários aspectos da condução em vidros, em particular o comportamento da energia de ativação térmica E_A da condutividade em corrente contínua. Por simplicidade podemos dividir estas teorias em três categorias, que embora conceitualmente diferentes possuem certas similaridades entre si. Maiores detalhes podem ser obtidos na excelente referência [4.3.10]:

- (1) O “*Modelo do Eletrólito Forte*” (*Strong-Electrolyte*), em que se admite a densidade efetiva de portadores de carga n ser independente da concentração de íons ou da temperatura, tornando a mobilidade μ o termo que varia como função destes parâmetros. Ou seja:

$$n = n_0 \text{ e } \mu = \mu(T)$$

- (2) O “*Modelo do Eletrólito Fraco*” (*Weak Electrolyte*), de modo contrário se admite μ independente da concentração dos portadores de carga (e somente fracamente dependente da temperatura), enquanto n depende fortemente da concentração e temperatura. Ou seja:

$$n = n(T) \text{ e } \mu \cong \mu_0$$

- (3) *Modelos à base de Defeitos*, que utilizam conceitos empregados no estudo de condutores iônicos cristalinos, e onde a ênfase se encontra nos particulares sítios participantes da estrutura no processo de difusão.

No modelo (1), também conhecido como *Modelo de Anderson-Stuart* [4.3.10], a energia de ativação de condutividade CC (ou mesmo o coeficiente de difusão) E_A é entendida nos seguintes moldes: um cátion na presença de um campo elétrico salta de um sítio na vizinhança de um outro íon de carga oposta, como um oxigênio terminal em um vidro à base de óxidos, para uma vacância próxima de um outro sítio com oxigênio terminal, atravessando uma “passagem” formada por oxigênios intermediários, conforme a Fig. 4.3.5 (a).

O modelo do eletrólito fraco sugere que E_A deve ser considerada como a soma de dois termos, uma *energia eletrostática de ligação* E_l (*binding energy*), requerida para remover um cátion a partir de um sítio de um oxigênio terminal, e uma *energia de tensão* E_s (*strain energy*), associada à mobilidade de longo alcance. Logo podemos escrever $E_A = E_l + E_s$ ou ainda:

$$E_A = \frac{\alpha Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r_0} - \frac{2Z_+ Z_- e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 (d/2)} + \frac{\pi G d}{2} (r_+ - r_p)^2 \quad (4.3.2)$$

onde Z_+ e Z_- são as cargas do cátion e oxigênio terminal respectivamente, r_p é o raio da “passagem” entre átomos de oxigênios intermediários, G é o módulo de cisalhamento, ϵ é a constante dielétrica da matriz, e d a distância de salto, dada por:

$$d = R - 2r_0$$

onde $r_0 = r_+ + r_-$ é a soma dos raios do cátion e oxigênio terminal e R a separação entre os sítios de oxigênios terminais vizinhos.

O primeiro termo da Eq. 4.3.2 representa a energia necessária para remover um cátion de um sítio de oxigênio terminal e deslocá-lo ao infinito (a constante α é próxima da unidade). Já o segundo termo representa o potencial eletrostático de atração sentido pelo cátion a meio-caminho entre os dois sítios de oxigênios terminais; a soma destes dois termos é igual à energia de ligação do cátion em um sítio. O terceiro termo é a energia necessária para o salto, considerando a “passagem” como um cilindro de extensão d e raio de r_d a r_+ , representando o cisalhamento de um íon em movimento entre dois sítios.

Já o *Modelo do Eletrólito Fraco*, ou *Modelo de Ravaine-Souquet* [4.3.11-14] e Fig. 4.3.5 (b), é baseado em princípios termodinâmicos gerais, ou seja, não são considerados mecanismos microscópicos. A informação central deste modelo é a observação de que o

aumento na condutividade iônica em CC causada pela adição de sais modificadores ou dopantes do tipo MX (por exemplo $M^+ = Li^+$; $X^- = OLi^-$ ou I^-) são acompanhadas por um aumento expressivo na atividade do modificador (a_{MX}). Várias referências existem comprovando, adicionando [4.3.15] ou ainda propondo novas considerações [4.3.16] (sobretudo microscópicas) ao modelo do Eletrólito Fraco para determinados sistemas.

Neste modelo é postulado o seguinte equilíbrio no interior de um vidro:

Fig. 4.3.5 (a): Diagrama de configuração de coordenadas do *Modelo de Anderson-Stuart*, com oxigênios intermediários (*bridging oxygen*: BO) e terminais (*non-bridging oxygen*: NBO); átomos de Si e o íon Na^+ . O termo de esforço E_e é presumido surgir na interação da passagem do íon entre dois ou mais sítios de oxigênios intermediários, enquanto que a energia de ligação eletrostática E_l é associada com a interação coulombiana entre o íon e o sítio de um oxigênio terminal. Fig. 4.3.5 (b): Diagrama de configuração de coordenadas do *Modelo de Ravaine-Souquet*.

ou seja, nem todos os cátions modificadores são presumidos móveis. A constante de equilíbrio que descreve a reação de dissociação pode ser escrita como:

$$K = \frac{a_{M^+} a_{X^-}}{a_{MX}} = \frac{\gamma_{M^+} \gamma_{X^-} [M^+] [X^-]}{a_{MX}}$$

onde os γ 's são coeficientes de atividade, consideram-se as concentrações de cátions $[M^+]$ e ânions $[X^-]$ iguais. Substituindo $[M^+] \equiv n$ da equação anterior na *Lei de Ohm*:

$$\sigma = F\mu\sqrt{K \cdot a_{MX}}$$

com o termo $F = q/\sqrt{\gamma_{M^+}\gamma_{X^-}}$. A dependência com a raiz quadrada da atividade foi verificada experimentalmente. E desta forma a constante de dissociação K pode ser reescrita na forma:

$$K = \exp(-\Delta G_d/k_B T) = \exp(\Delta H_d/k_B T) \exp(-\Delta S_d/k_B T)$$

com a atividade de MX podendo ser expressa em termos da energia livre parcial ΔG_{MX} :

$$a_{MX} = \exp(\Delta G_{MX}/k_B T) = \exp(\Delta H_{MX}/k_B T) \exp(-\Delta S_{MX}/k_B T)$$

Utilizando a dependência da mobilidade com a temperatura a energia de ativação de condução pode ser finalmente expressa por:

$$E_A = \frac{1}{2}(\Delta H_d - \Delta H_{MX})$$

No modelo de *Ravaine-Souquet* é assumido que o termo dominante na expressão acima é a entalpia de dissociação ΔH_d , e que a mobilidade é praticamente independente da temperatura, além de não ser função do modificador.

Embora os modelos (1) e (2) possam não ter muito em comum num trabalho interessante citado em [4.3.17] sugeriram um diagrama de configuração de coordenadas para o modelo do eletrólito fraco, bastante similar ao do proposto para o modelo do eletrólito forte, conforme Fig. 4.3.5 (b).

Ainda na Fig. 4.3.5 (b) a diferença com o modelo (1) - na Fig. 4.3.5 (a) - é a exceção de pequenas barreiras de energia de origem desconhecida separando o estado armadilhado mais profundo do estado de energia de mobilidade. A energia E_l é equivalente à metade da energia de dissociação $\Delta H_d/2$, e a energia de empuxo E_e é a origem da energia de ativação de mobilidade ΔG_f .

Finalmente, os modelos em (3) basicamente consideram a difusão por meios de processos envolvendo vacâncias ou interstícios. Íons intersticiais podem se mover tanto por *mecanismo direto*, envolvendo o movimento entre sítios intersticiais vizinhos ou por um *mecanismo intersticial indireto*, em que a chegada de um íon intersticial promove o deslocamento de um cátion a partir de uma rede vizinha ou outro sítio intersticial. A existência de espécies iônicas móveis e imóveis (implícita no modelo do eletrólito fraco) é naturalmente compreendida num quadro de mecanismos de interstícios, onde as espécies móveis tomam uma pequena proporção relativamente aos íons intersticiais. Um esboço dos principais mecanismos encontra-se na Fig. 4.3.6. Uma boa referência a respeito destes mecanismos encontra-se em [4.3.18].

É sabido experimentalmente que para pequenas concentrações de metais alcalinos em vidros à base de óxidos e a altas temperaturas, estes comportam-se como eletrólitos fracos. Num trabalho bastante recente [4.3.19] é sugerido um modelo microscópico baseado na Teoria do Eletrólito Fraco e supondo que o deslocamento dos cátions devem resultar da migração de pares intersticiais. A formação destes pares é suposta ser termicamente ativada e a migração acionada por mecanismos de salto. Para ilustrar, foram utilizados dados correspondentes a um vidro muito semelhante ao produzido e estudado nesta Dissertação: 33Na₂O-67SiO₂ mol%. Um

outro modelo termodinâmico similar, também baseado na Teoria do Eletrólito fraco pode ser visto em [4.3.20].

Fig. 4.3.6: Processos de condução em cristais: (a) mecanismo de *troca*, onde dois átomos trocam de lugar; (b) mecanismo *circular*, onde 3 ou 4 átomos movem-se num círculo de forma a trocar de posições; (c) mecanismo de *vacância*, onde átomos saltam de forma a ocupar uma vacância; (d) mecanismo *intersticial* (ou *intersticial direto*), onde o átomo ou um intersticial saltam diretamente para outro interstício; (e) mecanismo *intersticial indireto*, com movimento colinear (seta sólida) ou não-colinear (seta em pontilhado).

Uma compreensão satisfatória dos mecanismos de transporte iônico em vidros está por vir [4.3.21]. Até hoje as teorias baseiam-se em vidros pouco condutores. Desta forma, até recentemente o principal objetivo da maioria dos trabalhos em vidros condutores iônicos estava na busca do aumento da condutividade. Embora teorias como a do Eletrólito Fraco apresentem razoáveis aproximações, não permitem um detalhamento maior, ou seja, um modelo microscópico para o movimento dos íons. A primeira tentativa aconteceu há quatro décadas, como citado em [4.3.21]: Anderson e Stuart relacionaram a energia de ativação de condução à vários parâmetros, característicos dos vidros. Mesmo assim, estes modelos não permitem a explicação do movimento dos íons em função da frequência, ou seja, não se consegue interpretar resultados provenientes da Espectroscopia de Impedância. Pradel e Ribes, e Pradel *et alli*, respectivamente em [4.3.21-22] citam que três modelos têm sido propostos desde então, em competentes resumos. São o *Modelo de Acoplamento*, desenvolvido por Ngai *et alli*, o *Modelo de Saltos por Difusão*, desenvolvido por Funke *et alli*, e o *Modelo da Relaxação Controlada por Difusão*, de Elliott *et alli*. Todos estes modelos levam em conta a dependência da condutividade com a frequência. Uma última excelente referência a respeito encontra-se em [4.3.23]. Contudo, a discussão destes mesmos modelos foge ao escopo desta Dissertação.

4.4 O Efeito de Campos Elétricos Intensos: Implante de Íons

A definição operacional de condutividade elétrica é extremamente simples. Aplicando-se um pequeno campo elétrico E a um dado material mede-se a corrente resultante por unidade seccional de área, J . A condutividade é então a razão da componente de J na direção de E e também proporcional a E .

$$\sigma = \frac{|J|}{|E|} \quad (4.4.1)$$

Em geral a corrente não precisa necessariamente estar na direção do campo, e desta forma define-se um tensor de condutividade:

$$J_i = \sum_{j=1}^3 \sigma_{ij} E_j$$

onde o sobrescrito refere-se às três direções espaciais (*i.e.*: x, y, z) escolhidas de maneira conveniente. Se a densidade de corrente é medida em A / cm^2 e o campo em V / cm , uma apropriada unidade para a condutividade é $ohm^{-1}cm^{-1}$.

Experimentalmente, o campo elétrico é aplicado ao conectar dois terminais a eletrodos metálicos em uma amostra e impor uma diferença de voltagem V entre os eletrodos. Se a amostra tem uma área A , uma simples medida da corrente fluindo no circuito fornece a condutividade via:

$$\sigma = \frac{I \cdot d}{A \cdot V}$$

onde d é a espessura da amostra.

Entendemos que é a corrente elétrica que está sendo medida, ou seja, um transporte de cargas proveniente de um terminal ao outro. Condutividade e corrente são parâmetros macroscópicos, entretanto, no nível microscópico qualquer partícula que transporta carga elétrica pode contribuir à corrente, logo à condutividade, se simplesmente tiver uma velocidade não nula. Em geral um campo elétrico acelera uma partícula carregada e promove nesta uma velocidade $\mathbf{v}$. É possível descrever as contribuições microscópicas da condutividade em termos de um parâmetro que mede a razão da componente da velocidade na direção do campo elétrico aplicado e proporcional à magnitude deste campo:

$$\mu = \frac{\langle \mathbf{v} \rangle}{|E|}$$

onde μ é a mobilidade (medida em $cm^2/V \cdot s$, ou seja, a razão de cm/s por V/cm) e $\langle \mathbf{v} \rangle$ o valor médio de $\mathbf{v}$. Da mesma forma como é válido para a condutividade, a mobilidade geralmente é um tensor:

$$\langle \mathbf{v} \rangle_i = \sum_{j=1}^3 \mu_{ij} E_j$$

Como visto nas seções anteriores deste capítulo, a contribuição de uma densidade de n partículas de carga q e mobilidade μ à condutividade é expressa por:

$$\sigma = nq\mu$$

onde n é medida em cm^{-3} e q em coulomb (ampere·segundo).

Todos estes conceitos são realmente simples. Mas deve-se ter claro em mente a distinção de que experimentalmente medimos a quantidade macroscópica condutividade, enquanto teoricamente calculamos quantidades microscópicas como mobilidade e densidade. É

também importante notar que a condutividade elétrica, em sua verdadeira natureza, não é um *processo de equilíbrio*: aplicamos um campo elétrico externo para se obter uma corrente; este campo externo é uma força que destrói o equilíbrio termodinâmico. Ele causa uma força resultante nas cargas, *i.e.*, uma corrente, que pode ser mensurada se um estado estacionário é atingido. Na ausência de um campo elétrico, a amostra pode estar em equilíbrio, e sem corrente elétrica. Logo, podemos definir condutividade como o limite da quantidade estabelecida em (4.4.1) para o caso de campos de pequena intensidade:

$$\sigma = \lim_{E \rightarrow 0} \frac{|J|}{|E|}$$

Segundo esta definição, a condutividade é independente do campo. O regime de pequena intensidade é então a região onde a relação é linear:

$$J = \sigma E \quad (4.4.2)$$

A equação (4.4.2) é conhecida como a *Lei de Ohm*, e é válida para a maioria dos materiais até campos da ordem de 10^4 V/cm . A campos de grande intensidade surgem contribuições de ordens superiores na *Expansão de Taylor*:

$$J = \sigma E + \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 J}{\partial E^2} \right]_{E=0} \cdot E^2 + \dots$$

invalidando a *Lei de Ohm*.

Podemos assumir que o material está em equilíbrio termodinâmico na ausência de um campo elétrico. Isto implica que nenhuma força adicional, como proveniente de gradiente de temperatura ou campos magnéticos existem. Pode-se perceber que a presença de tais forças adicionais pode levar a uma indeterminação na condutividade. Um simples exemplo pode ser a aplicação de um gradiente de temperatura, que pode causar uma contribuição extra à corrente elétrica; ou mesmo a existência de um gradiente de potencial químico. A difusão resultante de apenas um destes gradientes necessariamente leva ao transporte de carga, ou seja, de corrente, mesmo na ausência de um campo elétrico. Isto não implica, necessariamente, em condutividade infinita. Esta seção baseou-se nas excelentes referências [4.4.1-2].

Referências do Capítulo 4:

[4.1.1] *Richard P. Feynman – The Feynman Lectures on Physics* (Addison-Wesley: 1963).

[4.1.2] *Arun Varshneya — Fundamentals of Inorganic Glasses* (Academic Press: 1994).

[4.1.3] *Paul Shewmon — Diffusion in Solids* (McGraw-Hill Book Co.: 1963).

[4.1.4] *R. Borg & G. Dienes — An Introduction to Solid State Diffusion* (Academic Press: 1988).

[4.2.1] *J. Ross Macdonald – Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems* (John Wiley & Sons: 1987).

[4.2.2] *Hans Rickert — Electrochemistry of Solids* (Springer-Verlag: 1982).

[4.2.3] *J. E. Bauerle – Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method – J. Phys. Chem. Solids* 30 – pg. 2657-2670 (1969).

- [4.2.4] Michel Kleitz and John H. Kennedy – **Resolution of Multicomponent Impedance Diagrams** – in P. Vashista; J. N. Mundy & G.K. Shenoy (Editores) - Elsevier North Holland (1979) pg. 185-188.
- [4.2.5] Silvania Lanfredi – **Síntese e Caracterização por Espectroscopia de Impedância das Cerâmicas de NaNbO_3 e das Soluções Sólidas $\text{Na}_{1-x}\text{Li}_x\text{NbO}_3$ e $\text{Na}_{1-x}\text{K}_x\text{NbO}_3$** – Tese de Doutorado – UFSCar (1998).
- [4.3.1] Tsutomu Minami — **Fast Ion Conducting Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 73 (273-284) 1985.
- [4.3.2] S. Wakabayashi — **Vidros Especiais, Suas Propriedades e Aplicações (em japonês)** (Masayuki Yamane – Nippon Kikaku Kyokai, Tóquio: 1989) pg. 32-48.
- [4.3.3] Malcolm D. Ingram — **Ionic Conductivity in Glass** — Physics and Chemistry of Glasses Vol. 28 No. 6 (215-234) December 1987.
- [4.3.4] Adalbert Feltz — **Structure and Electrical Conductivity** — in **Glass Science and Technology, Vol. 4A** — D. R. Uhlmann and N. J. Kreidl (Editors) (Chapter 3: Academic Press: 1994), pgs. 119-165.
- [4.3.5] Malcolm D. Ingram and A. H. Jean Robertson — **Ion Transport in Glassy Electrolytes** — Solid State Ionics Vol. 94 (49-54) 1997.
- [4.3.6] W. Beier and G. H. Frischat — **Transport Mechanisms in Alkali Silicate Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 73 (113-133) 1985.
- [4.3.7] G. H. Frischat — **Ionic Diffusion in Oxide Glasses** — (Trans Tech Publications: 1975).
- [4.3.8] Jerry Zarzycki — **Glasses and the Vitreous State** (Cambridge University Press: 1991).
- [4.3.9] Adalbert Feltz — **Amorphous Inorganic Materials and Glasses** (VCH: 1993).
- [4.3.10] Stephen Elliott — **Physics of Amorphous Materials** (Longman Sci. & Tech: 1990).
- [4.3.11] Denis Ravaine and Jean Louis Souquet — **A Thermodynamic Approach to Ionic Conductivity in Oxide Glasses. Part 1: Correlation of The Ionic Conductivity with the Chemical Potential of Alkali Oxide in Oxide Glasses** — Physics and Chemistry of Glasses Vol. 18 No. 2 (27-31) 1977.
- [4.3.12] Denis Ravaine and Jean Louis Souquet — **A Thermodynamic Approach to Ionic Conductivity in Oxide Glasses. Part 2: A Statistical Model for the Variations of the Chemical Potential of the Constituents in Binary Alkali Oxide Glasses** — Physics and Chemistry of Glasses Vol. 19 No. 5 (115-120) 1978.
- [4.3.13] Malcolm D. Ingram — **Ionic Conductivity and the Weak Electrolyte Theory of Glass** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 38 & 39 (371-376) 1980.
- [4.3.14] M. Tomozawa, J. F. Cordaro and M. Singh — **Applicability of Weak Electrolyte Theory to Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 40 (189-196) 1980.
- [4.3.15] M. A. Kanehisa — **Alkali Content Dependence of the Ionic Conductivity of Oxide Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 151 (155-159) 1992.
- [4.3.16] R. J. Elliott, L. Perondi and R. Barrio — **Ionic Conduction in $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3+x\text{Li}_2\text{O}$** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 168 (167-178) 1994.
- [4.3.17] Martin & Angel, citados em [4.3.10].
- [4.3.18] Arun Varshneya — **Fundamentals of Inorganic Glasses** (Academic Press: 1994).
- [4.3.19] Jean Louis Souquet, Michel Duclot and Michel Levy — **Ionic Transport Mechanisms in Oxide Based Glasses in the Supercooled and Glassy States** — Solid State Ionics Vol. 105 (237-242) 1998.
- [4.3.20] A. Pradel, F. Henn, J. L. Souquet and M. Ribes — **Use of a Thermodynamic Model to Interpret Li^+ Ionic Conduction in Oxide and Sulphide Binary Glasses** — Philosophical Magazine B Vol. 60 No. 6 (741-751) 1989.
- [4.3.21] Annie Pradel and Michel Ribes — **Ionically Conductive Chalcogenide Glasses** — Journal of Solid State Chemistry Vol. 96 (247-257) 1992.
- [4.3.22] A. Pradel, G. Taillades, C. Cramer and M. Ribes — **Ion Dynamics in Superionic Chalcogenide Glasses Studied in Large Frequency and Temperature Ranges** — Solid State Ionics Vol. 105 (139-148) 1998.
- [4.3.23] Kia L. Ngai and Corneluis T. Moynihan — **The Dynamics of Mobile Ions in Ionically Conducting Glasses and Other Materials** — Materials Research Bulletin Vol. 23 No. 11 (51-56) 1998.
- [4.4.1] N. Tallan (Editor) – **Electrical Conductivity in Ceramics and Glass** – Part A, Chapter 1 (Marcel Dekker: 1974).
- [4.4.2] Robert H. Doremus – **Glass Science** (New York, Wiley: 1973).

5. Materiais & Métodos

São a seguir descritos com detalhes os procedimentos de obtenção das amostras de vidros condutores iônicos e a preparação para os experimentos de caracterização realizados.

5.1 Materiais Utilizados & Preparação

5.1.1 Composições e Propriedades

Todos os vidros, listados na Tabela 5.1.1, foram preparados a partir de reagentes analíticos padrão P.A. de carbonatos, sulfatos e óxidos, cuja procedência está listada na Tabela 5.1.2. Uma lista de todas as amostras produzidas e suas características, como facilidade de cristalização, caráter higroscópico ou qualidade ótica encontra-se nas Tabelas 5.1.3 de *a)* a *e)*. Uma excelente referência muito pouco citada de propriedades e também teoria sobre vidros é a [5.1.1].

Tabela 5.1.1: Composições de Vidros Condutores produzidos no Laboratório (em mol%).

Vidros Sílico-Sulfatados de Lítio		Vidros Silicatos de Sódio	
30Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·55SiO ₂		30Na ₂ O·70SiO ₂	
35Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·50SiO ₂		35Na ₂ O·65SiO ₂	
40Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·45SiO ₂		40Na ₂ O·60SiO ₂	
25Li ₂ O·10Li ₂ SO ₄ ·65SiO ₂		45Na ₂ O·55SiO ₂	
25Li ₂ O·25Li ₂ SO ₄ ·50SiO ₂		50Na ₂ O·50SiO ₂	
35Li ₂ O·10Li ₂ SO ₄ ·55SiO ₂			
Vidros Sílico-Sulfatados de Sódio		Vidros à base de Boratos e outros	
30Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂		30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20SiO ₂	
35Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂		30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	
40Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·45SiO ₂		40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	
45Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·40SiO ₂		40Na ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	
50Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·35SiO ₂		30K ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	
30Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·60SiO ₂		30CaO·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	
35Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂		40CaO·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	
35Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·60SiO ₂		30BaO·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	
40Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂		40BaO·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	
45Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂		30Li ₂ O·60B ₂ O ₃ ·10TiO ₂	
		40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10TiO ₂	
Vidros Silicatos de Lítio		30Li ₂ O·50P ₂ O ₅ ·20Al ₂ O ₃	
35Li ₂ O·65SiO ₂		20Li ₂ O·35PbO·45SiO ₂	
40Li ₂ O·60SiO ₂		32,1Li ₂ O·64,3B ₂ O ₃ ·3,6SiO ₂	
		30,8Li ₂ O·61,5B ₂ O ₃ ·7,7SiO ₂	
		27,3Li ₂ O·54,5B ₂ O ₃ ·18,2SiO ₂	

Composições de aproximadamente 80 gramas foram pesadas em uma balança analítica *Mettler* modelo H15, de décimos de mg, e fundidas em um cadinho de platina-ródio-ouro 87/10/3% com 100ml de capacidade e 90g da *Vectra JMP*.

A fusão foi efetuada em forno elétrico, montado em nosso laboratório, de resistências SiC *Globar*, revestimento cerâmico *Duraboard 1600* e cimento *Fiberfrax QF180*, todos da *Carborundum do Brasil*, a temperaturas de até 1400°C. O termopar é de Pt-Pt/Rh (tipo B) e o controlador *JR/C*, ambos da *Ecil S.A. Produtos de Medição e Controle*. O esquema deste forno encontra-se com detalhes no Apêndice.

Tabela 5.1.2: Procedência dos principais materiais utilizados para a preparação das amostras vítreas.

Produto	Fórmula Molecular	Procedência
Sílica	SiO ₂	<i>Iota Quartz</i>
Ácido Bórico	H ₃ BO ₃	<i>Synth</i>
Carbonato de Lítio	Li ₂ CO ₃	<i>Synth</i>
Carbonato de Sódio	Na ₂ CO ₃	<i>Dinâmica</i>
Carbonato de Potássio	K ₂ CO ₃	<i>CAAL</i>
Sulfato de Lítio Monohidratado	Li ₂ SO ₄ ·H ₂ O	<i>Vetec</i>
Sulfato de Sódio	Na ₂ SO ₄	<i>Dinâmica</i>
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	<i>Carlo Erba</i>
Óxido de Chumbo	PbO	<i>Vetec</i>
Óxido de Fósforo	P ₂ O ₅	<i>Vetec</i>
Nitrato de Lítio	LiNO ₃	<i>Vetec</i>
Nitrato de Sódio	NaNO ₃	<i>Dinâmica</i>
Dióxido de Titânio	TiO ₂	<i>CAAL</i>

Tabela 5.1.3 a) Composições efetuadas, em mol% de Vidros Sílico-Sulfatados de Lítio.

Vidro	Temperatura Fusão/ Tratamento Térmico	Propriedade(s)
30Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	1400°C/300°C	Cristalizou parcialmente
35Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	1400°C/300°C	Cristalizou
40Li ₂ O·15Li ₂ SO ₄ ·45SiO ₂	1400°C/300°C	Cristalizou totalmente
25Li ₂ O·10Li ₂ SO ₄ ·65SiO ₂	1400°C(1h)/330°C/400°C (1h)	OK
25Li ₂ O·25Li ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	1400°C(1h)/330°C	Cristalizou
35Li ₂ O·10Li ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	1350°C/300°C/400°C (3h)	OK

Tabela 5.1.3 b) Composições efetuadas, em mol% de Vidros Sílico-Sulfatados de Sódio.

Vidro	Temperatura Fusão/ Tratamento Térmico	Propriedade(s)
30Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	1400°C/300°C	Levemente opaco
35Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	1400°C/300°C	Ficou vermelho após tratamento térmico
40Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·45SiO ₂	1400°C/300°C	OK. Higroscópico
45Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·40SiO ₂	1400°C/300°C	OK. Higroscópico
50Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·35SiO ₂	1400°C/300°C	Cristalizou totalmente
30Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·60SiO ₂	1400°C/350°C	OK
35Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	1400°C/350°C	OK
35Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·60SiO ₂	1400°C/350°C	Higroscópico
40Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	1400°C/350°C	OK

45Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	1400°C/350°C	OK
--	--------------	----

Algumas amostras receberam tratamento térmico apropriado, geralmente 100°C abaixo da temperatura de transição vítrea (T_g) sobre uma placa de aço inox de paredes móveis, como indicado nas Tabelas 5.1.3. Em boa parte destas amostras verificou-se a ocorrência de *estrias*, paralelas ao plano de deposição. Decidimos cortar as lâminas paralelamente ao plano de deposição do material fundido, utilizando o sistema de corte *ISOMET*, da *Buehler*, com serras diamantadas de 12,7cm (diâmetro) × 0,4mm (espessura) e 10,2cm (diâmetro) × 0,3mm (espessura). O formato final, retangular, foi obtido através de um sistema de corte e polimento artesanais.

Tabela 5.1.3: c) Composições efetuadas, em mol% de Vidros Silicatos de Lítio.

Vidro	Temperatura Fusão/ Tratamento Térmico	Propriedade(s)
35Li ₂ O·65SiO ₂	1400°C/300°C	OK
40Li ₂ O·60SiO ₂	1400°C/300°C/400°C (2h)	OK

Tabela 5.1.3 d) Composições efetuadas, em mol% de Vidros Silicatos de Sódio.

Vidro	Temperatura Fusão/Tratamento Térmico	Propriedade(s)
30Na ₂ O·70SiO ₂	1400°C/350°C	
35Na ₂ O·65SiO ₂	1400°C/350°C	Frágil. Com bolhas
40Na ₂ O·60SiO ₂	1400°C/350°C/400°C (2h)	OK
45Na ₂ O·55SiO ₂	1400°C/350°C/450°C (2h)	Frágil. Higroscópico
50Na ₂ O·50SiO ₂	1400°C/300°C	Cristalizou metade

Tabela 5.1.3 e) Composições efetuadas, em mol% de Vidros à base de Boratos.

Vidro	Temperatura Fusão/ Tratamento Térmico	Propriedade(s)
30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20SiO ₂	1200°C(1h)/300°C/400°C(1h)	OK
30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃		OK
40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	1050°C/350°C	OK
40Na ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	1050°C(1h)/190°C	Cristalizou metade
30K ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃		OK
30CaO·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	1400°C/350°C/400°C (2h)	OK
40CaO·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	1400°C/350°C/400°C (2h)	OK
30BaO·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	1400°C/350°C/400°C (2h)	OK
40BaO·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	1400°C/350°C/400°C (2h)	OK
30Li ₂ O·60B ₂ O ₃ ·10TiO ₂	1150°C	Cristalizou
40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10TiO ₂	1000°C/190°C	Cristalizou
30Li ₂ O·50P ₂ O ₅ ·20Al ₂ O ₃	1250°C	Cristalizou
20Li ₂ O·35PbO·45SiO ₂	1400°C/330°C/400°C (1h)	Frágil

Como resumo, seguem dois diagramas de fases dos sistemas sílicos-sulfatados de sódio e de lítio, nas Figs. 5.1.1 e 5.1.2:

Fig. 5.1.1: Diagrama de Composições do Sistema $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot\text{SiO}_2$.

Fig. 5.1.2: Diagrama de Composições do Sistema $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot\text{SiO}_2$.

5.1.2 Fusão para Obtenção de Vidro

A operação de fusão para obtenção de um vidro começa com a colocação da fornada no tanque do forno, no caso industrial, e no cadinho, no caso do laboratório. No Apêndice encontra-se um esquema de montagem, com informações sobre a estrutura e materiais utilizados, de um forno de SiC de até 1400°C utilizado nesta Dissertação. As informações desta subseção são baseadas nas referências [5.1.1] e [5.1.2].

A fornada deve consistir dos componentes misturados na melhor forma possível, ou seja, não deve haver blocos separados de cada componente. Isto é fundamental para se obter um vidro bem homogêneo.

Outro ponto que deve ser levado em conta é o fato de que, dependendo da natureza do(s) componente(s) pode(m) haver decomposição térmica das moléculas, que emite(m) gás(es), capaz(es) de ocasionar o aumento de volume do material fundido, podendo causar o transbordamento. Em casos como esse é necessário controlar a massa (ou volume) inicial da fornada.

(a) A Formação da Massa Fundida

Os cadinhos usados no laboratório têm, em geral uma abertura de diâmetro próxima da altura do mesmo. O volume da massa que deve ser colocado no cadinho, a fim de efetuar o aquecimento prévio (isto é, apenas para fundir a massa) não deve ser superior a 50% do volume do cadinho. O restante da fornada deve ser acrescentado quando a massa inicial estiver totalmente fundida.

A operação acima é para evitar que haja derramamento da massa fundida. O aquecimento prévio deve ser rápido. A rapidez desta etapa é exigida para evitar que a massa fundida transborde devido a um eventual gás formado na decomposição térmica. Isto é, é necessário passar da fase sólida muito rapidamente para a fase líquida de baixa viscosidade, de maneira que as bolhas gasosas formadas sejam rompidas e os gases, expelidos.

Para esta operação é conveniente deixar o forno à temperatura de aquecimento prévio, introduzindo o cadinho com a massa inicial diretamente no forno. Esse cuidado é necessário, especialmente para os compostos H_3BO_3 , Na_2CO_3 , Li_2CO_3 , etc.

Cerca de 15 a 20 minutos são necessários para introduzir o restante da fornada após a fusão completa da massa inicial e o término da formação de gás durante o aquecimento prévio. A fusão da massa restante adicionada, em geral, é muito mais rápida.

O primeiro ponto essencial na obtenção de um vidro é liquefazer o mais rapidamente possível a fornada.

A introdução do restante da fornada no cadinho com a massa inicial fundida não provoca o transbordamento; por isso em geral, pode-se encher (quase) o cadinho.

Na fase do aquecimento prévio, a condutividade térmica da massa é baixa e, em consequência, a liquefação se inicia na superfície e o gás formado no interior é impedido de sair facilmente; o aumento da força de expulsão do gás provoca o derramamento. Já quando o restante da fornada é adicionado, com a massa fundida com o aquecimento prévio, o gás formado escapa facilmente através do líquido muito pouco viscoso.

A operação de acrescentar o restante da fornada deve ser rápida, principalmente, para minimizar a redução da temperatura. Se numa primeira vez não for possível introduzir a massa restante, deve-se esperar que a massa adicionada se funde totalmente, para então adicionar o que sobrou.

Terminada a introdução do restante da fornada, é necessário estabilizar a temperatura do forno àquela pré-estabelecida, pelo tempo, também pré-estabelecido.

(b) *Transparência e Homogeneidade*

(i) *Transparência*

Quando todas as componentes sólidas de uma fornada estão totalmente fundidas, tem-se uma *fornada livre* (*batch free*). No líquido de fornada livre, se não for tomado um cuidado especial, a fusão das componentes arrasta partículas da atmosfera. O tempo da fornada livre é baseado em:

- I. o tempo para as bolhas de ar serem levadas para a superfície;
- II. o tempo para haver uma interdifusão das componentes, resultando uma homogeneização
- III. A duração da volatilização de alguns componentes através da superfície do líquido, causando uma alteração da composição.

As pequenas bolhas no meio da massa fundida sobem até a superfície com uma velocidade v de acordo com a equação:

$$v = \frac{2}{9} r^2 g \left(\frac{d - d'}{\eta} \right)$$

onde r = raio da bolha; g = aceleração da gravidade; d = densidade do líquido; d' = densidade do gás da bolha; η = viscosidade do líquido.

As bolhas com diâmetro $r < 1\mu\text{m}$ são absorvidas pelo líquido e não sobrevivem. Assim, aquelas que subsistirem terão $r > \mu\text{m}$.

A viscosidade η depende da temperatura. Supondo que o diâmetro da menor bolha possível seja $1\mu\text{m}$, a partir da temperatura à profundidade do líquido é possível calcular o tempo mínimo para uma bolha chegar à superfície e desaparecer. Além desse tempo, existe o tempo que a bolha ficou aderida à parede do cadinho. Esse tempo depende da natureza do cadinho. Por exemplo, a alumina-cerâmica favorece a aderência da bolha na superfície da parede.

Tabela 5.1.4: Variação da composição devido à volatilização de Na_2O em vidros silicatos. Ver [5.1.3].

Na_2O		SiO_2	
Composição Inicial	Depois 2h	Composição Inicial	Depois 2h
12,0	11,8	88,0	88,2
20,0	19,5	80,0	80,5
24,0	23,3	76,0	76,7
28,0	27,0	72,0	73,0
32,0	30,8	68,0	69,2

Enquanto demora a subida das bolhas de ar para produzir um líquido límpido e transparente, processa-se a interdifusão e homogeneização, mas pode aumentar a volatilização alterando a composição inicial desejada.

A volatilização de um componente provoca um gradiente de concentração da superfície para o interior. O vidro resultante pode apresentar um gradiente de índice de refração perto da superfície.

A volatilização é mais comum nos compostos de Pb, B, Na e K, podendo chegar a 10% do conteúdo inicial. A Tabela 5.1.4 fornece a composição inicial e depois de 2 horas de fusão, em 1500°C, de vidros do sistema Na₂O-SiO₂.

A Tabela acima mostra que, quanto maior a porcentagem inicial de Na₂O a quantidade de volatilização é maior. Este resultado alerta para esse problema quando esse tipo de variação da composição torna-se importante.

(ii) Homogeneidade

A produção de vidro plano ou vidro para vasilhames é feita num tanque de forno de cerca de 1m de profundidade e alguns metros de dimensões horizontais, sendo o processo contínuo. O material colocado no tanque permanece entre 10 e 20 horas até passar por moldes. Durante este tempo, além da interdifusão das diferentes componentes, a massa sofre agitação devido ao fluxo de convecção do fluido e no final do processo encontra-se homogeneizada.

No laboratório, a quantidade de massa para se obter o vidro é pequena e o tempo de fusão é de poucas horas, além de não haver convecção do fluido dentro do cadinho, por isso é difícil de se obter vidro com alta homogeneidade.

Para tanto, agita-se a massa fundida antes de seu esfriamento, ou após o esfriamento rápido, pulverizando-se o vidro obtido em grãos de mais ou menos 1mm de dimensão e refunde-se tudo.

A agitação da massa fundida pode ser feita usando uma vareta de Pt ou de sílica. Agitar uma vez é melhor do que nada, porém o ideal seria mais vezes. É necessário lembrar que há a possibilidade de volatilização de alguns dos componentes, durante a agitação, acusando um gradiente de concentração que por sua vez pode dar origem a estrias.

Por outro lado, quando se funde pela segunda vez o vidro pulverizado, uma mistura bem feita do pó favorece a homogeneização. Há, porém, nesse método um pequeno senão: o material pulverizado leva consigo o ar, formando bolhas na massa fundente, de modo que se deve dar tempo às bolhas serem expelidas do líquido. Um cadinho de boa abertura também facilita a eliminação destas bolhas.

A Tabela 5.1.5 fornece dados de vidros com composição 20Na₂O·10CaO·70SiO₂ (mol%) obtidos sob diversas condições de fusão. A diferença de índice de refração em relação ao vidro padrão indica a homogeneidade.

Tabela 5.1.5: Homogeneidade de vidros 20Na₂O·10CaO·70SiO₂ mol% obtidos sob diferentes condições de fusão. Ver [5.1.3].

Condição de Fusão de Agitação	Homogeneidade Desvio em relação ao padrão
Somente a convecção (1450°C; 3h)	$15,4 \times 10^{-4}$
Agitação com vareta de Pt, 10 vezes	$7,9 \times 10^{-4}$
Agitação com vareta de Pt, 20 vezes	$3,7 \times 10^{-4}$
Agitação com vareta de Pt, 30 vezes	$2,2 \times 10^{-4}$
Refusão (1450°C; 0,5h) de pó de vidro com granulação entre 0,13 e 0,17mm	$1,3 \times 10^{-4}$

(c) Molde e Esfriamento Rápido

A viscosidade da massa fundida transparente e homogênea tem um valor entre 10 e 100 dPa.s, enquanto que a da massa para ser moldada precisa ter $\eta \approx 10^3$ e 10^4 dPa.s.

Na produção industrial de garrafas, pratos... etc, de vidro, com centenas de unidades produzidas por minuto, a massa fundida em aproximadamente 1300°C passa por uma secção onde ela é esfriada até cerca de 1100°C, que é a temperatura apropriada para a moldagem. A seguir o material passa por um recozimento.

Na produção de vidro de laboratório em geral não é possível passar toda a massa fundida do cadinho para o molde de esfriamento. Usualmente a massa que se solidifica dentro do cadinho é refundida.

Para se ter uma idéia da viscosidade da massa fundida no momento da moldagem, agita-se o cadinho em forma circular por 2 ou 3 vezes. Enquanto a viscosidade for baixa, a massa líquida comporta-se como a água num vasilhame submetido ao mesmo movimento; o material fundido recebe a ação da força centrífuga e tenta subir ao longo da parede interna. Se a temperatura reduzir-se até alcançar uma viscosidade próxima de 10^3 dPa·s, o movimento circular cessa e somente se observa uma ondulação na superfície ainda líquida. Este é o momento de despejar o material sobre o molde. Em alguns minutos a massa fundida adquire maior viscosidade e deixa de escorrer; por isso a operação de despejo deve ser rápida.

O vidro no molde deve ser colocado imediatamente num forno de recozimento. É útil derramar uma pequena porção sobre a placa metálica para servir de comparação da amostra.

(d) Limpeza do Cadinho

Os cadinhos de alumina ou de sílica não são reutilizáveis, exceto quando pretende-se obter vidros com a mesma composição.

Já os cadinhos de Pt e suas ligas, como a de Pt-Rh-Au podem ser reutilizados várias vezes, porém cada vez com o cuidado de limpá-los adequadamente. Se o vidro for de silicato, há duas maneiras de limpá-lo:

- I. Deixar o cadinho revirado, fazendo escoar o vidro e depois limpá-lo com ácido. Geralmente usa-se HCl, H₂SO₄ ou HF ou ainda misturas destes. O ataque químico passa a ser mais rápido se se deixar o sistema sob aquecimento, com os cuidados necessários.
- II. Realizar antes uma limpeza tentando dissolver com carbonato de sódio, ácido bórico ou tetraborato de sódio, produtos que diminuem a viscosidade dos vidros, facilitando a remoção. A seguir procede-se com a limpeza a partir de ácidos.

5.2 Métodos e Equipamentos

5.2.1 Espectroscopia de Chama

Para a análise da composição dos materiais, principalmente do teor de Li, Na e S nas amostras, que podem ter uma perda significativa por volatilização (conforme visto em 5.1) efetuou-se um procedimento químico de separação. Primeiramente seguiu-se uma rota química, onde foram solubilizadas as amostras previamente preparadas na forma de pó com aproximadamente 250g, num forno de microondas focalizado (marca SPEX 350) em duas etapas:

(a₁) Aplicação de 3ml de HCl sob potência de 20% do microondas por 15 min.

(a₂) Aplicação de 1ml de HNO₃ sob mesmas condições.

(b₁) Aplicação de 5ml de HCl sob potência de 10% do microondas por 10 min.

(b₂) Aplicação de 5ml de H₂O₂ sob mesmas condições.

Em segundo lugar todas as amostras foram avolumadas em balão de ensaio de 50ml com água deionizada. O resíduo sólido resultante (SiO₂) foi filtrado e sua massa medida. A partir destas soluções foi tomado o espectro de emissão num espectrofotômetro de chama SPECTROFLAME [5.2.1]. O método utilizado é conhecido como *Método da Adição-Padrão*: antes da medida de emissão da amostra analisa-se uma quantidade conhecida do(s) elemento(s) desejado(s) em solução. O padrão é submetido às mesmas interferências e torna-se possível a análise por comparação direta. A razão para tal procedimento deve-se à proporção entre a energia da radiação da chama em um dado comprimento de onda característico do elemento em estudo ser proporcional à concentração dos elementos quando devidamente calibrado [5.2.2]. O experimento foi efetuado pela Profa. Dra. Elisabeth de Oliveira e pelo Sr. José Maia, do Laboratório de Espectrometria de Emissão Atômica do IQ-USP.

5.2.2 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos no LCT – Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento da Engenharia de Minas da Escola Politécnica da USP. Utilizou-se um difratômetro Philips modelo PW1710, com o auxílio técnico da Dra. Gabriela Campos Fonzaglia. Em todos os difratogramas revelou-se o caráter amorfo, pois não foram observadas linhas estreitas, características de materiais cristalinos. O valor de 2θ relativo aos picos de difração mais amplos foi fornecido pelo próprio programa de aquisição de dados.

Tabela 5.2.1: Parâmetros experimentais para Difração das amostras.

Radiação: linha K _α -Cu (K _{α1} = 1,540Å e K _{α2} = 1,544Å)
Tensão: 40kV
Corrente: 40mA
Passo do Ângulo: 0,05°
Tempo de Exposição por Amostra: 4 min 10s
Intervalo: de 5 a 150°

O difratômetro possui um arranjo análogo à Câmara de Debye-Scherrer, própria para o uso do *Método do Pó*. Nela, cada rotação θ da superfície da amostra em relação ao feixe incidente o detector varia sua posição de 2θ.

Os parâmetros experimentais utilizados estão indicados na Tabela 5.2.1.

5.2.3 Medições de Condutividade Elétricas

Genericamente o trabalho principal desta Dissertação consiste em aplicar um estímulo elétrico (uma tensão ou voltagem) a um material sob dois eletrodos iguais e observar a resposta (a corrente ou tensão resultante). As medições foram efetuadas em corrente contínua (CC) em nosso laboratório e corrente alternada (CA) no *Grupo de Cerâmicas Eletro-Eletrônicas* do Prof. Reginaldo Muccillo, IPEN.

Um bom contato elétrico foi garantido com prata condutora PC-200 da *Joint Metal*, com teor de 45% de prata e resistência superficial de $0,03$ a $0,05\Omega/\text{cm}^2$ fornecida pelo fabricante. Seguimos a sugestão do mesmo com respeito à *cura* do material, e procedemos com todas as amostras a 150°C por 1h.

Todas as medições foram realizadas em atmosfera ambiente. Uma boa referência ligada a este assunto encontra-se em [5.2.3].

(a) Medidas em Corrente Contínua (CC)

Fig. 5.2.1: Diagrama esquemático da estrutura interna do forno de medição de condutividade e câmara de implante iônico. Dados: diâmetro externo: 19,2cm; interno: 10,0cm; altura externa: 28,7cm; interna: 19,0cm; diâmetro do eletrodo: 3,2cm; resistência de 44Ω , com suporte de refratário cilíndrico.

Utilizamos um pequeno forno cilíndrico preparado pelo Prof. Dr. Keizo Yukimitu durante seu doutoramento [5.2.4] neste laboratório e o reconstruímos para esta específica caracterização, modificando os eletrodos, circuito, fixação da amostra e revestimento térmico. O esquema deste encontra-se na Fig. 5.2.1. Junto a este forno usamos um controlador de temperatura ECIL JR, uma fonte de tensão Lambda, da *Lambda Electronics Co.*, cedida pelo Departamento de Física Nuclear do IFUSP, de até 40V e bastante estável; e ainda um eletrômetro modelo Keithley 610C, da *Keithley Instruments*, que mede correntes de 10^{-1} a 10^{-11} A. Os eletrodos são de níquel e o termopar de níquel-cromo (tipo K) encontra-se o mais perto

possível do porta-amostras. Foram utilizadas baixas tensões, entre 100 e 200mV. O esquema de aquisição está esboçado na Fig. 5.2.2.

Fig. 5.2.2: Esquema sistema de aquisição de dados em CC.

Fig. 5.2.3: Curva de calibração do sistema sob condutividade CC. A resistência medida é o resultado da razão entre a voltagem na fonte de alimentação V_f e a corrente I .

Para as medidas de condutividade sob campo elétrico intenso, trocamos a fonte de até 40V por outra da marca Tectronic, que alcança 1000V, mantendo o sistema de aquisição, como mostrado na mesma Fig. 5.2.2.

Uma curva de calibração deste sistema foi obtida através de resistências-padrão, com erro fornecido pelo fabricante de 1% do valor nominal. O sistema em questão mostrou-se confiável, como indicado na Fig. 5.2.3.

(b) Medidas em Corrente Alternada (CA)

A Espectroscopia de Impedância (EI) é um eficiente método de caracterização de materiais dielétricos. Seu propósito é investigar a dinâmica de cargas no volume de uma amostra ou nas regiões de interface de qualquer tipo de material, seja sólido ou líquido; ou do tipo iônico, semiconductor, misto (iônico e eletrônico), e mesmo isolante.

Nesta Dissertação iremos nos voltar ao caso específico de materiais condutores iônicos sólidos. Uma imensa gama de processos microscópicos fundamentais ocorre no interior do material eletricamente estimulado. Neste trabalho efetuamos medições de impedância que podem ser consideradas do tipo padrão, ou seja, medir diretamente a amplitude e o ângulo de fase de uma tensão que varia senoidalmente com a frequência, ou ainda, mede-se as partes real e imaginária da corrente resultante a uma dada frequência (como visto no Capítulo 4.2).

O equipamento utilizado é um impedancímetro HP 4192A (ver Fig. 5.2.4), cuja frequência pode variar de 5Hz a 13MHz, e a tensão aplicada pode variar de 10 a 200mV. O esquema de análise e medição, câmara de medida, assim como o equipamento em si, pode ser visto na Fig. 5.2.5.

Fig. 5.2.4: Impedancímetro HP4192A 5Hz a 13MHz. No painel, da esquerda para a direita, estão indicados os valores de $Z'(\Omega)$, $Z''(\Omega)$ e $f(\text{Hz})$.

O forno e a câmara são do próprio grupo do IPEN. A câmara, feita de *Inconel-600*, suporta 3 amostras por vez, e seus eletrodos são de platina, com diâmetro de 1,7cm, como mostrado na Fig. 5.2.6. O termopar é do tipo K (níquel-cromo) e está situado no meio do porta-amostras.

Fig. 5.2.5: Diagrama esquemático do sistema de aquisição de dados em CA.

Fig. 5.2.6: Detalhe da Câmara de Medida.

Seguem também dois espectros de Espectroscopia de Impedância de duas amostras condutoras vítreas em função da temperatura, Figs. 5.2.7 e 5.2.8.

O programa de análise utilizado foi o ZView versão 1.5, com distribuição gratuita [5.2.5]. A Fig. 5.2.9 mostra o programa em ação, analisando os resultados da Fig. 5.2.8.

Fig. 5.2.7: Exemplo de um Diagrama de Impedância Complexa de vidro $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ mol% a 100°C . O primeiro semicírculo, à esquerda, representa um circuito R-C. Já o segundo, uma possível fase do sistema. Os números positivos indicados representam os logaritmos (na base 10) das frequências do campo elétrico (em Hz).

Fig. 5.2.8: Diagrama de Impedância Complexa do vidro $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ mol% a 110°C .

Fig. 5.2.9: Programa de Análise Zview 1.5, apresentando os resultados de Impedância Complexa do vidro 40Na₂O·15Na₂SO₄·45SiO₂ mol% a 110°C da Fig. 5.2.8: $Z'(\Omega) \times Z''(\Omega)$ e *fitting* (em vermelho), módulo de $Z(\Omega) \times f(\text{Hz})$ e $\phi(^{\circ}) \times f(\text{Hz})$. Os pequenos quadrados delimitam os limites de análise.

Na Fig. 5.2.9 acima são fornecidos (pelo programa) no diagrama $Z'(\Omega) \times Z''(\Omega)$ alguns valores característicos do ajuste de um semicírculo aos dados:

- (i) Coordenadas do centro do semicírculo (em Ω): Real and Imaginary Centers.
- (ii) Diâmetro e desvio: Diameter and Deviation.
- (iii) Pontos de intersecção do semicírculo com a abscissa (em Ω): Low and High Intercept.
- (iv) Ângulo de descentralização do semicírculo (ϕ em graus): Depression Angle.
- (v) Frequência de relaxação $\omega_0 = 2\pi f_0$ (em radianos): w_MAX.
- (vi) Resistência (Z em Ω): Estimated R.
- (vii) Capacitância (C em F): Estimated F.

5.2.4 Absorção Ótica *UV-VIS-IR*

As medidas de Absorção Ótica foram realizadas no próprio laboratório, utilizando um Espectrofotômetro CARY 500, de 200nm até 3300nm, de feixe duplo, em lâminas de aproximadamente 1,5mm de espessura. O mesmo procedimento foi dado às caracterizações das lâminas por espectroscopia ótica e caracterização elétrica. Um esboço do aparelho está apresentado na Fig. 5.2.10. Todas as medidas de absorção ótica foram feitas em atmosfera ambiente, com a absorção do ar subtraída dos espectros.

Fig. 5.2.10: Diagrama esquemático de um Espectrofotômetro Cary modelo 50, similar ao Cary 500.

Fig. 5.2.11. Mesa de Polimento artesanal.

Preparamos as amostras no formato $1 \times 1 \times 0,1 \text{ cm}^3$ para ambas caracterizações utilizando uma mesa de corte e polimento artesanal, típica de ourives, adquirida na ABGM (*Associação Brasileira de Gemologia*). Dispõe de dois discos, um de Pb e outro de 20Pb-80Sn. Acopladas cada uma em um eixo, são movidas por um motor em velocidade constante, como mostrado na Fig. 5.2.11. Na mesa de corte utilizamos pós de carbeto de silício de várias granulações (320, 400 e 600). Já na mesa de polimento, quando é necessário, utilizamos óxido de cério, como mostrado na mesma Fig. 5.2.11.

Para um acabamento mais fino, utilizamos uma outra mesa ótica artesanal, com lixas metalográficas 600, 1000, panos especiais do tipo filtro e pós de SiC (600 e 1000) e alumina (5.0, 4.0 e $1.0 \mu\text{m}$ da *Buehler*), como mostrado na Fig. 5.2.12.

Fig. 5.2.12: Procedimento Experimental para polimento ótico, da esquerda para direita, utilizando respectivamente pós de alumina 5.0 e 1.0, e pós de carbeto de silício 1000 e 600.

5.2.5 Retroespalhamento de Rutherford

As medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI), situado no DFN/IFUSP. A operação do equipamento teve o auxílio dos técnicos Marcos Antonio Rodrigues e Rodrigo de Deus Reinaldo.

Os componentes básicos do equipamento utilizado para a realização do experimento estão esquematizados na Fig. 5.2.12 a seguir:

Fig. 5.2.12: Esquema do sistema RBS do LAMFI.

O sistema injetor é composto de uma fonte geradora de íons negativos ($^4\text{He}^-$), que são focalizados e pré-acelerados com energia de 22keV para a entrada do acelerador, o que se encontra em potencial terra. O acelerador é do tipo eletrostático da empresa NEC (National Electrostatic Corporation), modelo SDH tipo Pelletron, com arranjo TANDEM e tensão máxima do terminal em 1,7MV.

Os íons gerados são acelerados por uma diferença de potencial da ordem de MV até uma câmara de troca de cargas (*stripper*). No *stripper* os íons negativos colidem com N_2 , perdendo elétrons e formando íons positivos de $^4\text{He}^+$, ou seja, $^4\text{He}^{++}$. Estes íons são repelidos pelo terminal de alta tensão e acelerados em direção ao potencial terra no extremo oposto do tubo acelerador.

Após o tubo acelerador estão colocados, em linha, os quadrupolos magnéticos, que focalizam o feixe, e o ímã analisador, que seleciona a partícula desejada e a energia do feixe. Então o feixe passa por colimadores e finalmente entra na câmara de análise. Nela o feixe incidente colide com a amostra, é retroespalhado e detectado numa determinada geometria.

A câmara de análise é mantida em vácuo, da ordem de 10^{-6} a 10^{-7} Torr, por uma bomba turbo-molecular, e contém ainda uma pré-câmara para a troca de amostras. As partículas retroespalhadas que atingem o detector presente na câmara geram um sinal eletrônico que é pré-amplificado e processado por um multicanal. Este sinal do multicanal é transmitido a um microcomputador, através de um ADC (conversor analógico-digital, em inglês), gerando um espectro de contagens em função dos canais.

Para todos os espectros o detector estava posicionado a $\theta = 170^\circ$ em relação à direção de incidência do feixe. Para a caracterização da composição foi utilizado um feixe de $^4\text{He}^+$ com energia de 2,4MeV.

Os valores de corrente do feixe e a carga integrada foram fixados em 15nA e 30 μC , respectivamente. Esta corrente é baixa o suficiente para evitar qualquer danificação das amostras devido ao *pile up*.

A análise dos espectros foi realizada com a ajuda do programa de simulação de espectros RBS chamado RUMP [5.2.6]. Através da comparação do espectro simulado com o resultado experimental e com a análise química de Espectroscopia de Chama determinamos a composição das amostras implantadas por íons de Ag^+ . A calibração canal $\times$ energia foi realizada com espectros do elemento Au. Estes espectros foram obtidos com a mesma partícula incidente e a mesma energia do feixe.

Referências do Capítulo 5:

- [5.1.1] *Tetsuro Izumitani* – **Optical Glass** (Am. Inst. of Phys. Translation Series: 1986).
- [5.1.2] *Shiguo Watanabe* – **Propriedades Óticas e Espectroscópicas de Vidros** – Notas de Aula Curso de Pós-Graduação (1997).
- [5.1.3] *J. Ainsworth* – J. Soc. Glass Tech. 38 (1954) 501, citado por [5.1.2].
- [5.2.1] **SpectroFlame**: <http://www.spectro-ai.com>
- [5.2.2] *Galen W. Ewing* – **Métodos Instrumentais de Análise Química** (Edgard Blücher / EDUSP: 1972).
- [5.2.3] *Walter Maigon Pontuschka* – **Física dos Sistemas Amorfo**s - Notas de Aula Curso Pós-Graduação (IFUSP: 1997).
- [5.2.4] *Keizo Yukimitu* – **Eletrodifusão, Absorção Ótica e Termoluminescência no Quartzo e Berilo** – Tese de Doutorado (IFUSP: 1993).
- [5.2.5] **Programas ZView-ZPlot**: <http://www.scribner.com/zplot.html>
- [5.2.6] **Programa RUMP**: <http://www.genplot.com>

6. Resultados & Discussão

Neste Capítulo são apresentadas e comentadas as propriedades dos vidros condutores produzidos. Seguem resultados de composição de alguns vidros por *EEC*, estrutura por *DRX*, condutividades, propriedades óticas e também uma análise da composição por *RBS*.

6.1 Caracterizações por Espectroscopia Emissão de Chama

Na preparação das amostras por fusão e resfriamento rápido alguns materiais podem volatilizar durante o aquecimento, modificando a composição final. Foram efetuadas análises por Espectroscopia de Emissão de Chama (*EEC*). Esta técnica é bastante precisa na caracterização de metais alcalinos e alcalino-terrosos. O teor de sílica foi obtido a partir de separação, solubilização e ataque químico, com posterior filtragem, conforme demonstrado na Subseção 5.2.1. Os resultados encontram-se na Tabela 6.1.1.

Tabela 6.1.1: Análise de alguns materiais por *EEC* (em mol%). A incerteza é menor que 0,5mol%.

Vidro	Composição Obtida por <i>EEC</i>
35Li ₂ O·65SiO ₂	32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂ e traços de Na, K, Ca, S e Fe
SODA CAL	12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂ e traços de K, S, Fe e Al
30Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	38,1Na ₂ O·6,6Na ₂ SO ₄ ·55,2SiO ₂ e traços de K, Ca e Fe
40Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	42,4Na ₂ O·2,2Na ₂ SO ₄ ·55,3SiO ₂ e traços de K, Ca e Fe

Da tabela acima observa-se que o tempo de fusão das amostras (de aproximadamente 30min, como mostrado na Seção 4.1) não foi suficiente para volatilizar substancialmente os óxidos de lítio e sódio, mas o foi suficiente para o S do sal de sulfato de sódio. As perdas de Li₂O foram maiores, cerca de 6,6%, enquanto as perdas de Na₂O mostraram-se muito pequenas. No entanto esperadas, pelo fato do lítio ser mais leve que o sódio. A partir destes dados consideraremos os resultados da condutividade dos materiais, estimando a perda quando necessário. Para os dois primeiros vidros desta tabela realizamos ainda medições de composição por *RBS*, com os resultados apresentados na Seção 6.7, a seguir. Ainda nesta tabela, o único material não produzido no laboratório foi o vidro SODA CAL, um produto comercial na forma de lâmina. Sua composição é semelhante à de muitos outros vidros comerciais [6.1.1].

A idéia de se colocar um sal de sulfato de sódio (Na₂SO₄) foi a de justamente incrementar os vidros condutores com um teor maior de metais alcalinos, pois o vidro silicato com maior quantidade de Na₂O foi o de composição 50Na₂O·50SiO₂ mol% (desconsiderando a perda por volatilização), de difícil elaboração e altamente higroscópico, conforme [6.1.2-3]. Apesar destes entraves, as composições com o sal de sulfato apresentaram-se melhores; ainda que com perdas significativas de 56%, promoveram materiais com teor de sódio superior a 50%. Cabe ainda salientar que o enxofre (S) pode substituir a sílica (Si) na rede formadora, possibilitando a produção destes materiais. Espera-se que perdas correspondentes ocorram às outras amostras. A decomposição do sulfato obedece à equação: $\text{SO}_4^{-3} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{O}^{-2}$.

6.2 Análise por Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X de algumas composições sintetizadas sob mesmas condições e também do vidro comercial SODA CAL são apresentados nas figuras a seguir. Os resultados demonstram o caráter amorfo dos materiais estudados, apesar de haver indícios de microfases cristalinas.

Fig. 6.2.1: Difratograma de raios X do vidro SODA CAL ($12,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,6\text{CaO}\cdot 86,1\text{SiO}_2$ mol%, curva suavizada).

Fig. 6.2.2: Difratograma de raios X do vidro $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 65\text{SiO}_2$ mol%, curva suavizada.

Fig. 6.2.3: Difratomogramas de raios X dos vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ e $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%), curva suavizada.

Poucas referências indicam estudos estruturais relacionados à condutividade. Dentre elas as mais recentes encontram-se em [6.2.1-3].

Fig. 6.2.4: Difratomogramas de raios X dos vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol%), curva suavizada.

Fig. 6.2.5: Difratomogramas de raios X dos vidros $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$ (mol%), curva suavizada.

Fig. 6.2.6: Difratomogramas de raios X dos vidros $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ e $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ (mol%), curva suavizada.

6.3 Análise da Condutividade em CC

A seguir são mostradas as curvas de condutividade em corrente contínua de vidros condutores, conforme procedimento experimental descrito na Subseção 5.2.3. Os resultados apresentam um comportamento do tipo Arrhenius entre a temperatura ambiente e 425°C. Nota: o siemen (S) é uma unidade bastante utilizada em Espectroscopia de Impedância, e cuja definição é: $S \equiv 1/\Omega$.

6.3.1 Comparações entre Vidros Condutores Iônicos

Fig. 6.3.1: Condutividade de Vidros SODA CAL, mostrando a reprodutibilidade de duas medidas.

Conforme derivado na Seção 4.3 a dependência da condutividade iônica com a temperatura pode ser expressa por:

$$\sigma = \frac{C}{T} \exp(E_A/k_B T)$$

onde σ é a condutividade, C é uma constante, T é a temperatura, k_B a constante de Boltzmann.

O gráfico $\log(\sigma T) \times 1/T$ fornece então um segmento de reta, com coeficiente angular proporcional à energia de ativação para condução E_A . Entretanto a precisão experimental geralmente não é suficiente para evidenciar qualquer diferença entre os gráficos $\log(\sigma T) \times 1/T$ e $\log(\sigma) \times 1/T$, sendo comum a representação dos resultados experimentais em qualquer uma dessas formas, conforme [6.3.1].

Na Fig. 6.3.1 verifica-se a boa reprodutibilidade das medidas no sistema SODA CAL (12,2Na₂O·1,6CaO·86,1SiO₂ mol%). Importante é notar que a escolha da temperatura de comparação de 150°C das condutividades baseou-se na observação de vários outros trabalhos

similares. Na Fig. 6.3.2 observa-se que quanto maior a quantidade de Li_2O , maior a condutividade no mesmo sistema boro-aluminato. Já a substituição de SiO_2 por $\text{B}_2\text{O}_3\text{--Al}_2\text{O}_3$ na Fig. 6.3.3 promove menor condução no vidro boro-silicato, mostrando que esta estrutura propicia menor mobilidade dos íons, quando comparada ao sistema silicato de lítio.

Fig. 6.3.2: Condutividades dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,216 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,733(16)\text{eV}$; e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,726 \times 10^{-8}$ S/cm com $E_A = 0,677(35)\text{eV}$.

Fig. 6.3.3: Condutividades dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,550 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,699(15)\text{eV}$; e $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,216 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,733(16)\text{eV}$.

Fig. 6.3.4: Condutividades dos Vidros $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,753\times 10^{-8}$ S/cm com $E_A = 0,654(24)\text{eV}$; $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,726\times 10^{-8}$ S/cm com $E_A = 0,677(35)\text{eV}$; e $30\text{K}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,155\times 10^{-9}$ S/cm com $E_A = 0,805(17)\text{eV}$.

Como esperado, sendo o íon K^+ maior do que o de Li^+ , sua condutividade no sistema boro-aluminato é bem menor, conforme Fig. 6.3.4, mesmo considerando as perdas de Li_2O .

Fig. 6.3.5: Condutividades dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,110\times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,503(10)\text{eV}$; e $50\text{Na}_2\text{O}\cdot 50\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 8,556\times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,596(94)\text{eV}$.

O vidro 50Na₂O-50SiO₂ é de difícil composição e muito higroscópico, sendo somente possível obter poucos dados da condução iônica, como visto na Fig. 6.3.5.

Fig. 6.3.6: Condutividades dos Vidros 45Na₂O-55SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,043 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,553(26)\text{eV}$; 40Na₂O-60SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,624 \times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,622(30)\text{eV}$; 35Na₂O-65SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,895 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,515(18)\text{eV}$; 30Na₂O-70SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,399 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,533(10)\text{eV}$; e SODA CAL (12,2Na₂O-1,6CaO-86,1SiO₂) : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,882 \times 10^{-8}$ S/cm com $E_A = 0,778(14)\text{eV}$.

Fig. 6.3.7: Condutividades dos Vidros 45Na₂O-15Na₂SO₄-40SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,324 \times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,468(20)\text{eV}$; 40Na₂O-15Na₂SO₄-45SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,741 \times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,548(30)\text{eV}$; e 35Na₂O-15Na₂SO₄-50SiO₂ : $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,110 \times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,503(10)\text{eV}$.

Os vidros sódio-silicatos também demonstraram grande condutividade, conforme Fig. 6.3.6. Este sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ promoveu os melhores resultados de condução iônica, permitindo um teor maior de íons na matriz vítrea, com melhor qualidade quando comparada ao sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, conforme Figs. 6.3.7 e 6.3.8.

Fig. 6.3.8: Condutividades dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,110 \times 10^{-4}$ S/cm com $E_A = 0,503(10)\text{eV}$; e $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 55\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,242 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,629(39)\text{eV}$.

Fig. 6.3.9: Condutividades dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,550 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,699(15)\text{eV}$; e $35\text{Li}_2\text{O} \cdot 65\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,373 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,610(28)\text{eV}$.

Vidros silicatos de lítio apresentaram condutividade relativamente maior dos que os de silicatos de sódio, conforme Figs. 6.3.9, 6.3.10 e 6.3.11.

Fig. 6.3.10: Condutividades dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,550 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,699(15)\text{eV}$; e $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,624 \times 10^{-5}$ S/cm com $E_A = 0,622(30)\text{eV}$.

Fig. 6.3.11: Condutividades dos Vidros $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 6,373 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,610(28)\text{eV}$; e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$: $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,895 \times 10^{-6}$ S/cm com $E_A = 0,515(18)\text{eV}$.

6.3.2 Condutividades e Energias de Ativação de Alguns Vidros

Tabela 6.3.1: Condutividades e energias de ativação de alguns vidros em corrente contínua, obtidos através da linearização dos pontos experimentais.

Vidro	Condutividade a 150°C ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) / Dados Literatura	Energia de Ativação (eV) / Dados Literatura
Soda Lime	$6,882 \times 10^{-8}$	0,778(14)
Soda Lime	$6,837 \times 10^{-8}$	0,762(20)
40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	$1,216 \times 10^{-6}$	0,733(16)
30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	$2,726 \times 10^{-8}$	0,677(35)
30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20SiO ₂	$6,753 \times 10^{-8}$	0,654(24)
30K ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20Al ₂ O ₃	$4,155 \times 10^{-9}$	0,805(17)
40Li ₂ O·60SiO ₂	$7,550 \times 10^{-5}$ (*)	0,699(15) / 0,603
35Li ₂ O·65SiO ₂	$6,373 \times 10^{-6}$ (**)	0,610(28)
50Na ₂ O·50SiO ₂	$8,556 \times 10^{-5}$ / $8,13 \times 10^{-5}$ (***)	0,596(94)
45Na ₂ O·55SiO ₂	$6,043 \times 10^{-5}$ / $4,68 \times 10^{-5}$	0,553(26)
40Na ₂ O·60SiO ₂	$2,624 \times 10^{-5}$ / $2,63 \times 10^{-5}$	0,622(30) / 0,603
35Na ₂ O·65SiO ₂	$4,895 \times 10^{-6}$ / $1,29 \times 10^{-5}$	0,515(18) / 0,629
30Na ₂ O·70SiO ₂	$2,399 \times 10^{-6}$ / $1,78 \times 10^{-6}$ (****)	0,533(10) / 0,663
45Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·40SiO ₂	$2,324 \times 10^{-4}$	0,468(20)
40Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·45SiO ₂	$1,741 \times 10^{-4}$	0,548(30)
45Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	$1,068 \times 10^{-4}$	0,477(18)
35Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	$1,110 \times 10^{-4}$	0,503(10)
35Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	$6,242 \times 10^{-5}$	0,629(39)

Os dados extraídos da literatura na tabela acima, destacados em azul, provém de [6.3.2], com algumas ressalvas: (*) é o dado de um vidro 39,8Li₂O·60,2SiO₂ mol% com condutividade a 100°C de $1,02 \times 10^{-6}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ e energia de ativação de 0,603eV. (**) pertence a um vidro 36Li₂O·64SiO₂ mol% com condutividade a 150°C de $1,17 \times 10^{-5}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹. (***) é o dado de um vidro com 48Na₂O·52SiO₂ mol%. (****) é o dado de um vidro com a composição indicada na Tabela. Outra fonte [6.3.3] informa que um vidro 28Na₂O·72SiO₂ mol% demonstra condutividade a 150°C de $1,26 \times 10^{-6}$ ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹ e energia de ativação de 0,67eV, com resultado próximo ao obtido em nosso laboratório.

Algumas observações gerais podem ser obtidas dos gráficos das subseções 6.3.1 e 6.3.2 e da Tabela 6.3.1 acima:

- i) Quanto maior a quantidade de íons, maior a condutividade:
- ii) Íons de menor raio têm maior condutividade:
- iii) Compostos formadores e modificadores influenciam na condutividade:

Apesar da perda de alguns materiais durante a produção (como o Li e o S), é possível realizar tais comparações. Vidros com pouca quantidade de álcalis apresentam $\sigma \approx 10^{-10}$ (S/cm), resultados próximos do limite de detecção do aparato utilizado. Como com o alto teor de álcalis as amostras demonstram higroscopicidade, precauções especiais foram tomadas de forma a evitar a condução superficial ou mesmo condução protônica, deixando os materiais em dessecadores, ou em óleo mineral ou mesmo álcool isopropílico.

Os vidros de silicatos sob mesma temperatura invariavelmente demonstraram valores de condutividade crescentes com o aumento da concentração de álcalis. Menos certa, entretanto, é a forma da dependência da energia de ativação com a composição. Em nossos resultados do sistema sódio-silicatos é possível haver dependência de E_A com efeitos de separação de fases [6.3.4], ver Figs. 6.3.12 a) e b).

Os mesmos autores de [6.3.4] notaram mudanças significativas entre resultados de condutividade feitos com tinta de Pt e Au, levando a resultados diferentes em temperaturas baixas, quando comparadas com eletrodos de Au produzidos por *sputtering*. Nos valores encontrados na literatura poucos são os casos onde se encontram claramente informações sobre o procedimento experimental: se são feitas sob atmosfera ambiente ou de nitrogênio seco, ou ainda inerte, reduzindo a possibilidade de condução superficial por adsorção de água e também para prevenir a oxidação dos eletrodos. Poucos dados sobre tensão aplicada, calibração de instrumentos, etc...

Ainda sobre o trabalho [6.3.4] foi observado que em sistemas $\text{Cs}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ as energias de ativação variam suavemente com a composição, enquanto uma variação mais abrupta foi verificada nos vidros $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, onde os autores associam estes efeitos com a separação de fase do sistema, comprovados a partir da observação de resultados de microscopia eletrônica. Verificamos similaridades de comportamento ao observar os resultados das Figs. 6.3.12-13 a) e b).

Fig. 6.3.12 a): Variação do logaritmo da condutividade do sistema $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ em função da quantidade do dióxido de sódio, em mol%.

Em um outro trabalho [6.3.5], Gupta e Mishra, estudando apenas sistemas $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ credita as inflexões em E_A com a composição à mudanças na estrutura vítrea como separação de fases. Apresenta evidências de separação de fases de vidros com potássio em várias concentrações através de micrografias e também cita outros sistemas vítreos binários com características similares ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$). Ainda apresenta um esquema experimental de uma câmara de medições elétricas.

Estudos de Raman e Impedância em vidros do sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ foram estudados em [6.3.6], alcançando máximas condutividades da ordem de $10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e energias de ativação de 0,60eV à temperatura de 100°C. Os mesmos autores, dois anos depois, apresentaram novos dados em [6.3.7]. Tentamos, nesta Dissertação, primeiramente reproduzir estes materiais, mas foi de difícil confecção, muito provavelmente devido à taxa mais lenta de resfriamento da massa fundida em nossos fornos, ou seja, um maior tempo gasto entre a retirada do material do forno até vertê-lo num molde. Houve melhores resultados no sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$. A idéia de inserir sal de sulfato era de incrementar a quantidade de íons de álcalis, pois o ânion sulfato não contribui, ou muito pouco, com a condutividade, além de ser quimicamente mais estável e não decompor a temperaturas abaixo de 1200°C. O artigo [6.3.7] em questão preocupa-se com as perdas do sal de sulfato.

Contudo em nossos fornos não foi possível reproduzir exatamente as condições dos citados autores: todos os experimentos baseados neste trabalho resultaram em materiais totalmente ou parcialmente cristalizados.

Fig. 6.3.12 b): Variação da energia de ativação (em eV) do sistema $x\text{Na}_2\text{O} \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ em função da quantidade do dióxido de sódio, em mol%.

O vidro de composição 35,3 Li_2O ·17,6 Li_2SO_4 ·47 SiO_2 mol% ainda neste artigo [6.3.7] apresentou $\sigma(100^\circ\text{C}) \approx 1,8 \times 10^{-5} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e $E_A \approx 0,581\text{eV}$. Teoricamente a 150°C a condutividade seria de $\sigma(150^\circ\text{C}) \approx 1,3 \times 10^{-4} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$. Mesmo considerando a perda apenas de sulfato em nossos materiais, e ainda por serem sistemas com sódio ao invés de lítio, a ordem de grandeza é um excelente indício.

Percebe-se uma grande preocupação, em todos os trabalhos de condutividade iônica com a mobilidade dos cátions. Porém [6.3.8] preocupou-se também em medir a contribuição na condutividade de outros íons que não modificadores vítreos, no caso de íons I^- em sistemas $\text{PbI}_2 \cdot \text{PbO} \cdot \text{SiO}_2$.

Fig. 6.3.13 a): Variação do logaritmo da condutividade do sistema $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ em função da quantidade do dióxido de sódio, em mol%.

Fig. 6.3.13 b): Variação da energia de ativação do sistema $x\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ em função da quantidade do dióxido de sódio, em mol%.

Fig. 6.3.14: Reação de despimerização de sulfato em vidros à base de silicatos.

Como visto na subseção 4.3.1 a quebra das pontes de oxigênio na presença de íons Li_2O , os autores de [6.3.7] supõem que a adição do sal de sulfato corresponda à reação (onde $M = \text{Li}$ e também Na) indicada na Fig. 6.3.14 acima.

Diferenças em valores em corrente contínua, além dos efeitos de polarização, correntes de superfície e adsorção de água citados, podem também ser influenciados pelo tratamento térmico e pela taxa de resfriamento dos materiais. Para se contornar alguns destes problemas efetuamos medições complementares em corrente alternada de forma a verificar o comportamento logarítmico de σ em função do inverso da temperatura.

Com relação aos vidros boro-silicatos e boro-aluminatos, que demonstram excelente qualidade ótica e durabilidade, devido principalmente ao alumínio e ao silício, não foram encontradas referências. Já vidros boratos, mais simples, como em [6.3.9], com teor de sódio relativo foram estudados. A condutividade encontrada de um vidro $24\text{Na}_2\text{O} \cdot 76\text{SiO}_2$ mol% foi de $\sigma(150^\circ\text{C}) \approx 1,55 \times 10^{-9} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ e $E_A \approx 0,90\text{eV}$. Um método para se obter vidros boratos com boa qualidade ótica, evitando a cristalização e com altos teores (de até 65mol%) de Li_2O encontra-se em [6.3.10].

De um ponto de vista microscópico, a física dos vidros iônicos apresenta-se extremamente complicada. Há uma estrutura desordenada exibindo ordem de curto e médio alcance e que interage com os íons móveis. Estes mesmos íons móveis interagem entre si com forças coulombianas de longo alcance. Logo a pergunta básica, central, do problema da condutividade iônica em vidros pode ser resumida a uma pequena sentença: *onde encontram-se os íons e como eles interagem, e ainda, para onde prosseguirão?* Esta questão inclui três pontos importantes: (i) a dinâmica da formação do vidro e a importância dos íons móveis neste processo; (ii) a estrutura destes materiais; e ainda (iii) as intrigantes e altamente não-usuais propriedades de transporte destes íons [6.3.11].

Uma das mais intrigantes anomalias que qualquer modelo porventura venha a descrever o problema da condutividade iônica em vidros está relacionada ao drástico aumento da condutividade em CC em função do conteúdo x de espécies iônicas em vidros tão simples como da forma $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)\{\text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3 \dots\}$ indicados em [6.3.12]. Sistemas vítreos simples como estes têm grande importância tecnológica, conforme descrito em [6.3.13]. Nesta referência comenta-se que o vidro $33\text{Na}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ mol % demonstra maior mobilidade dos íons de Na^+ em experimentos de troca iônica. Contudo não é suficientemente estável quando adicionado à água. Por um lado é bem conhecido que a adição de B_2O_3 aumenta a durabilidade eletrolítica, e por outro, vidros borosilicatos com alto teor de B_2O_3 não são suficientemente suscetíveis à mesma troca iônica.

Por fim, cabem duas ressalvas aos dados experimentais apresentados: Primeiro – existem pouquíssimas referências gerais sobre dados experimentais de vidros condutores iônicos, sendo um deles o trabalho de Myuller [6.3.14]. Segundo – efetuamos um cuidadoso ajuste das retas representativas do comportamento do tipo Arrhenius através da análise pelo *Método dos Mínimos Quadrados* [6.3.15]. Apenas um dos ajustes apresentou $\chi^2 \approx 0,98$, enquanto todos os outros resultados foram superiores a 0,99. No entanto, não achando suficientes os resultados, efetuamos novas análises em CA e procedemos aos mesmos ajustes, com o teste de χ^2 apresentando valores superiores a 0,999 (conforme visto na Seção 6.4, a seguir).

6.4 Análise da Condutividade em CA

Desde o trabalho pioneiro de Bauerle [6.4.1] a Espectroscopia de Impedância tem se tornado uma ferramenta muito comum na pesquisa e desenvolvimento de materiais, pois os resultados desta técnica podem frequentemente ser relacionados a variáveis complicadas, tais como microestrutura, influência da composição na condutividade, propriedades dielétricas... entre outras.

Resultados em corrente alternada de algumas amostras foram obtidos com a finalidade de se comparar diretamente a condutividade em corrente contínua, além de obter informações adicionais, como capacitância C , frequência angular de relaxação ω_0 e ângulo de descentralização ϕ . Foram também feitas medições de reprodutibilidade sob mesmas tensões e também em tensões diferentes. Os resultados encontram-se a seguir.

Os erros experimentais basearam-se nos limites de detecção do impedancímetro [6.4.2] e nas análises de reprodutibilidade dos resultados.

Fig. 6.4.1: Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 55\text{SiO}_2$ a $27,3^\circ\text{C}$ sob mesma tensão de 10mV e após resfriamento.

A Fig. 6.4.1 demonstra que houve um decréscimo na condutividade do vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 55\text{SiO}_2$ à temperatura ambiente, ao ser medida sob a mesma tensão depois de resfriada. É importante notar que a frequência f (ou frequência angular ω) aumenta da direita para a esquerda, conforme indicado na própria Fig. 6.4.1 e na Seção 4.2.

A contribuição dos eletrodos no diagrama de impedância pode se sobrepor nos semicírculos em estudo, dificultando a análise dos resultados, principalmente em baixas frequências. O uso de prata como eletrodo permite uma melhor resolução dos semicírculos. Porém Florio [6.4.3] percebeu que estes eletrodos não apresentam a estabilidade necessária em temperaturas relativamente baixas durante longos períodos de tempo ou em altas temperaturas.

De forma semelhante a Fig. 6.4.2 mostra que houve uma diminuição significativa na condutividade do vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ à temperatura ambiente, sob mesma tensão.

Já a Fig. 6.4.3 mostra que houve um pequeno decréscimo, não muito significativo, na condutividade à temperatura ambiente. As mudanças em σ não ultrapassaram 10% nos resultados do mesmo vidro $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ mol % sob tensões de 10mV e de 50mV.

Fig. 6.4.2: Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a $27,3^\circ\text{C}$ e a $27,6^\circ\text{C}$ sob mesma tensão de 10mV, resfriado.

Fig. 6.4.3: Vidro $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ a $27,3^\circ\text{C}$ sob 10mV, a $27,2^\circ\text{C}$ após resfriamento também sob 10mV e também a $27,2^\circ\text{C}$ após resfriamento sob 50mV.

É importante notar que os dados de condutividade σ obtidos a partir dos diagramas de impedância correspondem sempre ao primeiro semicírculo. Além disso, é importante considerar a perda de metais alcalinos (ver Seção 6.1) na indicação dos materiais, em mol%.

(a) Diagramas Impedância Vidros Sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 6.4.4 a): Vidro $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 45\text{SiO}_2$ a $104,3^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.4 b): Vidro $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 45\text{SiO}_2$ a 110°C .

Fig. 6.4.4 c): Vidro $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ a $119,7^\circ\text{C}$.

Artigos bastante gerais de propriedades elétricas de vidros condutores iônicos, mas que fogem ao escopo desta Dissertação, podem ser encontrados em [6.4.4-6]. Nelas é possível observar algumas “leis” universais de Espectroscopia de Impedância em sistemas vítreos.

Fig. 6.4.4 d): Vidro $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ a $128,7^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.4 e): Vidro $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 45\text{SiO}_2$ a $135,3^\circ\text{C}$.

É importante notar que a precisão das medidas de resistência do impedancímetro encontra-se com maior confiabilidade entre 10^3 e $10^6 \Omega$; logo é possível haver erros experimentais além deste limite, observado na Fig. 6.4.4 e) acima e conforme [6.4.2].

Fig. 6.4.5 a): Vidro $45\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$ a 108°C .

Alguns resultados demonstram que em alguns vidros existe uma não-homogeneidade intrínseca, revelado em um segundo semicírculo, demonstrado nas figuras dos sistemas a seguir.

Como por exemplo nas Figs. 6.4.5, de *a*) a *g*), onde os valores C_1 e C_2 apresentam duas fases com diferentes resistividades. Em cerâmicas e vitro-cerâmicas o segundo semicírculo pode ser interpretado como um efeito de contorno de grão (quando não é efeito do eletrodo), como pode ser ilustrado nas Refs. [6.4.7-10].

Fig. 6.4.5 *b*): Vidro $45\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$ a $117,3^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.5 *c*): Vidro $45\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$ a $123,7^\circ\text{C}$.

É possível, porém, interpretar o segundo semicírculo através dos dados apresentados, conforme visto na Seção 4.2, além de algumas referências específicas, citadas mais adiante.

Fig. .6.4.5 d): Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a 136°C .

Trabalhos sobre a influência do sulfato de lítio e sódio em vidros silicatos e boratos de metais alcalinos podem ser vistos em [6.4.11-13].

Fig. 6.4.5 e): Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a $149,7^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.5 f): Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a $163,6^\circ\text{C}$.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo na Fig. 6.4.5 f) acima.

Fig. 6.4.5 g): Vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a $182,5^\circ\text{C}$.

Na Fig. 6.4.5 g) acima foi necessário, devido à imprecisão do impedancímetro, corrigir uma indutância espúria L , que se pode intuir de um circuito em série $\text{indutor} - R_1C_1 - R_2C_2$ para um outro circuito $R_1C_1 - R_2C_2$, mais próximo da realidade, e também condizente com

os dados do mesmo vidro em temperaturas menores. Este efeito indutivo pode ser observado em vários trabalhos [6.4.14-18].

Fig. 6.4.5 h): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de $1/T$ (K) do vidro $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$

Apesar do grande erro experimental, é possível indicar que o íon Na^+ seja o mesmo portador de carga associado aos dois semicírculos, conforme mostrado na Fig. 6.4.5 h) acima. Procedimento similar no estudo de cerâmicas foi realizado por Florio [6.4.3].

Fig. 6.4.6 a): Vidro $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ a $24,5^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.6 b): Vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$ a $103,3^\circ\text{C}$.

É perceptível, em cada conjunto de diagramas de impedância, notar que o segundo semicírculo sempre diminui, à medida que a temperatura aumenta.

Fig. 6.4.6 c): Vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$ a $119,7^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.6 d): Vidro 35Na₂O·15Na₂SO₄·50SiO₂ a 130°C.

Fig. 6.4.6 e): Vidro 35Na₂O·15Na₂SO₄·50SiO₂ a 135,3°C.

Fig. 6.4.6 f): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 50\text{SiO}_2$.

A Fig. 6.4.6 f) acima indica que existe uma associação entre a frequência de relaxação de cada semicirculo com uma energia de ativação próxima ao valor da energia de ativação de condução dos íons neste mesmo sistema.

Fig. 6.4.7 a): Vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 55\text{SiO}_2$ a $107,1^\circ\text{C}$.

Apesar dos erros experimentais serem muito maiores quando se trata do segundo semicírculo, a dependência com a temperatura dos valores das frequências de relaxação f_{01} e f_{02} mostram-se próximas, levando a acreditar que é o mesmo íon em atuação, conforme Fig. 6.4.6 f). Em potenciais diferentes (com diferentes fases) a frequência de vibração é diferente.

Fig. 6.4.7 b): Vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 55\text{SiO}_2$ a $117,5^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.7 c): Vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 55\text{SiO}_2$ a $122,3^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.7 d): Vidro 35Na₂O·10Na₂SO₄·55SiO₂ a 136,5°C.

Fig. 6.4.7 e): Vidro 35Na₂O·10Na₂SO₄·55SiO₂ a 149,1°C.

Fig. 6.4.7 f): Vidro 35Na₂O·10Na₂SO₄·55SiO₂ a 162,9°C.

Fig. 6.4.7 g): Vidro 35Na₂O·10Na₂SO₄·55SiO₂ a 181,5°C.

Fig. 6.4.7 h): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro $35\text{Na}_2\text{O} \cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 55\text{SiO}_2$.

(b) Diagramas Impedância Vidros Sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$

Fig. 6.4.8 a): Vidro $45\text{Na}_2\text{O} \cdot 55\text{SiO}_2$ a $108,6^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.8 b): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 116,1°C.

Fig. 6.4.8 c): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 125,3°C.

Fig. 6.4.8 d): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 135,4°C.

Fig. 6.4.8 e): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 150,1°C.

Fig. 6.4.8 f): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 163,7°C.

Fig. 6.4.8 g): Vidro 45Na₂O·55SiO₂ a 182,7°C.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo na Fig. 6.4.8 g) acima através do programa Zview. Observa-se também a indutância espúria L neste caso, relacionada ao limite de detecção do impedancímetro, conforme já indicado.

Fig. 6.4.8 h): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro 45Na₂O-55SiO₂.

Fig. 6.4.9 a): Vidro 40Na₂O-60SiO₂ a 28,3°C.

O resultado da Fig. 6.4.9 a) acima requer maiores cuidados, no mínimo reproduzindo-o. Quebras abruptas em gráficos de impedância complexa em GaAs:Si têm sido relacionados à transições interbandas em temperatura ambiente e a 100K [6.4.19].

Fig. 6.4.9 b): Vidro 40Na₂O·60SiO₂ a 97,8°C.

Fig. 6.4.9 c): Vidro 40Na₂O·60SiO₂ a 97,8°C (detalhe).

Fig. 6.4.9 d): Vidro 40Na₂O·60SiO₂ a 143,2°C.

Fig. 6.4.9 e): Vidro 40Na₂O·60SiO₂ a 162°C.

Fig. 6.4.9 f): Vidro 40Na₂O-60SiO₂ a 204°C.

Fig. 6.4.9 g): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro 40Na₂O-60SiO₂.

Fig. 6.4.10 a): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 31,4°C.

Fig. 6.4.10 b): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 69,5°C.

Fig. 6.4.10 c): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 99,7°C.

Fig. 6.4.10 d): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 99,7°C (detalhe).

Fig. 6.4.10 e): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 123,8°C.

Fig. 6.4.10 f): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 142,8°C.

Fig. 6.4.10 g): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 163,2°C.

Fig. 6.4.10 h): Vidro 35Na₂O·65SiO₂ a 204°C.

Fig. 6.4.10 i): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 65\text{SiO}_2$.

Fig. 6.4.11 a): Vidro $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ a $31,9^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.11 b): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 68,3°C.

Fig. 6.4.11 c): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 101,5°C.

Fig. 6.4.11 d): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 124,8°C.

Fig. 6.4.11 e): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 141,8°C.

Fig. 6.4.11 f): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 165°C.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo nas Figs. 6.4.11 f) e g).

Fig. 6.4.11 g): Vidro 30Na₂O·70SiO₂ a 202,4°C.

Fig. 6.4.12 a): Vidro SODA CAL (12,2Na₂O·1,6CaO·86,1SiO₂) a 220,5°C.

Fig. 6.4.12 b): Vidro SODA CAL (12,2Na₂O·1,6CaO·86,1SiO₂) a 257,1°C

Fig. 6.4.12 c): Vidro SODA CAL (12,2Na₂O·1,6CaO·86,1SiO₂) a 285,5°C

Fig. 6.4.12 d): Gráfico 3D $Z'(\Omega) \times Z''(\Omega) \times \log f$ (Hz) do vidro SODA CAL (12,2Na₂O·1,6CaO·86,1SiO₂ mol%) a 305°C. É possível notar outras dependências (que não somente $Z'(\Omega) \times Z''(\Omega)$) do comportamento das impedâncias Z' e Z'' em função do logaritmo de f (Hz).

(c) Diagramas Impedância Vidros Sistema $\text{Li}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$

Fig. 6.4.13 a): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ a $70,2^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.13 b): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ a $97,9^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.13 c): Vidro 40Li₂O·60SiO₂ a 122,9°C.

Fig. 6.4.13 d): Vidro 40Li₂O·60SiO₂ a 164,6°C.

Fig. 6.4.14 a): Vidro 35Li₂O-65SiO₂ a 71,3°C.

Fig. 6.4.14 b): Vidro 35Li₂O-65SiO₂ a 96,2°C.

Fig. 6.4.14 c): Vidro 35Li₂O·65SiO₂ a 123,9°C.

Fig. 6.4.14 d): Vidro 35Li₂O·65SiO₂ a 162,1°C.

É possível notar um terceiro semicírculo na Fig. 6.4.14 d) acima, este sim relacionado à polarização do eletrodo.

Fig. 6.4.14 e): Vidro 35Li₂O·65SiO₂ a 183,4°C.

Fig. 6.4.14 f): Vidro 35Li₂O·65SiO₂ a 202,1°C.

(d) Diagramas Impedância Vidros Sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2)$

Fig. 6.4.15 a): Vidro $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $98,4^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.15 b): Vidro $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $121,3^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.15 c): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $165,8^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.15 d): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $184,1^\circ\text{C}$ (detalhe).

Fig. 6.4.15 e): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $203,8^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.15 f): Vidro $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ a $231,5^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.16 a): Vidro 30Li₂O·50B₂O₃·20SiO₂ a 178,4°C.

Fig. 6.4.16 b): Vidro 30Li₂O·50B₂O₃·20SiO₂ a 222°C.

Fig. 6.4.16 c): Vidro 30Li₂O·50B₂O₃·20SiO₂ a 242°C.

Fig. 6.4.16 d): Vidro 30Li₂O·50B₂O₃·20SiO₂ a 259,6°C.

Fig. 6.4.16 e): Vidro $30\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2$ a $285,7^\circ\text{C}$.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo nas Figs. 6.4.16 e) e f).

Fig. 6.4.16 f): Vidro $30\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2$ a $305,1^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.16 g): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$.

Mais uma vez é possível supor que o íon Li^+ é o mesmo portador de carga associado aos dois semicírculos no vidro $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$, indicado na Fig. 6.4.16 g), apesar do grande erro experimental.

Fig. 6.4.17 a): Vidro $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ a $284,6^\circ\text{C}$.

Fig. 6.4.17 b): Vidro 30Li₂O·50B₂O₃·20Al₂O₃ a 305,3°C.

Fig. 6.4.18 a): Vidro 32,1Li₂O·64,3B₂O₃·3,6SiO₂ a 94°C.

Fig. 6.4.18 b): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 119°C.

Fig. 6.4.18 c): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 138°C.

Fig. 6.4.18 d): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 153°C.

Fig. 6.4.18 e): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 165,8°C.

Fig. 6.4.18 f): Vidro 32,1Li₂O·64,3B₂O₃·3,6SiO₂ a 180,5°C.

Fig. 6.4.18 g): Vidro 32,1Li₂O·64,3B₂O₃·3,6SiO₂ a 200,3°C.

Fig. 6.4.18 h): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 218,3°C.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo nas Figs. 6.4.18 h) e i).

Fig. 6.4.18 i): Vidro 32,1Li₂O-64,3B₂O₃-3,6SiO₂ a 241,5°C.

Fig. 6.4.18 j): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro 32,1Li₂O·64,3B₂O₃·3,6SiO₂

É possível supor que o íon Li⁺ é o mesmo portador de carga associado aos dois semicírculos no vidro 32,1Li₂O·64,3B₂O₃·3,6SiO₂, indicado na Fig. 6.4.18 g), apesar do grande erro experimental.

Fig. 6.4.19 a): Vidro 30,8Li₂O·61,5B₂O₃·7,7SiO₂ a 94°C.

Fig. 6.4.19 b): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 123,8°C.

Fig. 6.4.19 c): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 139°C.

Fig. 6.4.19 d): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 154,5°C.

Fig. 6.4.19 e): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 163,9°C.

Fig. 6.4.19 f): Vidro 30,8Li₂O·61,5B₂O₃·7,7SiO₂ a 180,8°C.

Fig. 6.4.19 g): Vidro 30,8Li₂O·61,5B₂O₃·7,7SiO₂ a 202,5°C.

Fig. 6.4.19 h): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 224,8°C.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo nas Figs. 6.4.19 g), h) e i).

Fig. 6.4.19 i): Vidro 30,8Li₂O-61,5B₂O₃-7,7SiO₂ a 244,8°C.

Fig. 6.4.19 j): Variação da Frequência de Relaxação f_0 (Hz) em função de T (K) do vidro 30,8Li₂O·61,5B₂O₃·7,7SiO₂

Novamente, é possível supor que o íon Li⁺ é o mesmo portador de carga associado aos dois semicírculos no vidro 30,8Li₂O·61,5B₂O₃·7,7SiO₂, indicado na Fig. 6.4.19 f).

Fig. 6.4.20 a): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 94°C.

Fig. 6.4.20 b): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 123,8°C.

Fig. 6.4.20 c): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 139,5°C.

Fig. 6.4.20 d): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 154,5°C.

Fig. 6.4.20 e): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 165,9°C.

Fig. 6.4.20 f): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 181,2°C.

Fig. 6.4.20 g): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 203°C.

Fig. 6.4.20 h): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 221,8°C.

Não foi possível distinguir o segundo semicírculo nas Figs. 6.4.20 g), h) e i).

Fig. 6.4.20 i): Vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂ a 246°C.

Por fim, é possível supor que o mesmo íon Li⁺ está atuando nos dois semicírculos do vidro 27,3Li₂O·54,5B₂O₃·18,2SiO₂, indicado na Fig. 6.4.20 j) a seguir.

Fig. 6.4.20 j): Variação da Frequência de Relaxação $f_0(\text{Hz})$ em função de $T(\text{K})$ do vidro $27,3\text{Li}_2\text{O}\cdot 54,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 18,2\text{SiO}_2$.

(e) Condutividades em Função da Temperatura

Fig. 6.4.21: Condutividade dos vidros $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ mol %, com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 9,633\times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,552(35)\text{eV}$; $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,816\times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,517(10)\text{eV}$; $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ mol % com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,144\times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,5061(61)\text{eV}$; e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,104\times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,5552(53)\text{eV}$; em função do recíproco da temperatura.

Fig. 6.4.22: Condutividade dos vidros 45Na₂O·55SiO₂ mol %, com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,681 \times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,5278(92)\text{eV}$; 40Na₂O·60SiO₂ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,423 \times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,5735(75)\text{eV}$; 35Na₂O·65SiO₂ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 9,978 \times 10^{-6}$ S/cm e $E_A = 0,582(13)\text{eV}$; e 30Na₂O·70SiO₂ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,385 \times 10^{-6}$ S/cm e $E_A = 0,538(29)\text{eV}$; em função do recíproco da temperatura.

Fig. 6.4.23: Condutividade dos vidros 40Li₂O·60SiO₂ mol %, com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,394 \times 10^{-5}$ S/cm e $E_A = 0,713(35)\text{eV}$ e 35Li₂O·65SiO₂ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,871 \times 10^{-6}$ S/cm e $E_A = 0,687(38)\text{eV}$.

Fig. 6.4.24: Condutividade dos vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ mol %, com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 4,326 \times 10^{-6}$ S/cm e $E_A = 0,716(16)\text{eV}$ e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,767 \times 10^{-8}$ S/cm e $E_A = 0,929(28)\text{eV}$ em função do recíproco da temperatura.

Fig. 6.4.25: Condutividade dos vidros $32,1\text{Li}_2\text{O}\cdot 64,3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 3,6\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 1,245 \times 10^{-6}$ S/cm e $E_A = 0,7854(66)\text{eV}$; $30,8\text{Li}_2\text{O}\cdot 61,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 7,7\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 7,659 \times 10^{-7}$ S/cm e $E_A = 0,806(54)\text{eV}$ e $27,3\text{Li}_2\text{O}\cdot 54,5\text{B}_2\text{O}_3\cdot 18,2\text{SiO}_2$ mol% com $\sigma(150^\circ\text{C}) = 3,257 \times 10^{-7}$ S/cm e $E_A = 0,8197(76)\text{eV}$; em função do recíproco da temperatura.

(f) Condutividades e Energias de Ativação de Alguns Vidros em CC e CA

A Tabela 6.4.1 mostra resultados de condutividade em corrente contínua e em corrente alternada.

Tabela 6.4.1: Condutividades (em S/cm) e energias de ativação (em eV) de alguns vidros em corrente contínua (CC) e em corrente alternada (CA).

Vidro	Condutividade a 150°C (CC / CA)	Energia de Ativação (CC / CA)
40Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·10Al ₂ O ₃	$1,216 \times 10^{-6}$ / $1,326 \times 10^{-6}$	0,733(16) / 0,716(16)
30Li ₂ O·50B ₂ O ₃ ·20SiO ₂	$6,753 \times 10^{-8}$ / $7,767 \times 10^{-8}$	0,654(24) / 0,929(28)
40Li ₂ O·60SiO ₂	$7,550 \times 10^{-5}$ / $1,394 \times 10^{-5}$	0,699(15) / 0,713(35)
35Li ₂ O·65SiO ₂	$6,373 \times 10^{-6}$ / $4,871 \times 10^{-6}$	0,610(28) / 0,687(38)
45Na ₂ O·55SiO ₂	$6,043 \times 10^{-5}$ / $4,681 \times 10^{-5}$	0,553(26) / 0,5278(92)
40Na ₂ O·60SiO ₂	$2,624 \times 10^{-5}$ / $1,423 \times 10^{-5}$	0,622(30) / 0,582(13)
35Na ₂ O·65SiO ₂	$4,895 \times 10^{-6}$ / $9,978 \times 10^{-6}$	0,515(18) / 0,582(13)
30Na ₂ O·70SiO ₂	$2,399 \times 10^{-6}$ / $2,385 \times 10^{-6}$	0,533(10) / 0,538(29)
40Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·45SiO ₂	$1,741 \times 10^{-4}$ / $9,633 \times 10^{-5}$	0,548(30) / 0,552(34)
45Na ₂ O·5Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	$1,068 \times 10^{-4}$ / $7,816 \times 10^{-5}$	0,477(18) / 0,517(10)
35Na ₂ O·15Na ₂ SO ₄ ·50SiO ₂	$1,110 \times 10^{-4}$ / $4,144 \times 10^{-5}$	0,503(10) / 0,5061(61)
35Na ₂ O·10Na ₂ SO ₄ ·55SiO ₂	$6,242 \times 10^{-5}$ / $7,104 \times 10^{-5}$	0,629(39) / 0,5552(53)
32,1Li ₂ O·64,3B ₂ O ₃ ·3,6SiO ₂	$1,245 \times 10^{-6}$	0,7854(66)
30,8Li ₂ O·61,5B ₂ O ₃ ·7,7SiO ₂	$7,659 \times 10^{-7}$	0,806(54)
27,3Li ₂ O·54,5B ₂ O ₃ ·18,2SiO ₂	$3,257 \times 10^{-7}$	0,8197(76)

Algumas observações gerais podem ser obtidas dos gráficos desta subseção e da Tabela 6.4.1 acima. As propriedades gerais são as mesmas da subseção 6.3.3. Quanto à ordem de grandeza, com exceção do vidro 35Na₂O·15Na₂SO₄·50SiO₂ mol%, todos apresentaram resultados compatíveis em CC e CA. Outras comparações foram feitas, sobre a condutividade e energia de ativação, conforme demonstrado nas Figs. 6.4.26 a) e b) para o sistema sódio silicato. Um dos objetivos das medidas de impedância era justamente este, de comparar com os resultados em CC, que apesar da distribuição dos resultados $\log \sigma$ por $1000/T$ apresentar um ajuste linear com $\chi^2 \approx 0,99$ na maioria dos casos, seu comportamento em CA demonstrou corresponder melhor ao ajuste ($\chi^2 \approx 0,999$), ou seja, ao comportamento do tipo Arrhenius.

Estudos em CA da influência dos eletrodos em vidros silicatos de lítio são encontrados em [6.4.20], a saber: tintas de Au e Ag e filmes de Au e Cr/Au. Em particular, os eletrodos de Ag mostraram-se insatisfatórios a temperaturas próximas a 400°C, pois uma quantidade significativa de Ag penetrou no material vítreo. Nesta Dissertação poucas vezes foram utilizadas temperaturas superiores a 300°C. Comum a ambos trabalhos (Dissertação e referência [6.4.20]) foi o tratamento da cura da tinta de prata. Nesta referência ainda é apresentado um diagrama de impedância complexo do vidro Li₂O·2SiO₂.

Estudos com vidros boratos de lítio adicionados com TiO₂ [6.4.21] mostraram que a composição 40Li₂O·50B₂O₃·10TiO₂ mol% possui σ (150°C) $\approx 2,3 \times 10^{-8}$ (S/cm) e duas energias de ativação distintas, de 0,695eV e 0,315eV. Os diagramas de impedância complexa do vidro 40Li₂O·47,5B₂O₃·12,5TiO₂ mol% apresentaram apenas 1 semicírculo. Tentou-se reproduzir no Laboratório estes materiais, mas não foi possível, pois as amostras cristalizavam facilmente.

Fig. 6.4.26 a): Comparação entre os valores do logaritmo da condutividade do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ em função da quantidade de dióxido de sódio, sob corrente contínua (CC) e sob corrente alternada (CA).

Fig. 6.4.26 b): Comparação entre os valores da energia de ativação do sistema $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ em função da quantidade de dióxido de sódio, sob corrente contínua (CC) e sob corrente alternada (CA).

O conhecido “*Efeito de Formadores Mistos*” é um estudo tão promissor quanto o “*Efeito da Mistura de Álcalis*” ou o “*Efeito da Inclusão de Ânions*” em amostras vítreas. Análises do sistema $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{TeO}_2$ foram bastante estudadas em [6.4.22]. Os autores deste trabalho estudaram, em CA, entre outros o vidro $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 60\text{Te}_2\text{O}_4$ mol% obtendo σ (150°C) $\approx 3,0 \times 10^{-9}$ (S/cm) e $E_A \approx 1,0\text{eV}$, enquanto o vidro $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Te}_2\text{O}_4$ mol% apresentou σ (150°C) $\approx 1,6 \times 10^{-6}$ (S/cm) e $E_A \approx 0,68\text{eV}$, valores próximos aos obtidos neste trabalho, tanto em CC quanto em CA para o vidro $40\text{Li}_2\text{O} \cdot 50\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ mol% (ver Tabela 6.4.1).

Uma minuciosa pesquisa bibliográfica sobre condutividade em CA foi feita. Como resultado foi possível observar que apenas matrizes vítreas de condutividade extremamente elevada à temperatura ambiente ou estudos de sistemas mistos (*Mistura de Álcalis* ou *Efeito de Formadores Mistos*) ou ainda trabalhos sobre condutividade aniônica tem interessado aos pesquisadores.

Há alguns anos Ravaine e Souquet apresentaram curvas $Z''(\omega) \times Z'(\omega)$ da amostra vítrea $50\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{SiO}_2$ e do sólido amorfo $50\text{Na}_2\text{S} \cdot 50\text{SiS}_2$ (em mol%), o segundo com tendência de apresentar um segundo semicírculo. Neste trabalho existe ainda a preocupação em tratar termicamente as amostras a fim de evitar tensões internas [6.4.23].

Sistemas mais simples, à base de óxidos, como os apresentados nesta Dissertação, apresentam apenas poucos resultados, quando muito em CC. Por exemplo, Ravaine e Souquet apresentaram diagramas de impedância do vidro $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 60\text{SiO}_2$ mol% em duas temperaturas [6.4.24], ao tratar da *Teoria do Eletrólito Fraco*.

Hide, Tomozawa e Yoshiyagawa apresentaram o vidro $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ mol% com diagramas de impedância a 83°C e a 100°C [6.4.25]. Já Tomozawa *et alli* apresentaram o mesmo vidro $33\text{Li}_2\text{O} \cdot 67\text{SiO}_2$ mol% a 60°C [6.4.26].

Chowdari *et alli* apresentaram curvas de diagrama de impedância o sistema $x\text{S}:(1-x)\text{AgPO}_3$ para $x = 20$ e 30 mol% [6.4.27], enquanto Sobha e Rao [6.4.28] apresentaram três diagramas de impedância em diferentes temperaturas para o vidro $\text{Na}_5\text{TiP}_3\text{O}_{12}$.

Egili mostrou recentemente o comportamento dos diagramas de impedância de vidros como $20\text{Na}_2\text{O} \cdot 34,5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 45\text{SiO}_2 \cdot 0,5\text{CuO}$ em [6.4.29].

Outra minuciosa pesquisa foi realizada com o objetivo de se encontrar trabalhos onde houvesse algum indício da natureza do segundo semicírculo. Ribes, Barrau e Souquet [6.4.30] notaram dois arcos em sistemas $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{XS}_2$ ($X = \text{Si}, \text{Ge}$), $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{P}_2\text{S}_5$ e $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$: um semicírculo representativo do volume (*bulk*), enquanto outro, referente à polarização do eletrodo.

Downing, Peterson e Jain [6.4.31] notaram que o segundo semicírculo não diminui significativamente com o aumento da temperatura, que creditam dever ser efeito do eletrodo.

Wang, Szu e Greenblatt [6.4.32] também notaram a presença de um segundo semicírculo no vidro $56\text{Li}_2\text{O} \cdot 15\text{PbO} \cdot 29\text{B}_2\text{O}_3$ mol%, que creditaram também ao eletrodo, especificamente de Pt. Recentemente, de forma semelhante, Bartholomew, Young e Ellison interpretaram o mesmo efeito para o sistema $\text{Li}_2\text{S} \cdot \text{SiS}_2$ [6.4.33].

O trabalho cujo resultado mais se assemelha aos apresentados nesta Dissertação encontra-se em [6.4.34]. Contudo, referem-se não propriamente a um vidro, e sim a um xerogel, de composição $5\text{LiCl} \cdot 15,8\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 79,2\text{SiO}_2$ a 209°C.

Um diagrama de impedância praticamente ausente do efeito do eletrodo pode ser verificado em [6.4.35], onde foi medida uma célula de filme fino vítreo de borato de lítio.

No entanto, possíveis interpretações para microcristalização foram citadas, apesar de não se apresentarem diagramas de impedância, como indicados por Robinel, Carette e Ribes [6.4.36]. Estes autores desconfiam que vidros FIC (*Fast Ion Conductors*) da forma $\text{AgI} \cdot \text{Ag}_2\text{MO}_4$, ainda que apresentem difratogramas amorfos, podem possuir domínios onde podem situar-se microcristais. Argumento similar foi dado por Min et alii em [6.4.37].

Recapitulando, a interpretação do segundo semicírculo, presente na maior parte dos resultados desta Dissertação, pode se dever então a dois efeitos: uma separação de fase, na forma de uma microcristalização, ou um efeito do eletrodo. A primeira opção parece ser a mais razoável pelos seguintes fatos: (i) os vidros $40\text{Na}_2\text{O} \cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 45\text{SiO}_2$ e SODA CAL não apresentaram o segundo semicírculo, nem indício de influência do eletrodo, apesar de para todas as amostras ter sido aplicado o mesmo procedimento experimental. (ii) os valores da capacitância do segundo semicírculo – $C_2(F)$ – são muito pequenos, sendo somente entre 10 e 100 vezes maiores dos que os valores encontrados para o primeiro semicírculo, $C_1(F)$. (iii) em alguns diagramas, como os das Figs. 6.4.14 d) e 6.4.15 e) é perceptível um esboço de terceiro semicírculo, este sim devido ao efeito do eletrodo. (iv) A maioria das amostras produzidas tem forte tendência a separar fases, como os sistemas $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ e $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), ver [6.4.38-39]. Além disso, o modo de elaboração dos materiais, por fusão e resfriamento rápido, também propicia cristalizações parciais, conforme visto na Seção 5.1.

Em particular, os valores de capacitância $C(F)$ obtidos têm a mesma ordem de grandeza do vidro semicondutor $99,5(\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{B}_2\text{O}_3) \cdot 0,5(\text{V}_2\text{O}_5)$ mol%, apresentado em [6.4.40]. Ainda neste trabalho são apresentadas várias curvas $Z''(\omega) \times Z'(\omega)$ com o segundo semicírculo identificado como efeito do eletrodo, pois interpretam-no em função do tempo de relaxação, superior a 1s. Segundo Barrau *et alii* [6.4.41], as interfaces (eletrodos) geralmente apresentam tempos de relaxação ($\tau = RC$) raramente abaixo de 1s, ou seja, apresentam frequências da ordem de Hz.

Por fim, o ângulo de descentralização ϕ também é característico do material e pode ser atribuído às variações locais na condutividade, ainda conforme a referência [6.4.41]. Jayasinghe *et alii* [6.4.42] acrescenta que o ângulo de depressão ϕ está relacionado à distribuição do tempo de relaxação. Somente Ravaine, Diard e Souquet [6.4.43] apresentaram valores de ϕ , entre 9° e 21° , para alguns sistemas $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$), além de borosilicatos. Os resultados coincidem com os obtidos nesta Dissertação.

Aplicações com sucesso de eletrólitos sólidos vítreos podem ser vistas em [6.4.44-45].

6.5 Medidas de Absorção Ótica *UV-VIS-IR*

As figuras a seguir referem-se aos espectros de absorção ótica de amostras vítreas.

Fig. 6.5.1 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.1 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*. A inclusão de maior teor de Al_2O_3 modificou sensivelmente a Absorção Ótica nesta região.

Fig. 6.5.2 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ e $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.2 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ e $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Os vidros boro-aluminatos e boro-silicatos de lítio demonstraram propriedades de Absorção Ótica semelhantes, enquanto o vidro silicato de sódio apresenta uma absorção menos intensa, conforme mostram as figuras acima e a seguir.

Fig. 6.5.3 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $40\text{CaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$,

Fig. 6.5.3 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, $40\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ e $40\text{CaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$ na região *UV-VIS*.

A absorção na região do UV segue proporcionalmente ao raio iônico na Fig. 6.5.3 b). Os sistemas boro-(aluminato/silicato) são reconhecidos como materiais de excelentes propriedades ótica, térmica e química.

Fig. 6.5.4 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{K}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{CaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$.

Fig. 6.5.4 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $30\text{Li}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{K}_2\text{O}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$, $30\text{BaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ e $30\text{CaO}\cdot 50\text{B}_2\text{O}_3\cdot 20\text{Al}_2\text{O}_3$ na região *UV-VIS*.

Diferentemente das Figs. 6.5.3 a) e b), com o incremento de Al_2O_3 a absorção dos sistemas nas Figs 6.5.4 a) e b) demonstram resultados semelhantes apenas para os vidros com Li, K e Ba. O vidro com Ca absorve mais na região do *UV*.

Fig. 6.5.6 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.6 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Na Fig. 6.5.6 acima a adição de Na nitidamente aumenta a absorção ótica, quando comparada com os vidros com Li.

Fig. 6.5.7 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ e $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.7 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ e $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Fig. 6.5.8 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 65\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.8 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Li}_2\text{O}\cdot 15\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $25\text{Li}_2\text{O}\cdot 10\text{Li}_2\text{SO}_4\cdot 65\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Uma maior quantidade de Li, ou menor de Si, promoveu uma absorção mais forte na região do *UV*.

Fig. 6.5.9 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$, $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 60\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.9 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$, $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 10\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 60\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Fig. 6.5.10 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ e $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$. O vidro com menor teor de sílica é o mais frágil e higroscópico, e não foi possível obter uma lâmina menor do que 2,5mm.

Fig. 6.5.10 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ e $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Um menor teor de sílica aumentou consideravelmente a absorção na região do *UV*.

Fig. 6.5.11 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 40\text{SiO}_2$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 60\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.11 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 40\text{SiO}_2$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 45\text{SiO}_2$ e $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 15\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 60\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Novamente, teores menores de sílica promovem uma absorção mais intensa na região *UV*. Os vidros com maior teor de álcalis não puderam ser polidos. Procedemos então (quando o

caso) utilizando sobras de vidro que ficaram presas às paredes do cadinho de Pt, e preparamos lâminas entre 0,5 e 1mm.

Fig. 6.5.12 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$.

Fig. 6.5.12 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 50\text{SiO}_2$ e $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 5\text{Na}_2\text{SO}_4\cdot 55\text{SiO}_2$ na região *UV-VIS*.

Fig. 6.5.13 a): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 55\text{SiO}_2$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$, $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 65\text{SiO}_2$, $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ e Soda Lime ($12,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,6\text{CaO}\cdot 86,1\text{SiO}_2$). Cabe ressaltar que a lâmina Soda Lime é a melhor polida, com transmitância próxima de 100%.

Fig. 6.5.13 b): Espectros de Absorção Ótica dos Vidros $45\text{Na}_2\text{O}\cdot 55\text{SiO}_2$, $40\text{Na}_2\text{O}\cdot 60\text{SiO}_2$, $35\text{Na}_2\text{O}\cdot 65\text{SiO}_2$, $30\text{Na}_2\text{O}\cdot 70\text{SiO}_2$ e Soda Lime ($12,2\text{Na}_2\text{O}\cdot 1,6\text{CaO}\cdot 86,1\text{SiO}_2$) na região UV-VIS.

Na Fig. 6.5.13 b) acima fica patente a contribuição da sílica na absorção.

6.6 Caracterizações por *RBS*

Os resultados das medidas por *RBS* foram comparados com a análise *EEC*, e também determinou a quantidade de prata inserida dentro da matriz vítrea. As quantidades foram obtidas pelo ajuste do espectro de *RBS* com o auxílio do programa simulador RUMP, descrito em 5.2.5, e mostrada na Tabela 6.6.1. Pelos motivos expostos na subseção 3.2.2 a determinação de Li é inviável por esta técnica. Contudo procedemos seu cálculo por exclusão, através da análise da composição dos outros elementos.

Tabela 6.6.1: Comparação das composições por duas técnicas diferentes: *EEC* e *RBS*

Composição por <i>EEC</i>	Composição por <i>RBS</i>
32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂	31,5Li ₂ O·68,5SiO ₂
12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂	12,0Na ₂ O·2,2CaO·85,8SiO ₂

Com respeito aos resultados da Tabela 6.6.1 acima, os valores obtidos para o vidro silicato de lítio podem ser assim considerados pelo fato de a técnica de *RBS* não ser apropriada para identificar este elemento. Também foi notado um pequeno incremento de cálcio nos cálculos; desta forma, os resultados para o vidro SODA CAL encontram-se dentro dos limites experimentais.

Fig. 6.6.1: Implante de prata em vidro Soda Lime (Vidro Lâmina Comum) a 200°C sob tensões de 800V (VidroA) e de 600V (VidroD), onde cada degrau da curva corresponde ao elemento na abcissa (O, Na, Si, Ca e Ag).

Além da prata, visivelmente inserida nas composições, um elemento estranho, em pequena quantidade e bastante pesado, foi verificado, conforme a Fig. 6.6.1 anterior. A análise apontou o elemento Pb – durante a preparação das lâminas utilizamos a mesa de corte (ver Seção 5.2), que é feita de um disco de Pb. Muito provavelmente a contaminação tenha se dado por este modo.

Fig. 6.6.2: Implante de prata em vidro Soda Lime (Vidro Lâmina Comum) a 400°C sob tensões de 800V (VidroB) e de 600V (VidroC), onde cada degrau da curva corresponde ao elemento na abcissa (O, Na, Si, Ca e Ag).

Na Fig. 6.6.1 houve um pequeno acréscimo de Ag sob 800V comparado a uma mesma lâmina sob 600V, todos à 200°C. Já na Fig. 6.6.2 a proporção é melhor. Observa-se também nesta figura a inserção do mesmo íon estranho, difundindo-se.

Uma análise do perfil de profundidade dos íons de prata requer um procedimento mais aprofundado. A técnica de *RBS* é capaz de fornecer respostas, inclusive com informações sobre a difusão dos mesmos íons. Uma pesquisa nesta linha pode ser bastante promissora: o controle apropriado das condições experimentais pode produzir materiais com gradiente de índice de refração, por exemplo, em menos tempo, e com maior profundidade. Atualmente a melhor técnica ainda é a Troca Iônica [6.6.1].

Contudo a espessura do material estudado deveria ser menor (as lâminas utilizadas têm aproximadamente 1mm). Uma outra poderosa técnica para este fim é o *SIMS* (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), que também pode revelar perfis de profundidade.

Fig. 6.6.3: Implante de prata em vidro 35Li₂O-65SiO₂ mol % (Vidro Referência) a 400°C sob tensões de 800V (VidroB) e de 600V (VidroA), onde cada degrau da curva corresponde ao elemento na abscissa (Li, O, Si, e Ag).

As Figs. 6.6.1, 6.6.2 e 6.6.3 mostram o aumento do teor de prata inserido nas duas matrizes na tabela abaixo, proporcionais à atuação de diferentes campos elétricos. A quantidade de Ag inserida nos vidros e calculada por simulação encontra-se na Tabela 6.6.2.

Tabela 6.6.2: Comparação das composições por duas técnicas diferentes: *EEC* e *RBS* (em mol%).

Composição Vítrea Nominal por EEC	Teor de Prata (mol%)
32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂ sob 800V e 400°C	0,72
32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂ sob 800V e 200°C	0,43
32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂ sob 600V e 400°C	0,54
32,7Li ₂ O·67,2SiO ₂ sob 600V e 200°C	0,33
12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂ sob 800V e 400°C	0,37
12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂ sob 800V e 200°C	0,30
12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂ sob 600V e 400°C	0,18
12,2Na ₂ O·1,6CaO·86,1SiO ₂ sob 600V e 200°C	0,13

Os resultados da Tabela 6.6.2 acima mostram que realmente houve uma inserção proporcional à atuação do campo elétrico, proporcional ao aumento da temperatura e à mobilidade dos íons envolvidos. Outras experiências podem ser realizadas sob tensões diferentes, em materiais vítreos diferentes e com implante de íons igualmente diferentes.

Referências do Capítulo 6:

- [6.1.1] *José Roberto Braz Paião – Vidro Soda Cal com Gradiente de Índice de Refração* – Dissertação de Mestrado – IFUSP (2000).
- [6.1.2] *G. W. Morey and N. L. Bowen – The Binary System Sodium Metasilicate-Silica* – Journal of Physical Chemistry Vol. 28 (1924) 1167-1179.
- [6.1.3] *F. C. Kracek – The System Sodium Oxide-Silica* – Journal of Physical Chemistry Vol. 34 (1930) 1583-1598.
- [6.2.1] *E. A. Porai-Koshits – Modern Possibilities and Some New Results of Studying the Structure of Inorganic Glasses by Diffraction Methods* – Journal of Non-Crystalline Solids Vol. 38 & 39 (1980) 27-32.
- [6.2.2] *I. Yasui, H. Hasegawa and M. Imaoka – X-ray Diffraction Study of the Structure of Silicate Glasses. Part 1. Alkali Metasilicate Glasses* – Physics and Chemistry of Glasses Vol. 24 No. 3 (1983) 65-71.
- [6.2.3] *M. Imaoka, H. Hasegawa and I. Yasui – X-ray Diffraction Study of the Structure of Silicate Glasses. Part 2. Alkali Disilicate Glasses* – Physics and Chemistry of Glasses Vol. 24 No. 3 (1983) 72-78.
- [6.3.1] *Eliana Navarro dos Santos Muccillo – Espectroscopia de Impedância e Atrito Interno de Eletrólitos Sólidos de $ZrO_2:MgO$* – Tese de Doutorado – IPEN/SP (1993), pág. 25.
- [6.3.2] *Naranttam Bansal & Richard Doremus (Editors) – Handbook of Glass Properties* (Academic Press: 1986).
- [6.3.3] *Sumio Sakka, Teruo Sakaino & Katsuaki Takahashi (Editores) – Glass Handbook (em japonês)* (Asakura-Shoten Editora: 1975).
- [6.3.4] *R. M. Hakim & D. R. Uhlmann – Electrical Conductivity of Alkali Silicate Glasses* – Physics and Chemistry of Glasses Vol 12 No. 5 (1971) 132-138.
- [6.3.5] *Y. P. Gupta and U. D. Mishra – Electrical Conduction and Electron Microscopy of Vitreous Solids in the K_2O-SiO_2 System* – Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol 30 (1969) 1327-1334.
- [6.3.6] *J. L. Souquet, A. Kone and M. Ribes – Glass Forming Region, Structure & Ionic Conduction of Glasses in the $SiO_2-Li_2O-Li_2SO_4$ System* – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 38 & 39 (1980) 307-310.
- [6.3.7] *A. Kone, M. Ribes and J. L. Souquet – The Structure of Glasses in the $SiO_2-Li_2O-Li_2SO_4$ System Studied by Means of Electrical Measurements* – Physics and Chemistry of Glasses Vol 23 No. 1 (1982) 18-22.
- [6.3.8] *H. Aono, E. Sugimoto and Y. Sadaoka – Ionic Conductivity of $PbX_2-PbO-SiO_2$ ($X=Cl, Br, I$) Glasses* – Journal of the Ceramic Society of Japan Vol 106 No. 7 (1998) 645-649.
- [6.3.9] *Y. H. Han, N. J. Kreidl and D. E. Day – Alkali Diffusion & Electrical Conductivity in Sodium Borate Glasses* – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 30 (1979) 241-252.
- [6.3.10] *E. I. Kamitsos, M. A. Karakassides and G. D. Chryssikos – A Vibrational Study of Lithium Borate Glasses with High Li_2O Content* – Physics and Chemistry of Glasses Vol 28 No. 5 (1987) 203-209.
- [6.3.11] *Armin Bunde, Klaus Funke and Malcolm D. Ingram – Ionic Glasses: History and Challenges* – Solid State Ionics Vol 105 (1998) 1-13.
- [6.3.12] *Philipp Maass, Armin Bunde and Malcolm D. Ingram – Ion Transport Anomalies in Glasses* – Physical Review Letters Vol 68 (1992) 3064-3067.
- [6.3.13] *Ch. Kaps, F. Schirrmeister and P. Stefanski – On the Na^+ Self-Diffusion and Electrical Conductivity of $Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ Glasses Derived from the $Na_2O-2SiO_2$ Glass* – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 87 (1986) 159-170.
- [6.3.14] *Rudolf L. Myuller – Electrical Conductivity of Vitreous Substances (c/b Consultants Bureau: 1971).*
- [6.3.15] *Otaviano Augusto Marcondes Helene e Vito Vanin – Tratamento Estatístico Avançado de Dados em Física Experimental* – Notas de Aula Curso de Pós-Graduação (IFUSP: 1994).
- [6.4.1] *J. E. Bauerle – Study of Solid Electrolyte Polarization by a Complex Admittance Method* – Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol 30 (1969) 2657-.
- [6.4.2] **Hewlett Packard 4192A LF Impedance Analyser- Complete Component and Network Analysis** – <http://www.hp.com/>.
- [6.4.3] *Daniel Zanetti de Florio – Estudos de Sinterização e de Envelhecimento Térmico de Cerâmicas de Zircônia-Ítria por Espectroscopia de Impedância* – Dissertação de Mestrado – IPEN/SP (1998).
- [6.4.4] *A. K. Jonscher – The ‘Universal’ Dielectric Response* – Nature Vol 267 June 23 (1977) 673-679.

- [6.4.5] *H. Jain and J. N. Mundy* – **Analysis of AC Conductivity of Glasses by a Power Law Relationship** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 91 (1987) 315-323.
- [6.4.6] *J. Ross Macdonald* – **Possible Universalities in the AC Frequency Response of Dispersed, Disordered Materials** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 210 (1997) 70-86.
- [6.4.7] *J-M Réau, J. Claverie, G. Campet, C. Désportes, D. Ravaine, J. L. Souquet et A. Hammou* – **Application du Tracé des Diagrammes d'Impédance Complexe à la Détermination de la Conductivité Ionique de $\text{PbF}_2\beta$** – Comptes Rendus Hebdomadaires Acad. Sci. Paris Tome 280 (1975) 325-327.
- [6.4.8] *R. Muccillo, I. C. Cosentino, D. Z. de Florio e Y. V. França* – **Espectroscopia de Impedância de Eletrólitos Sólidos Cerâmicos** – in *Anais 12° CBECIMAT* (1996) 113-116.
- [6.4.9] *M. Gödickemeier, B. Michel, A. Orliukas, P. Bohac, K. Sasaki, L. Gauckler, H. Heinrich, P. Schwander, G. Kostorz, H. Hofmann and O. Frei* – **Effect of Intergranular Glass Films on the Electrical Conductivity of 3Y-TZP** – Journal of Materials Research Vol 9 No. 5 (1994) 1228-1240.
- [6.4.10] *Jie Fu* – **Fast Li^+ Ion Conduction in $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ Glass Ceramics** – Journal of American Ceramic Society Vol 80 (1997) 1901-1903.
- [6.4.11] *M. Balkanski, R. F. Wallis, J. Deppe and M. Massot* – **Dynamical Properties of Fast-Ion-Conducting Borate Glasses** – Materials Science and Engineering Vol B12 (1992) 281-298.
- [6.4.12] *A. Koné, B. Barrau, J. L. Souquet et M. Ribes* – **Structure et Conductivité Electrique de Verres Appartenant au Systeme $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{SO}_4$** – Materials Research Bulletin Vol 14 (1979) 393-399.
- [6.4.13] *G. D. Chryssikos, E. I. Kamitsos and A. P. Patsis* – **Effect of Li_2SO_4 on the Structure of $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ Glasses** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 202 (1996) 222-232.
- [6.4.14] *B. Roling* – **What do Electrical Conductivity and Eletrical Modulus Spectra tell us about the Mechanisms of Ion Transport Processes in Melts, Glasses and Crystals?** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 244 (1999) 34-43.
- [6.4.15] *H. Tuller, D. P. Button and D. R. Uhlmann* – **Fast Ion Transport in Oxide Glasses** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 40 (1980) 93-118.
- [6.4.16] *Denis Ravaine et Jean Louis Souquet* – **Application du Tracé des Diagrammes d'Impedance Complexe à la Détermination de la Conductivité Électrique des Verres Silice-Oxyde Alcalin** – Comptes Rendus Hebdomadaires Acad. Sci. Paris Tome 277 (1973) 489-492.
- [6.4.17] *Dominique Leroy et Denis Ravaine* – **Propriétés Électriques de Nouveaux Verres à Base de ZrF_4** – Comptes Rendus Hebdomadaires Acad. Sci. Paris Tome 286 (1978) 413-416.
- [6.4.18] *D. Leroy, J. Lucas, M. Poulain et D. Ravaine* – **Etude de la Conduction Ionique de Verres a Base de ZrF_4** – Materials Research Bulletin Vol 13 (1978) 1125-1133.
- [6.4.19] *Aírtón Carlos Notari* – **Impedancimetria em GaAs:Si** – in *XXIII Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada* (São Lourenço: 9 a 13 de maio, 2000).
- [6.4.20] *W. B. Reid, E. E. Lachowski and A. R. West* – **Electrode Contacts for Alternating Current Impedance Measurements on Lithium Silicate Glases** – Physics and Chemistry of Glasses Vol 31 No. 3 (1990) 103-108.
- [6.4.21] *K. El-Egili and J. A. Gohar* – **Influence of Ti Ion Content on the Fast Conduction in Solid Borate Electrolytes** – Physics and Chemistry of Glasses Vol 37 No. 4 (1996) 171-175.
- [6.4.22] *A. C. Martins Rodrigues and M. J. Duclot* – **Lithium Conducting Glasses: The $\text{Li}_2\text{O-B}_2\text{O}_3\text{-TeO}_2$ System** – Solid State Ionics Vols. 28-30 (1988) 729-731.
- [6.4.23] *Marc Audier, Denis Ravaine et Jean Louis Souquet* – **Étude Comparée de la Conductivité Életrique du Métasilicate et du Métathiosilicate de Sodium Amorphes** – Comptes Rendus Hebdomadaires Acad. Sci. Paris Tome 282 (1976) 499-502.
- [6.4.24] *D. Ravaine and J. L. Souquet* – **A Thermodynamic Approach to Ionic Conductivity in Oxide Glasses. Part 1: Correlation of the Ionic Conductivity with the Chemical Potential of Alkali Oxide in Oxide Glasses** – Physics and Chemistry of Glasses Vols. 18 No. 2 (1977) 27-31.
- [6.4.25] *J. M. Hyde, M. Tomozawa and M. Yoshiyagawa* – **A Comparision of the Dielectric Characteristics of Single Alkali and Mixed Alkali Glasses** – Physics and Chemistry of Glasses Vols. 28 No. 5 (1977) 174-176.
- [6.4.26] *M. Tomozawa, J. M. Hyde, J. F. Cordaro and M. Yoshiyagawa* – **Decay Function Kohlrausch Exponent for the Electric Modulus of Mixed Alkali Glasses** – Physics and Chemistry of Glasses Vols. 33 No. 3 (1977) 69-72.

- [6.4.27] *B. V. R. Chowdari, K. F. Mok, J. M. Xie and R. Gopalakrishnan* – **Spectroscopic and Electrical Studies of Silver Sulphophosphate Glasses** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 160 (1993) 73-81.
- [6.4.28] *K. C. Sobha and K. J. Rao* – **Investigation of Phosphate Glasses with the General Formula $A_xB_yP_3O_{12}$ where A=Li, Na or K and B=Fe, Ga, Ti, Ge V or Nb** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 201 (1996) 52-65.
- [6.4.29] *K. El-Egili* – **AC Conductivity of some Alkali Borosilicate Glasses** – Journal of Physics: Condensed Matter Vol 8 (1996) 3419-3426.
- [6.4.30] *M. Ribes, B. Barrau and J. L. Souquet* – **Sulfide Glasses: Glass Forming Region, Structure and Ionic Conduction of Glasses in Na_2S-XS_2 (X=Si; Ge), $Na_2S-P_2S_5$ and Li_2S-GeS_2 Systems** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 238 & 39 (1980) 271-276.
- [6.4.31] *H. L. Downing, N. L. Peterson and H. Jain* – **Mixed Isotope Electrical Conductivity in Lithium Borate Glasses** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 50 (1982) 203-213.
- [6.4.32] *B. Wang, S. P. Szu and M. Greenblatt* – **Structure and Ionic Conductivity in Lithium-Lead-Borate Glasses** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 134 (1991) 249-258.
- [6.4.33] *Roger Bartholomew, Dianna M. Young and Adam J. G. Ellison* – **Electrical Properties of New Glasses based on the Li_2S-SiS_2 System** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 201 (1996) 52-65.
- [6.4.34] *B. Munro, B. Wang and M. Greenblatt* – **Impedance Measurements on LiCl-Al₂O₃-SiO₂ Xerogels** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 196 (1996) 291-296.
- [6.4.35] *P. Dzwonkowski, M. Eddrief, C. Julien and M. Balkanski* – **Electrical A.C. Conductivity of B₂O₃-xLi₂O Glass Thin Films and Analysis using the Electric Modulus Formalism** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 193 (1991) 193-200.
- [6.4.36] *Evelyne Robinel, Brigitte Carette and Michel Ribes* – **Silver Sulfide Based Glasses (I). Glass Forming Regions, Structure and Ionic Conduction of Glasses in GeS_2-Ag_2S and GeS_2-Ag_2S-AgI Systems** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 57 (1983) 49-58.
- [6.4.37] *J. R. Min, J. Wang, L. Q. Chen, R. J. Xue, W. Q. Cui and J. K. Liang* – **The Effects of Mixed Glass Formers on the Properties of Non-Crystalline Lithium Ion Conductors** – Physica Status Solidi A Vol 148 (1995) 383-388.
- [6.4.38] *R. M. Hakim and D. R. Uhlmann* – **Electrical Conductivity of Alkali Silicate Glasses** – Physics and Chemistry of Glasses Vols. 12 No. 5 (1971) 132-139.
- [6.4.39] *Y. P. Gupta and U. D. Mishra* – **Electrical Conduction and Electron Microscopy of Vitreous Solids in the K_2O-SiO_2 System** – Journal of Physics and Chemistry of Solids Vol 30 (1969) 1327-1334.
- [6.4.40] *M. K. Anis, A. A. Kutub, M. Sahba and M. U. Shahrukh* – **Frequency Domain Measurements on Na₂B₄O₇-V₂O₅ Semiconducting Glass** – Il Nuovo Cimento Vol 16 No. 3 (1994) 225-232.
- [6.4.41] *Bernard Barrau, Michel Ribes, Maurice Maurin, Ali Kone and Jean Louis Souquet* – **Glass Formation, Structure and Ionic Conduction in the Na_2S-GeS_2 System** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 37 (1980) 1-14.
- [6.4.42] *G. D. L. K. Jayasinghe, P. W. S. K. Bandaranayake and J. L. Souquet* – **Mixed Former Effect in Sodium Phospho Tellurate Glasses** – Solid State Ionics Vol 86-88 (1996) 447-451.
- [6.4.43] *D. Ravaine, J. P. Diard and J. L. Souquet* – **Dielectric Relaxation in Alkali Metal Oxide Conductive Glasses Studied by Complex Impedance Measurements** – Journal of the Chemical Society – Faraday Transactions II Vol 71 (1975) 1935-1941.
- [6.4.44] *Evelyne Robinel, Brigitte Carette and Michel Ribes* – **Silver Sulfide Based Glasses (II). Electrochemical Properties of GeS_2-Ag_2S-AgI Glasses: Transference Number Measurement and Redox Stability Range** – Journal of Non-Crystalline Solids Vol 57 (1983) 59-70.
- [6.4.45] *Md. Jamal, G. Venugopal, Md. Sahreefuddin and M. Narasimha Chary* – **Sodium Ion Conducting Glasses with Mixed Glass Formers NaI-Na₂O-V₂O₅-B₂O₃ : Application to Solid State Battery** – Materials Letters Vol 39 (1999) 28-32.
- [6.6.1] *José Roberto Braz Paião* – **Vidro Soda Cal com Gradiente de Índice de Refração** –Dissertação de Mestrado – IFUSP (2000).

7. Conclusões

Os materiais produzidos por fusão e resfriamento rápido apresentaram a estrutura amorfa característica de sólidos não-cristalinos por difração de raios X. É importante salientar que todos foram submetidos a procedimentos similares de produção.

As curvas de Absorção Ótica comprovaram a total transparência na região do visível, além da presença de H_2O na região do infravermelho próximo em alguns materiais. A contribuição de elementos formadores, como SiO_2 e B_2O_3 , além de modificadores, como Al_2O_3 , BaO e CaO , foram verificadas, conforme descrito na seção 3.3.

Em todos os vidros estudados, o comportamento da condutividade com a temperatura mostraram ser do tipo Arrhenius, com energias de ativação entre 0,46 eV e 0,81 eV entre os vários sistemas estudados. Valores de condutividade em CC, CA e dados fornecidos da literatura concordam satisfatoriamente, todos em pelo menos a ordem de grandeza. Em particular, a maior condutividade obtida, de $\sigma(150^\circ\text{C}) = 2,3 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$, para o vidro $53,4\text{Na}_2\text{O} \cdot 6,6\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 40\text{SiO}_2$ mol% caracteriza-o como condutor iônico rápido (em inglês, FIC - *Fast Ion Conductor*).

A análise por espectroscopia de impedância apresentou na maioria dos vidros produzidos dois semicírculos, cujos arcos de baixa frequência foram associados a mudanças de fase e não a contribuições do eletrodo (devido aos maiores valores de capacitância, entre 10^{-9}F e 10^{-10}F). Esta não-homogeneidade estrutural é provocada por alguma microcristalização inicial. Parece haver algum indício de cristalização a partir dos difratogramas, observando a intensidade de alguns picos, mas é muito pequeno. O segundo indício são as medidas feitas por espectroscopia de impedância. O surgimento desta micro-cristalização deve-se muito ao procedimento de elaboração das amostras, que realmente propiciam tais não-homogeneidades, quando o volume das amostras é pequeno.

Foi mostrada a eficiência das medidas elétricas como indicadores de mudanças ocorridas durante o aquecimento, diminuindo o semicírculo equivalente às não-homogeneidades estruturais. Uma melhor caracterização das propriedades dielétricas, como capacitância C , frequência de relaxação f e ângulo de descentralização ϕ foi efetuada.

As análises de concentração, tanto por via química (*EEC*) quanto de física nuclear (*RBS*) apresentaram perdas de metais alcalinos, mais significativas do elemento Li. Em particular a *EEC* determinou a quantidade de S perdida por volatilização durante o processo de fusão. No entanto esta perda não influenciou tanto nos resultados de condutividade (embora os vidros produzidos com sulfato de sódio tenham se apresentado melhores que os somente contendo silicatos), pois a perda na quantidade de sódio foi pequena.

Por fim, foi verificado um implante de íons de Ag em dois vidros através da técnica de *RBS*, aplicando tensões de até 1kV.

8. Futuros Trabalhos

Complementação deste, realizando novas medidas de condutividade em CC e CA, em novos vidros de boratos, boro-silicatos, boro-aluminatos, silicatos, silico-sulfatos e também de sílico-nitratos. Estudar a adição de outros óxidos formadores vítreos que não SiO_2 e B_2O_3 , como TeO_2 , GeO_2 , P_2O_5 ...

Realizar estudos de condutividade durante o aquecimento e resfriamento das amostras. Correlacionar as mudanças de fases dos sistemas estudados com as medidas elétricas. Investigar também eventuais mudanças de fases/não-homogeneidades em outros sistemas. Realizar estudos em CC e CA tanto na superfície quanto no volume de amostras vítreas. Estudar o efeito do tratamento térmico na condutividade elétrica [8.1.1-2].

Realizar estudos de Ressonância Paramagnética Eletrônica e Espectroscopia de Impedância para os vidros boratos, tentando correlacionar propriedades estruturais e paramagnéticas com propriedades condutoras.

Estudar as propriedades óticas, principalmente estudos vibracionais a partir do Infravermelho, e correlacionar com propriedades elétricas. Um resumo interessante do cálculo de propriedades óticas *ab initio* (*Primeiros Princípios*) pode ser vista em [8.1.3].

Produção de vidros condutores iônicos e aniônicos a partir do método *sol-gel* [8.1.4].

Utilização de técnicas de resfriamento mais rápidas, como o *splat cooling*.

Estudo do *Efeito da Mistura de Alcalis* [8.1.5]. Estudar o de transporte de ânions (Cl^- , F^- , I^- , Br^- ...) [8.1.6-7].

Produzir vidros condutores catiônicos rápidos contendo íons Ag^+ e Cu^+ [8.1.8] e também vidros não-óxidos, à base de I, S, Se, F... (calcogenetos e haletos) [8.1.9].

Obter resultados mais cuidadosos preparando filmes finos de Ag depositados e também de outros metais a serem implantados sobre os vidros, de forma a conseguir um perfil de profundidade bastante definido destes materiais pelas técnicas de *RBS* e *SIMS*. Continuação das pesquisas de implante iônico em vidros, modificando os substratos, o material a ser implantado... Em particular estudar o mecanismo de mobilidade dos íons sob campos intensos.

Estudos estruturais de vidros a partir de técnicas como difração de nêutrons, fluorescência de raios-X e aniquilação de pósitrons, todas estas técnicas à disposição em nosso país [8.1.10-11].

Referências do Capítulo 8:

- [8.1.1] *I. Kashif, A. M. Abo-El-Azuin, S. Sh. Gomaa, A. M. Sauad and E. E. Assem* — **Effect of Heat Treatment on the Structure and Electrical Conductivity of Lithium Borosilicate Glasses Containing Iron and Vanadium** — Physics and Chemistry of Glasses Vol 30 No. 5 (1989) 167-171.
- [8.1.2] *Lawrence P. Boesch and Cornelius T. Moynihan* — **Effect on Thermal History on Conductivity and Electrical Relaxation in Alkali Silicate Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 17 (1975) 44-60.
- [8.1.3] *M. J. Weber* — **Ab Initio Calculations of the Optical Properties of Ions in Glass** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 73 (1985) 351-357.
- [8.1.4] *B. Munro, B. Wang and M. Greenblatt* — **Impedance Measurements on LiCl-Al₂O₃-SiO₂ Xerogels** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 196 (1996) 291-296.
- [8.1.5] *R. Terai* — **The Mixed Alkali Effect in the Na₂O-Cs₂O-SiO₂ Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 6 (1971) 121-125.
- [8.1.6] *S. K. Mitra and J. M. Parker* — **Molecular Dynamics Simulation of a Soda-Silica Glass Containing Fluorine** — Physics and Chemistry of Glasses Vol 25 No. 4(1984) 95-99.
- [8.1.7] *A. C. Martins Rodrigues and Duclot* — **LiX (X=Br, F) Salt Doping Effect in Lithium Borophosphate Glasses** — Solid State Ionics Vol 28-30 (1988) 766-769.
- [8.1.8] *Tsutomu Minami* — **Fast Ion Conducting Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 73 (1985) 273-284.
- [8.1.9] *Rui Almeida* — **Produção de Vidros Haletos** — Curso de Pós-Graduação (Portugal: sem data).
- [8.1.10] *V. A. Bershtein, U. V. Gorbachev and V. M. Egorov* — **Structure Peculiarities of Mixed Alkali Silicate Glasses** — Journal of Non-Crystalline Solids Vol 38 & 39 (1980) 141-146.
- [8.1.11] *Eduardo do Nascimento* — **Aniquilação de Pósitrons** — Dissertação de Mestrado (IFUSP: 1999).

Apêndice

As resistências elétricas utilizadas na construção do forno de carbetto de silício (SiC) foram adquiridas na Carborundum do Brasil*. Seis barras GLOBAR de dimensões, em polegadas, 27(extensão total)×8(seção irradiante)×3/4(diâmetro) e resistência próxima de $1,58\Omega$ foram ligadas em série e dispostas em dois pares de três barras. As extremidades, chamadas de seções frias, são cobertas de prata condutora (proveniente da fábrica) para melhorar o contato elétrico. Os contatos elétricos são feitos por cordoalhas de laço duplo e terminais do tipo “grampo”. O sistema foi acionado com as resistências em série.

Apesar de relativamente baratos, quando comparados com outros elementos resistivos que suportam temperaturas superiores a 1400°C , são frágeis mecanicamente, necessitando de extremo cuidado durante o manuseio.

A parte interna do forno possui volume de $160\text{mm}\times 160\text{mm}\times 270\text{mm}$ e necessita de uma potência de $4,5\text{kW}$ para atingir 1600°C neste volume (ver manual Kanthal Super–Elementos para Aquecimento Elétrico).

No revestimento interno do forno foram utilizadas 2 placas Duraboard/Carbolane 1600 de dimensões $1260\text{mm}\times 630\text{mm}\times 230\text{mm}$, de fácil manuseio, e que suporta temperaturas de até 1600°C . O restante do forno foi preenchido com os flocos cerâmicos Fiberfrax. Para unir as peças foi utilizado o cimento cerâmico Fiberfrax QF 180.

O suporte do cadinho é feito do mesmo material refratário Duraboard/Carbolane 1600, na forma piramidal, sendo que a abertura do forno, indicada na figura seguinte, foi projetada para evitar o fluxo direto de calor sobre o operador do forno.

O termopar encontra-se situado na parte superior do forno, e é do tipo B (Pt–Pt/Rh), da ECIL Produtos de Medição e Controle.

O sistema de controle é facilmente encontrado. Utilizamos um controlador de temperatura ECIL Júnior acoplado a um módulo de potência tiristorizado de 30A, 220V, controle e carga monofásicos, e sinal de 4 a 20 mA com sistema em ângulo de fase. A instalação elétrica para este forno, nestas condições, deve ser tal a suportar correntes de aproximadamente 22A, valor máximo medido durante operação.

Para tratamentos térmicos foram utilizados fornos de até 1200°C , de resistências do tipo Kanthal A1. Vários modelos foram montados em nosso laboratório, utilizando materiais refratários e isolantes da ISOLTÉRMIC S/A, na forma de tijolos, placas suportes e concreto refratário isolante.

Fig 1: Apêndice - Esquema da do Forno de SiC.

* <http://www.carborundum.com.br>

Fig 2: Apêndice - Esquema da Estrutura do Forno de SiC.