



**UNIVERSIDAD NACIONAL DE LA PLATA**  
**FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS**  
**DEPARTAMENTO DE FISICA**

---

Tesis presentada para optar por el grado de Doctor de  
la Facultad de Ciencias Exactas

**"ESTUDIO ELECTRICO Y ESTRUCTURAL DE  
VIDRIOS DE OXIDO DE TELURO Y SU  
APLICACION COMO ELECTROLITOS  
SOLIDOS" "**

---

Lic. Cintia Soledad Terny

Directores: Dra. Marisa A. Frechero y Dr. Roberto E. Alonso

Año 2015

# Resumen

---

En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades eléctricas y estructurales junto a su interdependencia de dos familias de sistemas vítreos con matrices en base de  $\text{TeO}_2$  que pueden ser representados mediante las siguientes fórmulas generales: **A**)  $x\text{MO}[0.5\text{MoO}_3 \bullet 0.5\text{V}_2\text{O}_5] \bullet 2\text{TeO}_2$  (MO: MgO, CaO, SrO y BaO) y **B**)  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}] \bullet 0.2\text{MT} \bullet 2\text{TeO}_2$  (MT:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ) con el fin de evaluar su potencial aplicación como electrolito sólidos en dispositivos electroquímicos (por ej., baterías de estado sólido).

Una propiedad de interés fundamental en este trabajo fue la búsqueda del incremento de la movilidad de los iones portadores de carga. Del estudio de los sistemas del grupo **A** arriba mencionado observamos que la incorporación de los óxidos de metales alcalino térreos permiten obtener matrices vítreas más abiertas (o menos empaquetadas), una característica que de acuerdo con la literatura debería ser favorable a este objetivo propuesto. Sin embargo, el efecto inducido por los cationes bivalentes utilizados conllevó a novedosos resultados. Observamos que las isothermas de conductividad de estos sistemas muestran un ligero incremento cuando la concentración del óxido modificador es elevada ( $x \geq 0.6$ ). Sorprendentemente, el catión más pequeño,  $\text{Mg}^{2+}$ , (tal como fue estudiado en profundo detalle y reportado en el capítulo 7.6 mediante los Formalismos de la Impedancia) se ajusta perfectamente a los modelos de conducción electrónica, luego dicho catión no puede ser considerado como un portador de carga eficiente en este tipo de electrolitos sólidos.

La caracterización estructural mediante espectroscopia Raman y FT-IR permitió identificar los poliedros de  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  que dan origen a la estructura de estos materiales. Esto permitió corroborar que la estructura vítrea depende fuertemente de la presencia de la combinación  $\text{MoO}_3 - \text{TeO}_2$  y que el óxido de vanadio no forma parte homogéneamente de la mencionada matriz. Las semejanzas estructurales encontradas entre estos materiales justifican las similitudes de la respuesta eléctrica observada en ellos. Todos los cationes (excepto  $\text{Mg}^{2+}$ ) arrojaron valores de conductividad a 500 K en un rango de  $10^{-5}$  y  $10^{-11}$   $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

Por otra parte, se estudió el efecto alcalino térreo mixto en el grupo **B** reemplazando progresivamente al MgO por BaO en una dada matriz vítrea, correlacionando además este efecto

con la influencia dada al variar el metal de transición responsables del comportamiento como semiconductor de estos materiales. El efecto alcalino térreo mixto fue interpretado a partir de las desviaciones a la linealidad en propiedades como: densidad,  $T_g$ , fragilidad, posición del pico Raman,  $\Delta C_p$ , energía de activación y conductividad.

Finalmente y como trabajo a futuro, se han realizado las primeras simulaciones de DFT y DM de algunos sistemas vítreos similares a los aquí estudiados con el objeto de alcanzar una comprensión microscópica de la respuesta eléctrica y las características estructurales observadas experimentalmente.

## 1 Índice

1	Índice .....	1
2	Introducción .....	4
2.1	El estado vítreo .....	4
2.2	Vidrios de Teluro .....	5
3	Vidrios de Teluro: Estructura .....	11
3.1	Estructura $0.5 \text{ MoO}_3 \bullet 0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 \bullet 2 \text{ TeO}_2$ .....	14
4	Objetivos .....	23
5	Síntesis .....	25
5.1	Método de quenching .....	25
5.1.1	Parte I: $x \text{ MO} (1-x) [0.5 \text{ MoO}_3 \bullet 0.5 \text{ V}_2\text{O}_5] 2 \text{ TeO}_2$ ; MO: MgO, CaO, SrO, BaO. ....	26
5.1.2	Parte II: $0.8 [x \text{ BaO} (1-x) \text{ MgO}] \bullet 0.2 \text{ MT} \bullet 2 \text{ TeO}_2$ ; MT: $\text{MoO}_3$ , $\text{WO}_3$ , $\text{V}_2\text{O}_5$ , $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . ....	27
6	Técnicas de caracterización .....	30
6.1	Densidad, Volumen molar y OPD .....	30
6.2	Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) .....	32
6.2.1	Método experimental .....	34
6.3	Difracción de rayos X (DRX) .....	36
6.3.1	Método experimental .....	39
6.4	Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) .....	40
6.4.1	Modos normales de vibración .....	40
6.4.2	Ventajas y desventajas del uso de FTIR .....	41
6.4.3	Condiciones experimentales .....	41
6.5	Espectroscopia Raman .....	44
6.5.1	Método experimental .....	45
6.6	Espectroscopia de Impedancia .....	48
6.6.1	Experimento básico de espectroscopia de impedancia .....	48
6.6.2	Respuesta a una pequeña señal- estímulo en el dominio de las frecuencias .....	50
6.6.3	Representación del comportamiento de la Impedancia .....	51
6.6.4	Ventajas y limitaciones .....	52
6.6.5	Modelos/ Teorías fenomenológicas .....	53

6.6.6	<i>Procedimiento experimental</i> .....	56
7	<i>Parte I: Modificación con cationes divalentes</i> .....	59
7.1	<i>Sistema: <math>xMgO(1-x)[0.5MoO_3 \cdot 0.5V_2O_5]_2TeO_2</math></i> .....	59
7.1.1	<i>Conclusiones parciales</i> .....	72
7.2	<i>Sistema: <math>xCaO(1-x)(0.5MoO_3 \cdot 0.5V_2O_5)_2TeO_2</math></i> .....	75
7.2.1	<i>Discusión</i> .....	85
7.2.2	<i>Conclusiones parciales</i> .....	86
7.3	<i>Sistema: <math>xSrO(1-x)(0.5MoO_3 \cdot 0.5V_2O_5)_2TeO_2</math></i> .....	89
7.3.1	<i>Discusión</i> .....	99
7.3.2	<i>Conclusiones parciales</i> .....	100
7.4	<i>Sistema: <math>xBaO(1-x)[0.5MoO_3 \cdot 0.5V_2O_5]_2TeO_2</math></i> .....	103
7.4.1	<i>Discusión</i> .....	112
7.4.2	<i>Conclusiones parciales</i> .....	116
7.5	<i>Estudio calorimétrico</i> .....	119
7.5.1	<i>Relajación estructural y transición vítrea</i> .....	119
7.5.2	<i>Determinación de <math>\Delta H^*</math></i> .....	122
7.5.3	<i>Procedimiento experimental</i> .....	123
7.5.4	<i>Determinación de la <math>T_g</math></i> .....	124
7.5.5	<i>Discusión</i> .....	129
7.5.6	<i>Conclusiones</i> .....	131
7.6	<i>Formalismos de la Impedancia</i> .....	132
7.6.1	<i>Funciones relacionadas a la impedancia</i> .....	132
7.6.2	<i>Resultados y discusión</i> .....	134
7.6.3	<i>Conclusiones</i> .....	143
7.7	<i>Conclusiones generales: Parte I</i> .....	146
8	<i>Parte II: Efecto Alcalino Térreo Mixto</i> .....	149
8.1	<i>Sistema: <math>0.8 [xBaO(1-x)MgO] \cdot 0.2MoO_3 \cdot 2TeO_2</math></i> .....	152
8.2	<i>Sistema: <math>0.8 [xBaO(1-x)MgO] \cdot 0.2WO_3 \cdot 2TeO_2</math></i> .....	165
8.3	<i>Sistema: <math>0.8 [xBaO(1-x)MgO] \cdot 0.2Nb_2O_5 \cdot 2TeO_2</math></i> .....	178
8.4	<i>Sistema: <math>0.8 [xBaO(1-x)MgO] \cdot 0.2V_2O_5 \cdot 2TeO_2</math></i> .....	191
8.5	<i>Parte II: Discusión y Conclusiones</i> .....	205

8.5.1	Conclusiones .....	215
9	Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro .....	217
9.1	Introducción y métodos .....	217
9.2	$\alpha$ -TeO <sub>2</sub> puro .....	218
9.3	Simulación del vidrio de TeO <sub>2</sub> puro .....	219
9.4	Simulación del sistema $x\text{A}_2\text{O} \cdot (1-x) (\text{V}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{TeO}_2$ con A= Ag, Li .....	222
9.5	Análisis del Vanadio .....	224
9.6	Análisis de la conductividad electrónica .....	226
10	Producción científica .....	233

## 2 Introducción

***'It is only when one tries to imagine a world without glass that one realizes in how many ways it is used and the extent of our unthinking acceptance of it'***

En el mundo de hoy, empezando desde copas para beber hasta espejos para vestirse, de bombillas eléctricas hasta líneas de comunicación, desde ventanas hasta botellas de vino, desde jarrones decorativos hasta una gran variedad de envases, toda una serie de necesidades humanas cotidianas se encuentra en los vidrios.

Pero pocos nos damos cuenta de la inmensa variedad de composiciones químicas que dan origen a un “estado” al que denominamos *Vidrio*.

### 2.1 El estado vítreo

*La primera pregunta que debemos hacernos es, qué es un vidrio?*

Desde el punto de vista tradicional un vidrio es un sólido obtenido mediante el enfriamiento rápido de un líquido, donde su patrón de rayos X muestra que es un material amorfo. El sólido amorfo es un estado sólido de la materia, en el que las partículas que conforman el sólido carecen de una estructura ordenada. Esta clasificación contrasta con la de sólidos cristalinos, cuyos átomos están dispuestos de manera regular y ordenada formando redes cristalinas, como se muestra en la Fig.2.1.1.

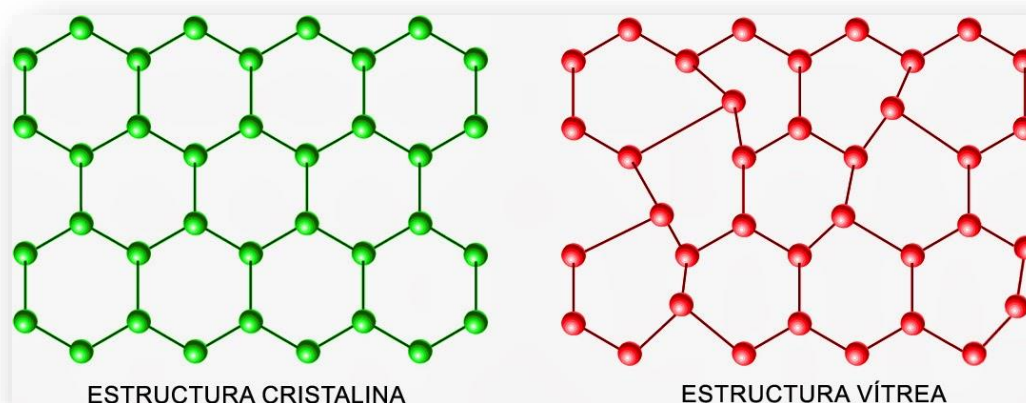
Por otra parte, cuando un vidrio es calentado exhibe una característica térmica conocida como “Transición vítrea” a una dada temperatura,  $T_g$ . A esta temperatura, la segunda derivada de las propiedades termodinámicas, llamadas capacidad calorífica, expansión térmica y compresibilidad experimentan un cambio más o menos brusco. Luego, no todos los materiales amorfos son necesariamente vítreos.

Por ejemplo, hay materiales que se pueden obtener en estado amorfo mediante un gran

## 2 Introducción

número de métodos como pueden ser la condensación de vapores sobre sustratos fríos, bombardeo por neutrones de un sólido cristalino o por otras partículas pesadas, gelación de soluciones seguido de la eliminación del solvente, cizallamiento mecánico, evaporación del solvente o en algunos casos aplicación de altas presiones. Los productos obtenidos mediante todos estos procesos dan lugar a patrones de difracción con ausencia de las características cristalinas como picos de difracción finos y agudos.

El vidrio puede formarse a partir de materiales químicos de todo tipo; covalentes, iónicos, moleculares, metálicos y con enlace de hidrógeno. Los vidrios se han sintetizado a partir de elementos, compuestos químicos simples, moléculas orgánicas complejas, mezcla de sales y aleaciones. [2-3]



**Fig.2.1.1:** Diferencia entre estructura cristalina y amorfa. [1]

## 2.2 Vidrios de Teluro

El dióxido de teluro ( $\text{TeO}_2$ ) es el óxido más estable del teluro (Te), con un punto de fusión de  $733^\circ\text{C}$ . Desde el punto de vista de la química fundamental, la posición de transición del Teluro entre metales y no metales ha sostenido durante mucho tiempo un significado especial. La estabilidad de los óxidos de teluro es una de las propiedades que originalmente atrajo a los investigadores, primero hacia los sólidos cristalinos y luego hacia sus vidrios [4].

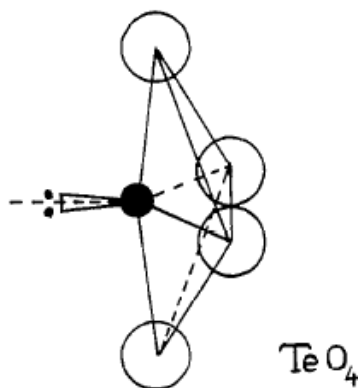


## 2 Introducción

Los vidrios de telurio se han estudiado por más de 150 años y no ha pasado tanto tiempo desde que se ha podido sintetizar un vidrio de  $\text{TeO}_2$  con un grado de pureza que exceda el 98.5%. Los vidrios de telurio son de interés técnico debido a sus bajos puntos de fusión y a la ausencia de higroscopicidad, lo cual limita la aplicación de vidrios de fosfatos y boratos. Además, estos vidrios tienen altas densidades y bajas temperaturas de transformación, tienen altos índices de refracción y por ende altas constantes dieléctricas y son buenos transmisores en IR para longitudes de ondas mayores de los 5  $\mu\text{m}$ . El  $\text{TeO}_2$  ha sido considerado siempre como un óxido que puede formar una red vítrea sólo cuando se mezcla con cantidades sustanciales de otros óxidos.

El  $\text{TeO}_2$  cristaliza con tres estructuras diferentes a presión atmosférica: estructura ortorrómbica con una simetría  $D_{2h}^{15}$  y dos estructuras tetragonales con simetría  $D_{4h}^{15}$  (estructura tipo rutilo) y  $D_4^4$  (para-teluro).

No obstante, en términos generales, los vidrios ricos en  $\text{TeO}_2$  tienen una estructura basada en una bipirámide trigonal de unidades de  $\text{TeO}_2$  unidas por las esquinas. Luego, la estructura es una estructura abierta con un número de coordinación para los átomos de telurio cercano a 4. Como resultado de la unión por las esquinas, la formación del vidrio de  $\text{TeO}_2$  es posible simplemente a partir de la variación de los ángulos de  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ . Sin embargo, como dijimos anteriormente, el  $\text{TeO}_2$  no puede vitrificar por sí mismo ya que el enlace  $\text{Te-O}$  es considerado demasiado covalente como para permitir la cantidad requerida de distorsión. Luego, se ha asumido que para la fabricación de  $\text{TeO}_2$  vítreo es necesaria la introducción de una cantidad de modificador que pueda producir la deformación de la estructura ayudando así a distorsionar el enlace  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  y/o simplemente quebrando las cadenas de  $\text{TeO}_2$ . En la Fig. 2.2.1 se ilustra la coordinación básica del poliedro del  $\text{TeO}_2$  vítreo [5].



**Fig.2.2.1:** Coordinación básica del poliedro del  $\text{TeO}_2$  vítreo.

## 2 Introducción

Aunque las propiedades físicas y estructurales de los sólidos cristalinos ahora se entienden en esencia, no es el caso de materiales amorfos, incluyendo los vidrios. Las considerables dificultades teóricas para entender las propiedades y la estructura de los sólidos amorfos se ve amplificada por la falta de información experimental precisa. [4]

A partir de los avances sobre la conductividad de vidrios de telurio modificados con óxidos de metales alcalinos, los vidrios de telurio pueden ser considerados como *electrolitos vítreos* con varias ventajas:

- La conductividad iónica es isotrópica y no implica ningún efecto por frontera de grano como aquellos que están presentes en los sólidos policristalinos.
- Con una composición apropiada, la contribución de conductividad electrónica a la conductividad total es débil, lo que es consecuencia de las posibles fluctuaciones periódicas impuestas por el desorden de la estructura.
- Las impurezas metálicas son insuficientes para mejorar la conductividad electrónica ya que pueden existir en su propio entorno local distinto de la estructura vítrea.
- Luego, es poco probable que ocurran pérdidas electrónicas en dispositivos electroquímicos que utilizan material vítreo como separador de membranas iónicas.
- Se pueden obtener buenos contactos entre el material del electrodo y el vidrio conductor iónico de bajo valor de  $T_g$ .
- Los vidrios de telurio pueden ser materiales electroquímicamente activos (cambiando su composición).
- Las muestras pueden obtenerse con propiedades de transporte iónico en un extremo y de transporte electrónico en el otro extremo del rango de composiciones.

Estas ventajas dejan las puertas abiertas para la fabricación de una batería compacta con un mejor rendimiento de la deslocalización de la interfaz electrodo / electrolito. Los vidrios de telurio son ahora considerados como posibles candidatos para usarse como materiales para electrodos positivos en baterías de ion litio, lo cual abre camino hacia la fabricación de baterías vítreas monolíticas. [4]

En los últimos años la atención de la investigación se ha enfocado en nuevas fuentes de

## 2 Introducción

energía limpia. La actual economía energética basada en combustibles fósiles es un riesgo muy serio debido a una serie de factores, incluyendo el incremento continuo en la demanda de petróleo, el agotamiento de recursos no renovables y la dependencia con las políticas inestables de los países productores.

La urgencia de renovación energética requiere el uso de fuentes de energía limpia a un nivel mucho más alto que el actualmente vigente. El problema del CO<sub>2</sub> y la consecuente contaminación atmosférica en grandes áreas urbanas, podría ser solucionado por el reemplazo de motores de combustión interna de los automóviles por vehículos de cero emisión, i.e. vehículos eléctricos (EVs: electricvehicles) o al menos vehículos de emisión controlada i.e. vehículos eléctricos híbridos (HEVs: full hybridelectricvehicles) y/o vehículos eléctricos de conexión simple (PHEVs: plug-in electricvehicles).

En consecuencia, las inversiones para la explotación de los recursos energéticos renovables están aumentando en todo el mundo, con particular atención en plantas de energía solar y eólica (REPs). La intermitencia de estos recursos requiere de sistemas de almacenamiento de energía con alta eficiencia. Sistemas electroquímicos como *baterías* y súper capacitores, que pueden almacenar y entregar energía de manera eficiente según la demanda de plantas de energía independientes así como proporcionar energía de calidad y nivelar la carga de la red eléctrica en sistemas integrados, están jugando un papel crucial en este campo.[6]

La eficacia de las baterías en REPs está directamente racionada con su contenido energético y su vida útil. En efecto, en virtud de sus altos valores de eficiencia energética, se espera que las baterías de litio puedan proporcionar un factor de retorno de energía superior al garantizado por baterías convencionales, ej: baterías de plomo y ácido. [7]

Escalar la química de las baterías comunes de ión de litio en función de su aplicación para vehículos sostenibles o plantas de energía renovables es problemático. Barreras de diversa naturaleza intentan prevenir este importante paso. Dichas barreras incluyen la seguridad, ciclo de vida, costo, amplio rango de temperatura de trabajo y disponibilidad materiales.

Está universalmente aceptado que los avances en la tecnología de las baterías de litio, requiere químicas innovadoras para ambos componentes, tanto para el electrodo y como para el electrolito. El objetivo es identificar *materiales* que tengan rendimientos más altos que los ofrecidos por el ánodo y el cátodo utilizado en las versiones comunes.

En consecuencia, los esfuerzos de investigación y desarrollo en todo el mundo están dirigidos

## 2 Introducción

hacia la sustitución de los presentes componentes de la batería con materiales que tengan un mayor rendimiento en términos de energía, potencia, costo, fiabilidad, tiempo de vida y seguridad.

Existen dos enfoques principales para alcanzar este objetivo:

1- la sustitución del grafito y del óxido de cobalto y litio, por una alternativa de mayor capacidad y de menor costo de materiales para el ánodo y el cátodo;

2- la sustitución de los actuales *electrolitos* por sistemas de electrolitos más seguros y fiables.

Los investigadores de baterías han ganado importancia debido a la necesidad de desarrollar dispositivos de almacenamiento de energía para numerosas aplicaciones estacionarias y móviles. La tarea más difícil es encontrar soluciones de alta eficiencia, recargables, de bajo costo, seguras y amigables con el medio ambiente. La mayoría de estos requerimientos parecería que están cubiertos por las baterías de ion Litio, uno de los varios electroquímicos sistemas disponibles para el almacenamiento de energía. Si la demanda futura de fuentes de energía puede ser satisfecha solo por baterías de ion de litio, es actualmente una cuestión de debate polémica.

Debido a esto, las baterías de ion Sodio [8-13] son una alternativa lógica debido a la abundancia del mismo en la naturaleza [14].

Por otro lado, la proliferación de dispositivos electrónicos y el atractivo de los vehículos electrónicos han remarcado la necesidad de baterías recargables de alta densidad de energía. En principio, si los iones monovalentes pueden ser reemplazados por cationes multivalentes nos podría llevar a baterías de alta densidad de energía. Los cationes multivalentes que han sido examinados incluyen  $Mg^{2+}$  [15-21],  $Ca^{2+}$  [19, 21-25],  $Ba^{2+}$  [21],  $Sr^{2+}$  [21],  $Zn^{2+}$ [26],  $Al^{3+}$  [26],  $Y^{3+}$ [19] y  $Cu^{2+}$ [27]. Además de la capacidad de generar baterías de alta capacidad, una de las características importantes de estos metales incluye el bajo costo en comparación con las baterías de Litio [28].

Si nos enfocamos en las baterías de cationes multivalentes, las baterías secundarias basadas en el ion Magnesio son viables debido a que no son tóxicas y son amigables con el medio ambiente en comparación con la de ion Li. Pero su desarrollo hoy en día estaba basado en la búsqueda de electrolitos líquidos no acuosos nucleofílicos/ no nucleofílicos, polímeros basados en líquidos iónicos y electrolitos poliméricos sólidos/gel [29-31]. Mientras que las baterías basadas en el ion Calcio aún están en estudio [28].

No obstante, la era post-Li y la necesidad de desarrollar una batería de alta densidad de energía, amigable con el medio ambiente y rentable, es enorme [31].

## 2 Introducción

Durante los últimos 10 años nuestro grupo de investigación en Bahía Blanca (Bs.As - Argentina) de ha dado a la tarea de estudiar a fondo las características estructurales y eléctricas de sistemas vítreos can base en  $\text{TeO}_2$  así como lo muestran sus numerosas publicaciones [32-39]. La matriz de referencia en la mayoría de los casos fue  $\text{MoO}_3\text{-V}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ , siendo la misma modificada con diversos cationes monovalentes como por ejemplo:  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , etc. Las modificaciones siempre tuvieron el objetivo de tratar de encontrar el mejor conductor iónico posible.

Una gran cantidad de sistemas vítreos como  $\text{Ag}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-(20\% Zn)}$  [40],  $x\text{CdI}_2\text{-(100-x)[2Ag}_2\text{O-(0.7V}_2\text{O}_5\text{-0.3B}_2\text{O}_3)]$  [41],  $\text{LiF-Li}_2\text{O-Al(PO}_3)_3$  [42],  $\text{CuI-Ag}_2\text{O-MoO}_3\text{-WO}_3$  [43],  $\text{Li}_3\text{ClO}$  [44],  $\text{Na}_{2-x}\text{Fe}_{1+0.5x}\text{P}_2\text{O}_7$  [45] y  $\text{Na}_3\text{PS}_4$  [46] se han sintetizado con el objetivo encontrar un electrolito sólido que pueda utilizarse en baterías recargables.

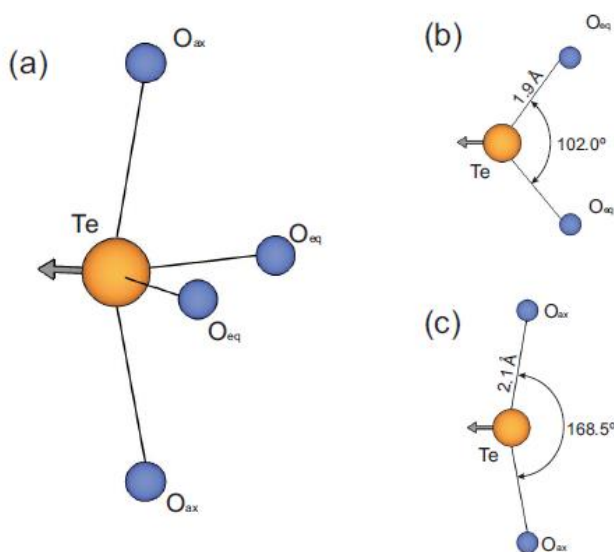
En base al contexto y, dado todo el trabajo realizado por el grupo de investigación, en el presente trabajo de tesis nos hemos dado a la tarea de estudiar tanto las propiedades eléctricas como estructurales de la ya mencionada matriz de referencia pero en este caso modificada con cationes divalentes como  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ , con el objetico de encontrar el mejor electrolito sólido posible.

Por otro lado, y como aporte original de este trabajo de tesis pretendemos estudiar el poco conocido Efecto Alcalino Terreo Mixto en cuatro nuevas matrices vítreas, también en base de  $\text{TeO}_2$  de formula general:  $\text{0,8MO-0,2MT-2TeO}_2$ , siendo MT:  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ . Así como comprender en profundidad el comportamiento generalizado de los metales de transición (aquí mencionados) cuando son incorporados a esta matriz en virtud de que no se encuentra en la literatura trabajo sistematico alguno, sino solo generalidades poco analizadas.

### 3 Vidrios de Teluro: Estructura

La estructura de los vidrios de teluro se han estado estudiando desde la década del '80 poniendo como punto de partida al  $\text{TeO}_2$  cristalino [4]. El  $\text{TeO}_2$  cristalino tiene dos formas polimórficas: tetragonal  $\alpha\text{-TeO}_2$  (parateluro) y ortorrómbica  $\beta\text{-TeO}_2$  (teluro), aunque en los últimos años nuevas fases cristalinas han sido reportadas [47]. La estructura del vidrio de  $\text{TeO}_2$  se acepta similar a la de la red del  $\alpha\text{-TeO}_2$  donde el átomo se encuentra tetra coordinado y la unidad básica estructural es  $[\text{TeO}_4]$ , como se ve en la Fig.3.1. Esta unidad tiene la forma de una bipirámide trigonal (tbp), formada por pares de átomos de oxígenos no equivalentes: dos oxígenos ecuatoriales ( $\text{O}_{\text{eq}}$ ) a una distancia de 1.9 Å del átomo de Te y dos oxígenos axiales ( $\text{O}_{\text{ax}}$ ) ubicados a una distancia de 2.1 Å. La tbp se encuentra distorsionada debido al par de electrones libres del átomo de Te, los cuales están ubicados en el plano ecuatorial. El ángulo  $\text{O}_{\text{eq}}\text{-Te-O}_{\text{eq}}$  es de  $102^\circ$  mientras que el ángulo  $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te-O}_{\text{ax}}$  es de  $168.5^\circ$  [48].

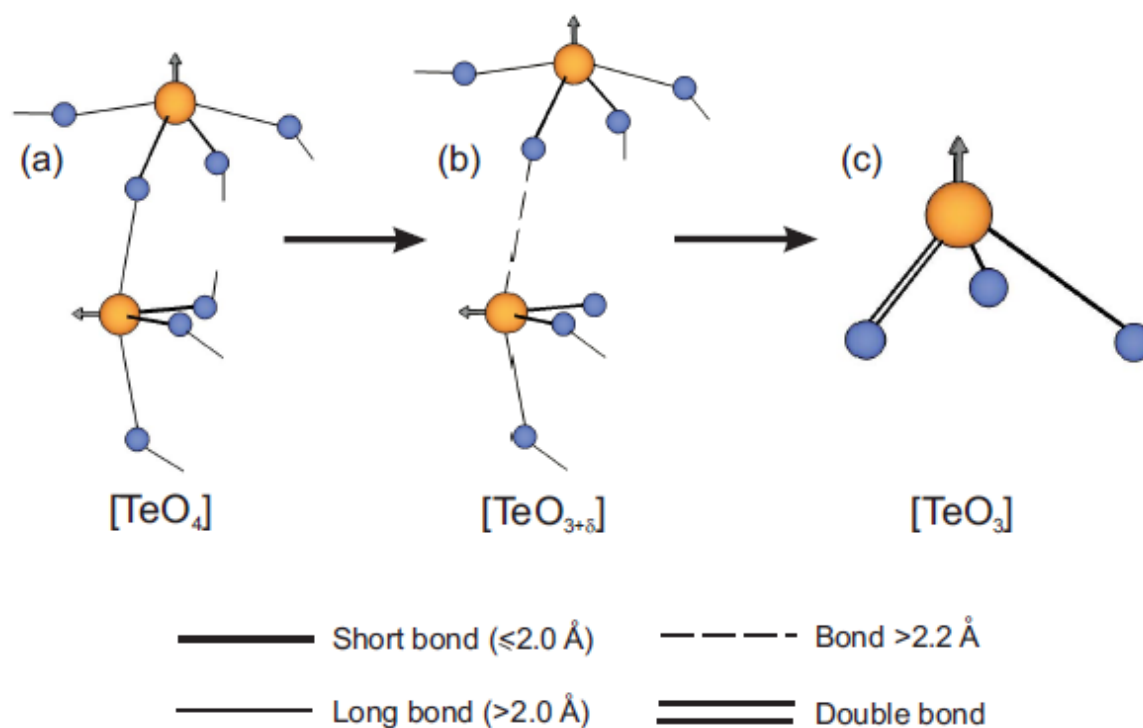
La red cristalina está formada por unidades de  $[\text{TeO}_4]$  tbp donde cada átomo de oxígeno esta compartido por dos unidades y enlazado en la posición ecuatorial a un átomo de Te y en la posición axial a otro átomo de Te (enlace  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{-O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ ).



**Fig.3.1:** (a)  $[\text{TeO}_4]$  unidad estructural de bipirámide trigonal formada por dos pares de átomos de oxígenos no equivalentes: (b) dos oxígenos ecuatoriales ( $\text{O}_{\text{eq}}$ ) y (c) dos oxígenos axiales ( $\text{O}_{\text{ax}}$ ). La flecha indica la posición del par de electrones libres del  $\text{Te}^{4+}$ .

## 3 Vidrios de Teluro: Estructura

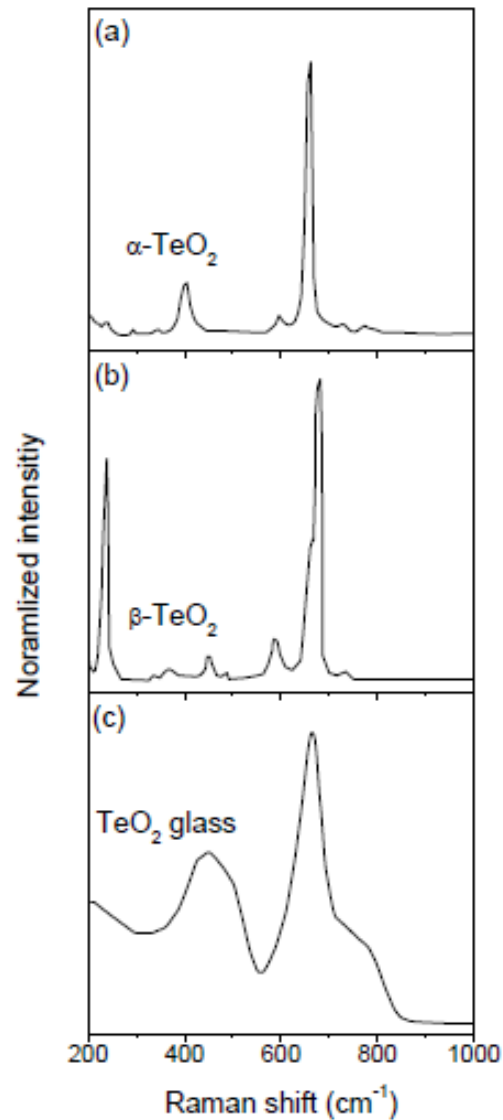
En el caso de los vidrios, debido al estado desordenado de la matriz vítrea y la presencia de modificadores de red, algunos de los enlaces  $\text{Te}_{\text{eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$  se rompen y se produce una transición en el estado de coordinación del Te de 4 a 3. La unidad estructural principal sigue siendo  $[\text{TeO}_4]$  tpb (Fig.3.2.a) pero aparecen nuevas unidades estructurales como el poliedro  $[\text{TeO}_{3+\delta}]$  (Fig.3.2b) y la pirámide trigonal  $[\text{TeO}_3]$ (tp) (Fig.3.2c). Las unidades estructurales donde el enlace se rompe tienen un enlace  $\text{Te-O}^-$  NBO (oxígeno no puente) mientras que otro de los enlaces  $\text{Te-O}$  se estira hasta distancias mayores a  $2.2 \text{ \AA}$  (coordinación  $3+\delta$ ,  $0 < \delta < 1$ ) [49]. Si el enlace más largo se corta, implica la formación de una unidad estructural con una coordinación de 3 ( $[\text{TeO}_3]$  tp) con uno o dos NBO ( $\text{Te-O}^-$  o átomos de oxígeno doblemente enlazados  $\text{Te=O}$ ), estabilizados por la resonancia entre ellos [49].



**Fig.3.2:** Unidades estructurales observadas en vidrios de teluro: (a)  $[\text{TeO}_4]$  tpb (coordinación 4), (b) poliedro  $[\text{TeO}_{3+\delta}]$  (coordinación  $3+\delta$ ,  $0 < \delta < 1$ ), y (c)  $[\text{TeO}_3]$  tp (coordinación 3). El ancho y el estilo de las líneas que representan el enlace  $\text{Te-O}$  corresponden a diferentes largos y tipo de enlaces como se indica en la leyenda.

## 3 Vidrios de Teluro: Estructura

La estructura de los vidrios de teluro y el proceso de rotura de la red vítrea por la adición de modificadores de red se ha estudiado por absorción IR y espectroscopia Raman [4]. Sekiya et al. [50] compararon el espectro Raman del  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> y  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> con el espectro de vidrio de TeO<sub>2</sub> puro (Fig.3.3).



**Fig.3.3:** Espectro Raman de las fases cristalinas (a)  $\alpha$ - y (b)  $\beta$ -TeO<sub>2</sub> y (c) vidrio de TeO<sub>2</sub> puro [50].

El último espectro Raman fue deconvolucionado usando curvas de Gauss y la frecuencia de los picos deconvolucionados se relacionan con las frecuencias de los picos observados en el



### 3 Vidrios de Teluro: Estructura

espectro del  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> (400, 600 y 660 cm<sup>-1</sup>). En otro trabajo, el mismo autor [49] estudió los espectros Raman de diferentes vidrios con matriz de TeO<sub>2</sub>, asignando los diferentes picos a las vibraciones de las unidades estructurales del TeO<sub>2</sub>. Los resultados obtenidos en dicho trabajo han sido la base para la caracterización estructural de diferentes vidrios con matriz de teluro en un amplio rango de composiciones y sistemas como: TeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> [51], TeO<sub>2</sub>-RO (R=Mg, Sr, Ba y Zn) [52], TeO<sub>2</sub>-R<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (R=B, Y, In y La) [53, 54], TeO<sub>2</sub>-RO<sub>2</sub> (R=Hf y Th) [55], TeO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> [56], TeO<sub>2</sub>-RO<sub>3</sub> (R=W y Mo) [12, 54], TeO<sub>2</sub>-BaO-SrO-R<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (R=Nb y Ta) [58, 59].

#### 3.1 Estructura 0.5 MoO<sub>3</sub>•0.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•2TeO<sub>2</sub>

La matriz vítrea 0.5MoO<sub>3</sub>•0.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>•2TeO<sub>2</sub> es la que hemos elegido como punto de partida para todos los sistemas estudiados en la primera parte de la tesis (Parte I). La hemos caracterizado por espectroscopia FT-IR y Raman. El alto contenido de TeO<sub>2</sub> en esta matriz, sugiere que el espectro Raman debería ser similar al de los vidrios de TeO<sub>2</sub> puro.

El espectro Raman medido se muestra en la Fig.4. Tiene cuatro bandas principales ubicadas alrededor de 400-500 cm<sup>-1</sup>, 600-700 cm<sup>-1</sup>, 700-850 cm<sup>-1</sup> y 950-1000 cm<sup>-1</sup>, siendo las tres primeras similares a las del vidrio de TeO<sub>2</sub> puro (Fig.3.3c) y la última causada por la presencia de los poliedros provenientes del MoO<sub>3</sub> y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. El espectro se ha deconvolucionado usando curvas de Gauss en el rango de 400-1000 cm<sup>-1</sup>. Los picos se resumen a continuación:

- El *pico A* ubicado en 463 cm<sup>-1</sup> generalmente se le asigna a las vibraciones de estiramiento y flexión del enlace Te-O-Te formado por unidades de [TeO<sub>4</sub>] (tbp) unidas por el vértice, poliedros [TeO<sub>3+δ</sub>] y unidades [TeO<sub>3</sub>] (tp). La presencia de este pico indica la presencia de una matriz vítrea continua [60].
- El *pico B* que se encuentra alrededor de 642 cm<sup>-1</sup> corresponde con las vibraciones de oscilación de los tetraedros de TeO<sub>4</sub> en la matriz vítrea. Este pico también se observa en la Fig. 3a, donde además, es el más importante en el espectro del  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> [60].
- El *pico C* que se encuentra en 752 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de estiramiento entre el átomo de Te y los NBO en el poliedro [TeO<sub>3+δ</sub>] y las unidades de [TeO<sub>3</sub>]. La frecuencia de vibración depende no sólo del enlace sino también de los átomos vecinos [61].

- 3 Vidrios de TeO<sub>2</sub> que muestra una estructura alrededor de 911 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración del enlace V=O de unidades tetraédricas [VO<sub>4</sub>] o bipirámides trigonales [VO<sub>5</sub>] dentro de la matriz vítrea [62].
- Es conocido que los poliedros del MoO<sub>n</sub> como por ejemplo, el tetraedro MoO<sub>4</sub> y el octaedro MoO<sub>6</sub>, presentan intensas bandas Raman [54, 69, 70]. Generalmente, las bandas Raman correspondientes con los modos de vibración simétricos (v<sub>1</sub>) y anti simétricos (v<sub>3</sub>) se observan en la región entre 700-1000 cm<sup>-1</sup>. En más detalle, los compuestos derivados del MoO<sub>3</sub> formados por unidades octaédricas de MoO<sub>6</sub> poseen los dobles enlaces terminales Mo=O estabilizados generando vibraciones de estiramiento que presentan bandas Raman alrededor de 960-1000cm<sup>-1</sup> [54]. Además, es conocido que las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico de las unidades tetraédricas de MoO<sub>4</sub> muestran bandas Raman alrededor de 895-950cm<sup>-1</sup> y 810-880cm<sup>-1</sup> respectivamente [71-30]. Luego, el *pico E* corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico de unidades MoO<sub>4</sub> [68].

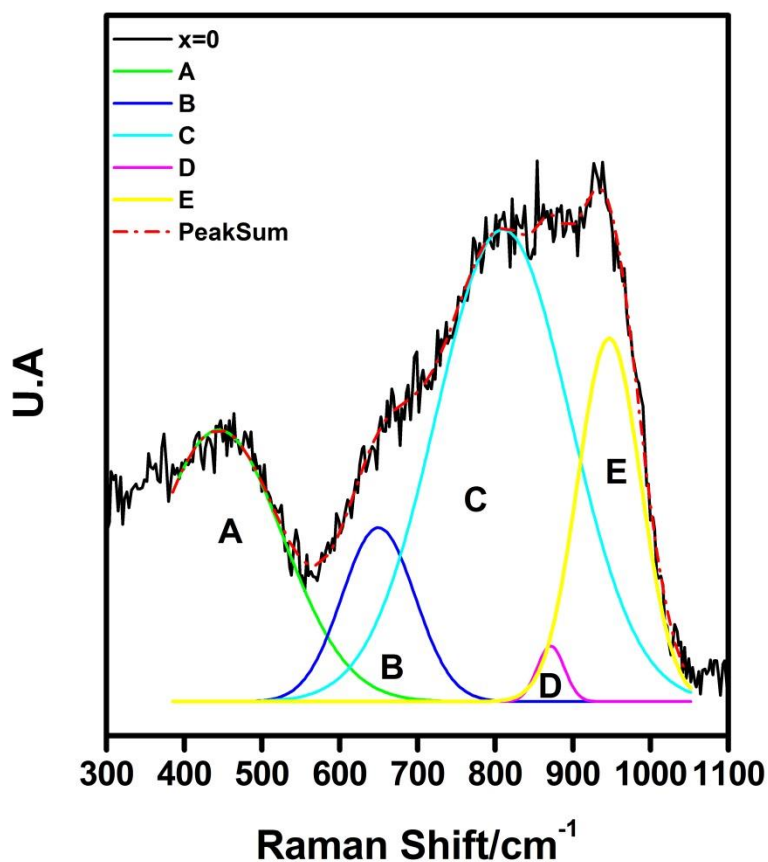
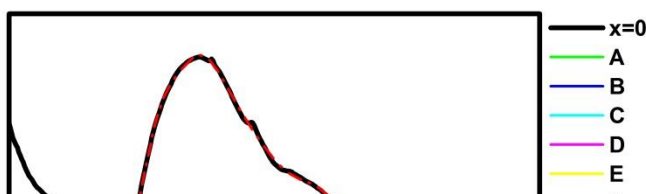


Fig.3.1.1: Espectro Raman: 0.5 MoO<sub>3</sub> • 0.5V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> • 2TeO<sub>2</sub>.

Como se mencionó anteriormente, la matriz vítrea de  $\text{TeO}_2$  y  $\text{MoO}_3$  se estudió por espectroscopía FTIR, en la Fig. 3.1.2 se muestra el espectro obtenido. El espectro se deconvolucionó con curvas de Gauss en el rango de  $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  obteniendo 7 bandas, donde en la mayoría pertenecen a los modos de vibración de las unidades de  $\text{TeO}_2$ . Cabe destacar, que esta matriz vítrea ya ha sido estudiada por Frechero et al. [64] y por lo tanto a lo largo del estudio se van a encontrar muchas similitudes con dicho trabajo. Las bandas se resumen a continuación:

- El *pico A* se ubica alrededor de  $455\text{ cm}^{-1}$ . Salwan K.J. Al-Ani et al. [65] proponen que cuanto mayor contenido de  $\text{MoO}_3$  hay en el sistema, más posibilidades existen que el enlace Te-O-Te sea atacado y el número de enlaces Te-O-Mo aumente. Luego, a la banda se le asigna a la frecuencia de vibración del enlace Te-O-Mo [64].
- El *pico B* se encuentra alrededor de  $592\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda corresponde a la absorción provocada por un oxígeno no puente unido a un poliedro [Te-O] [66].
- El *pico C* se localiza alrededor de  $637\text{ cm}^{-1}$ . La banda corresponde a la frecuencia de vibración del enlace Te-O correspondiente a los grupos  $\text{TeO}_3$  y  $\text{TeO}_4$  [64]. Según Dimitriev et.al [67], los vidrios que contienen grupos  $\text{TeO}_4$  simétricos presentan un máximo en  $670\text{ cm}^{-1}$  con un hombro en  $635\text{ cm}^{-1}$ , mientras que los vidrios que presentan un bipirámide trigonal deformada de grupos  $\text{TeO}_4$  se corresponde con un hombro en  $670\text{ cm}^{-1}$  y un máximo alrededor de  $635\text{ cm}^{-1}$ . Esto indica que la estructura está construida básicamente por grupo  $\text{TeO}_3$  ligeramente distorsionados con una menor proporción de grupos  $\text{TeO}_4$ .
- El *pico D* se observa alrededor de  $704\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda corresponde a las vibraciones del enlace (Te-O) en unidades  $\text{TeO}_3$  o  $\text{TeO}_4$  y del enlace (Mo-O) en unidades  $\text{MoO}_4$  [64].
- El *pico E* se encuentra alrededor de  $833\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda se puede atribuir a la frecuencia de vibración del enlace Mo-O-Mo [68].
- El *pico F* se observa alrededor de  $889\text{ cm}^{-1}$ . Dicha banda corresponde a las vibraciones del enlace no puente  $(\text{Te-O})_{\text{nb}}$  en unidades  $\text{TeO}_4$ .
- El *pico G* se localiza alrededor de  $962\text{ cm}^{-1}$ . De acuerdo con Dimitriev et al. [67] los poliedros de Vanadio presentan dos bandas alrededor de  $870$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ , dichas bandas corresponden a las vibraciones anti simétrica y simétrica respectivamente de dos enlaces V-O no puente de un poliedro distorsionado de un grupo  $\text{VO}_4$ . En este caso, nuestra banda se corresponde con la segunda opción.

Lic. C.



**Fig.3.1.2:** Espectro FT-IR:  $0.5 \text{ MoO}_3 \bullet 0.5 \text{ V}_2\text{O}_5 \bullet 2 \text{ TeO}_2$

### Referencias

- [1] <http://curioseadores.blogspot.com.es/2013/07/diferencias-entre-vidrio-y-cristal.html>.
- [2] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books (2002), ISBN: 0080439586.
- [3] Félix Hernández Cano, Concepción Foces-Foces y Martín Martínez-Ripoll. Cristalografía. Consejo Nacional de Investigaciones Científicas. ISBN: 84-00-07557-9. Pag.355.
- [4] Raouf A. H. El-Mallawany, TELLURITE GLASSES HANDBOOK: Physical Properties and Data, CRC Press LLC (2002). ISBN 0-8493-0368-0.
- [5] Raouf El-Mallawany, Materials Chemistry and Physics 53 ( 1998) 93-120.

[6] M. Perrin, Y. Saint-Drenan, F. Mattera, P. Malbranche, *J. Power Sources* 141, 2012.

3 Vidrios de Teluro: Estructura

[7] C.J. Rydh, B.A. Sandén, *Energ. Convers. Manage.* 46 (2005) 1957, 1980.

[8] Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takuya Togashi, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu. *Journal of Non-Crystalline Solids* 404 (2014) 26–31.

[9] Yoshinori Noguchi, Eiji Kobayashi, Larisa S. Plashnitsa, Shigeto Okada, Jun-ichi Yamaki. *Electrochimica Acta* 101 (2013) 59– 65.

[10] F. Lalère, J.B. Leriche, M. Courty, S. Boulineau, V. Viallet, C. Masquelier, V. Seznec *Journal of Power Sources* 247 (2014) 975 e 980.

[11] Jeffrey W. Fergus. *Solid State Ionics* 227 (2012) 102–112.

[12] Brian L. Ellis, Linda F. Nazar. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012) 168–177.

[13] Akitoshi Hayashi, Kousuke Noi, Naoto Tanibata, Motohiro Nagao, Masahiro Tatsumisago. *Journal of Power Sources* 258 (2014) 420 e 423.

[14] Amrtha Bhide, Jonas Hofmann, Anna Katharina Durr, Jurgen Janeka and Philipp Adelhelm. *Phys.Chem.Chem.Phys.*, (2014), 16, 1987.

[15] T.D. Gregory, R.J. Hoffman, R.C. Winterton, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 775.

[16] K. Makino, Y. Katayama, T. Miura, T. Kishi, *J. Power Sources* 99 (2001) 66.

[17] P. Novak, W. Scheifele, O. Haas, *J. Power Sources* 54 (1995) 479.

[18] D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich, E. Levi, *Nature* 407 (2000) 724.

[19] G.G. Amatucci, F. Badway, A. Singhal, B. Beaudoin, G. Skandan, T. Bowmer, I. Plitz, N. Pereira, T. Chapman, R. Jaworski, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A940.

[20] E. Levi, Y. Gofer, D. Aurbach, *Chem. Mater.* 22 (2010) 860.

[21] R.Y. Wang, C.D. Wessells, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nano Lett.* 13 (2013) 5748.

- [22] T. Tsuchida, M. Nakanishi, H. Takayanagi, K. Yamamoto, H. Ogose, *Proceedings of the 2nd Battery Materials Symposium, Estabara* 1985, p.417.
- [23] M. Hayashi, H. Arai, H. Ohtsuka, Y. Sakurai, *J. Power Sources* 119 (2003) 617.
- [24] M. Hayashi, H. Arai, H. Ohtsuka, Y. Sakurai, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A119.
- [25] J. Rogosic, D.R. Sadoway, Towards the Development of Calcium-ion Batteries, presented at Honolulu Prime, October 2012. Honolulu.
- [26] D.B. Le, S. Passerini, F. Coustier, J. Guo, T. Soderstrom, B.B. Owens, W.H. Smyrl, *Chem. Mater.* 10 (1998) 682.
- [27] K. Kuwabara, J. Nunome, K. Sugiyama, *Solid State Ionics* 48 (1991) 303.
- [28] Prasanna Padigi, Gary Goncher, David Evans, Raj Solanki. *Journal of Power Sources* 273 (2015) 460 e 464.
- [29] E. Sheha, M.K. El-Mansy. *Journal of Power Sources* 185 (2008) 1509–1513.
- [30] Ji-Sun Oh, Jang-Myoun Ko, Dong-Won Kim. *Electrochimica Acta* 50 (2004) 903–906.
- [31] Partha Saha, Moni Kanchan Datta, Oleg I. Velikokhatnyi, Ayyakkannu Manivannan, David Alman, Prashant N. Kumta. *Progress in Materials Science* 66 (2014) 1–86.
- [32] R.A. Montani, A. Lorente, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 146 (2002) 323 – 327.
- [33] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 158 (2003) 327 – 332.
- [34] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2911–2915.
- [35] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 2919–2925.
- [36] E.C. Cardillo, R.A. Montani, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 2760–2763.
- [37] E.C. Cardillo, S. TERNY, M.A. Frechero, *Thermochimica Acta* 566 (2013) 10–14.

[38] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387(2014) 107-111

*Solid State Ionics* 267(2014) 107-111

[39] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Vol 53, 1, 15-20 (2014). ISSN 0366-3175.

[40] S. S. Das, B. P. Baranwal, C. P. Gupta, Punita Singh. *Journal of Power Sources* 114 (2003) 346-351.

[41] K.P. Padmasree, D.K. Kanchan, H.R. Panchal, K. Hariharan, G.S. Okram. *Journal of Power Sources* 159 (2006) 742–746.

[42] H.S.Maiti, A.R.Kulkarni and A.Paul. *Solid State Ionics* 9 & 10 (1983) 605-610.

[43] S. Murugesan, *Journal of Non-Crystalline Solids* 396–397 (2014) 8–12.

[44] M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira and A. El-Azabe. *J. Mater. Chem. A*, 2014, 2.

[45] Tsuyoshi Honma, Atsushi Sato, Noriko Ito, Takuya Togashi, Kenji Shinozaki, Takayuki Komatsu. *Journal of Non-Crystalline Solids* 404 (2014) 26–31.

[46] Akitoshi Hayashi, Kousuke Noi, Naoto Tanibata, Motohiro Nagao, Masahiro Tatsumisago. *Journal of Power Sources* 258 (2014) 420e423.

[47] Mirgorodsky, A. P., Merle-Mjean, T., Champarnaud, J. C., Thomas, P., and Frit, B. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61(4), 501-509 (2000).

[48] Linqvist, O. *Acta Chemica Scandinavica* 22(3), 977-982 (1968).

[49] Sekiya, T., Mochida, N., Ohtsuka, A., and Tonokawa, M. *Journal of Non-Crystalline Solids* 144(2-3), 128-144 (1992).

[50] Sekiya, T., Mochida, N., Ohtsuka, A., and Tonokawa, M. *Journal of the Ceramic Society of*

*Japan* 97(12), 1435-1440 (1989).

- [51] Jeansannetas, B., Blanchandin, S., Thomas, P., Marchet, P., Chagnon, J. P., Le Flem, G., Fargin, E., Le Flem, G., Martin, M. O., Bousquet, B., Canioni, L., Le Boiteux, S., Segonds, P., and Sarger, L. Journal of Solid State Chemistry 146(2), 329-335 (1999).
- [52] Sekiya, T., Mochida, N., and Ohtsuka, A. Journal of Non-Crystalline Solids 168(1-2), 106-114 (1994).
- [53] Sekiya, T., Mochida, N., Ohtsuka, A., and Soejima, A. Journal of Non-Crystalline Solids 151(3), 222-228 (1992).
- [54] Sekiya, T., Mochida, N., and Ogawa, S. Journal of Non-Crystalline Solids 185(1-2), 135-144 (1995).
- [55] Sekiya, T., Mochida, N., and Soejima, A. Journal of Non-Crystalline Solids 191(1-2), 115-123 (1995).
- [56] Kalampounias, A. G., Papatheodorou, G. N., and Yannopoulos, S. N. Journal of Physics and Chemistry of Solids 67(4), 725-731 (2006).
- [57] Sekiya, T., Mochida, N., and Ogawa, S. Journal of Non-Crystalline Solids 176(2-3), 105-115 (1994).
- [58] Murugan, G. S. and Yasutake, O. Journal of Applied Physics 96(5), 2437-2442 (2004).
- [59] Murugan, G. S. and Ohishi, Y. Journal of Non-Crystalline Solids 351(5), 364-371 (2005).
- [60] G. Upender, Vasant G. Sathe, V. Chandra Mouli, Physica B405 (2010)1269–1273.
- [61] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 2775–2781.
- [62] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3069–3073.
- [63] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 263–268.



- [64] M.A. Frechero , O.V. Quinzani , R.S. Pettigrosso , M. Wilda, E. Motta, J. Mater. Sci. 358 (2007) 2919–2925.
- [65] Salwan K.J. Al-Ani, Subhi S. Al-Rawi, Ayad H. Jassim, Haifaa A. Al-Hilli, Iraqi J. of Appl. Phys. , Vol. 2 , No. 1-2 , 2006 , 23-25.
- [66] A. Dehelean, S. Rada , A. Popa , E. Cule, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.
- [67] Dimitrive, Y., Dimitriov, V. and Arnaudov, M., J. Mater. Sci., 18 (1983) 1353.
- [68] Y. Dimitriev, St. Yordanov, L. Lakov, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 410-415.
- [69] M. Abe, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato, J. Appl. Phys. 97 (2005) 123516.
- [70] P. Becker, L. Bohaty, H.J. Eichler, J. Hanuza, A.A. Kaminskii, Laser Phys. Lett 5 (2008) 114.
- [71] L. Seguin, M. Figarz, R. Cavagnat, J.C. Lassegues, Spectrochim. Acta A 51 (1995) 1323.
- [72] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P.J. Deren, W. Strek, L. Folcik, H. Drulis, J. Solid State Chem. 148 (1999) 468. [9] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Yu.K. Voronko, P.G. Zverev, Opt. Mater. 15 (2000) 205.
- [73] G.D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P.T.C. Freire, J.A. Lima Jr, C.W.A. Paschoal, J.M. Filho, A.G.S., Filho, J. Raman Spectrosc. 39 (2008) 937.
- [74] J. Hanuza, M. Maczka, J. Lorenc, A.A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, J. Raman Spectrosc. 41 (2010)424.

## 4 Objetivos

**4 Objetivos**

El objetivo principal de este trabajo de tesis consiste en relacionar la influencia de las distintas características estructurales obtenidas en vidrios de  $\text{TeO}_2$ , modificados con óxidos de metales de transición y óxidos de metales alcalino térreos sobre las propiedades eléctricas estudiadas por espectroscopia de impedancia en función de la temperatura.

Para realizar dicho trabajo se sintetizaron inicialmente 4 familias de fórmula general:



Siendo MO: MgO, CaO, SrO y BaO.

Las características estructurales son estudiadas mediante técnicas calorimétricas (DSC: calorimetría diferencial de barrido), difracción de Rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), medidas de densidad por el método del desplazamiento y espectroscopia Raman, entre otras. Para poder, a partir de estas determinaciones experimentales, evaluar el comportamiento microscópico del sistema, comparándolo con el obtenido en trabajos previos de vidrios modificados con óxidos de metales monovalentes[1], procurando encontrar los elementos fundamentales a considerar en una teoría que contemple la influencia de la naturaleza del portador de carga eléctrica (carga, tamaño, configuración electrónica, etc.) a él/los mecanismo/s responsable/s del transporte de carga en esta clase de electrolitos sólidos.

Como un objetivo que se desprende de los objetivos generales aquí detallados y ahora enfocándonos en las potenciales aplicaciones de los materiales en estudio, nos proponemos mejorar las propiedades de las nuevas composiciones vítreas en su aplicación como conductor iónico. Para esto se sintetizaron 4 nuevas familias del tipo:



Siendo MT:  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ , buscando facilitar la movilidad del portador de carga en la matriz vítrea y establecer un entendimiento mas detallado de su comportamiento.

Con los conocimientos previos de Efecto Alcalino Mixto [1] vamos a estudiar este mismo efecto, ahora con modificadores de cationes alcalinos térreos [2], buscando determinar los diversos cambios inducidos en las propiedades tanto estructurales como eléctricas al comparar 4

#### 4 Objetivos

metales de transición como formadores de red provenientes de dos grupos diferentes (grupo 5 y 6).

Las características estructurales de estos nuevos sistemas serán estudiadas técnicas calorimétricas (DSC: calorimetría diferencial de barrido), difracción de Rayos X (XRD), espectroscopia infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR), medidas de densidad por el método del desplazamiento y espectroscopia Raman, entre otras.

Como un objetivo mas ambicioso y a partir de los resultados de la tesis, encontrar los elementos necesarios a considerar para poder entender de forma correcta la expresión de conductividad ( $\sigma=N.q.\mu$ ) teniendo en cuenta que la misma se aplica tanto a portadores de carga monovalentes como multivalentes.

#### **Referencias:**

- [1] E.C. Cardillo, R.A.Montani , M.A. Frechero\*, Journal of Non-Crystalline Solids, 356, 2010, 2760-2763.
- [2] M. Garza-García, J. López-Cuevas, C.A. Gutiérrez-Chavarría, J.C. Rendón-Angeles and J.F. Valle-Fuentes. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 46, 2007, 153-162.

## 5 Síntesis

La formación de vidrio comprende una serie de transformaciones físicas y reacciones químicas a alta temperatura, en virtud de las cuales la mezcla podrá ser vitrificada. Durante ese proceso los componentes de la mezcla experimentan múltiples modificaciones que incluyen transformaciones cristalinas, la evaporación de agua, la deshidratación de sales hidratadas, la descomposición de los carbonatos y sulfatos, las reacciones entre las distintas especies químicas, su fusión y la de los productos de reacción y su disolución en el fundido que se va formando.

Aunque las reacciones químicas entre los componentes de la mezcla vitrificable empiezan a producirse a bajas temperaturas, mientras éstos se hallan todavía en estado sólido, transcurren con gran lentitud hasta que se alcanza la temperatura de formación de los primeros eutécticos y tiene lugar la aparición de la fase líquida.

Durante la siguiente etapa, es importante que el fundido alcance un grado de homogeneidad física y química lo más perfecto posible.

Por último, el fundido debe ser enfriado. A lo largo de este proceso el vidrio ha de pasar desde un estado plástico a un estado rígido con la suficiente lentitud para que su estructura se relaje lo más uniformemente posible y adquiera en todos sus puntos el mismo volumen específico. Si el enfriamiento se conduce inadecuadamente, se producen en su seno tensiones mecánicas que le hacen inservible para casi todas sus aplicaciones debido a que no sólo alteran su homogeneidad física y con ello, muchas de sus propiedades, sino que además constituyen un grave riesgo de rotura [1]. A su vez deberá ser lo suficientemente rápido como para evitar la nucleación y crecimiento de estructuras cristalinas.

### 5.1 Método de quenching

El método consiste en enfriar rápidamente el fundido. El enfriamiento debe ser lo suficientemente rápido como para impedir la nucleación de cristales y su posterior crecimiento. La velocidad de cristalización de un líquido enfriado depende de la velocidad de nucleación de los cristales y de la velocidad con la que la interface cristal-líquido se mueve. Generalmente, la velocidad de quenching depende del método de preparación y del tipo de materiales. [2]

La síntesis de las muestras en las partes I y II de esta tesis se realizaron mediante el método del “quenching” o enfriamiento rápido del fundido.

Durante este proceso, cantidades estequiométricas de cada uno de los reactivos se pesaron en balanza analítica para lograr obtener 10 gramos de muestra por cada composición. Para la síntesis de estos 8 sistemas se usaron los siguientes reactivos de grado analítico:

- $\text{TeO}_2$ -SIGMA ALDRICH-  $\geq 99\%$
- $\text{MoO}_3$ -CERAC/PUREADVANCED SPECIALTY INORGANICS- 99.95% PURE
- $\text{V}_2\text{O}_5$ - CERAC/PUREADVANCED SPECIALTY INORGANICS- 99.9% PURE
- $\text{MgCO}_3$ -BIOPACK (EXTRA LIVIANO)- 99%
- $\text{CaCO}_3$ -MALLINCKRODT
- $\text{BaCO}_3$ -LABORATORY BDH- 99%
- $\text{SrCO}_3$ - MERCK-  $\geq 99\%$
- $\text{WO}_3$ -MERCK-  $\geq 99\%$
- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ -FLUKA-  $>99.9\%$

Una vez pesados, los reactivos se homogenizan en mortero de ágata y luego se pasan a un crisol adecuado para su posterior fusión. En este trabajo se han utilizado crisoles de diferentes materiales como porcelana, alúmina y platino.

### **5.1.1 Parte I: $x\text{MO} (1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2 \text{TeO}_2$ ; MO: MgO, CaO, SrO, BaO.**

El crisol con el polvo previamente homogeneizado se coloca dentro de una mufla a una temperatura de 200-250°C para poder dar lugar a la descarboxilación (liberación de  $\text{CO}_2$ ) de los reactivos que se encuentran en forma de carbonatos ( $\text{MgCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{BaCO}_3$ ). Luego, se aumenta la temperatura hasta alcanzar 850-900°C (dependiendo de la composición y del catión modificador) y así se mantiene por 30 minutos, teniendo la precaución de homogeneizar cada 10 minutos. Por último, el fundido se vierte en forma de gotas sobre una placa de acero inoxidable previamente calentada a 200°C, como se puede observar en las siguientes figuras. Con el objetivo de reducir el estrés mecánico que se produce en el momento del quenching, las muestras son templadas durante 2 horas a 200°C sobre la misma placa. Finalmente, se obtienen gotas brillantes

de color negras-amarronadas, que en algunos casos dependiendo de la composición son translúcidas.



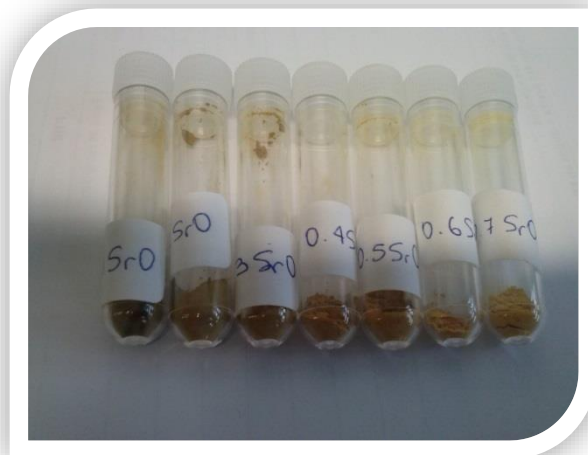
Mufla donde se realizó la síntesis



Muestras en forma de gota recién obtenidas



Templado a 200°C



Muestras en polvo

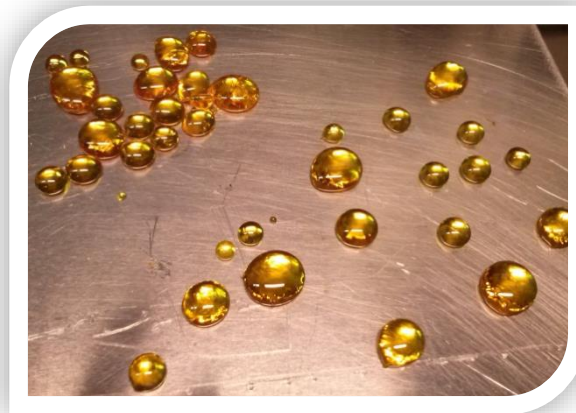
### 5.1.2 Parte II: $0.8 [xBaO(1-x)MgO] \cdot 0.2MT \cdot 2TeO_2$ ; $MT: MoO_3, WO_3, V_2O_5, Nb_2O_5$ .

En este caso, para realizar la fusión de la muestra fue necesario utilizar una temperatura de 1000°C ya que con temperaturas inferiores no se alcanzaba la fusión completa de los reactivos. La muestra se mantiene por 1 hora aproximadamente dentro de la mufla agitando cada 10 minutos

para asegurar la homogenización total del fundido. Por último, el fundido se vierte en forma de gotas sobre una placa de acero inoxidable previamente calentada a 250°C. Con el

objetivo de reducir el estrés mecánico que se produce en el momento del quenching, las muestras son templadas durante 2 horas a 250°C sobre la misma placa. Como resultado, se obtienen gotas brillantes de color amarillas, verdes y marrones (dependiendo del sistema) que en todos los casos, son translúcidas.

En las siguientes figuras se muestran pastillas de los distintos sistemas en estudio:



### Referencias

[1] Jose Maria Fernandez Navarro, "El Vidrio", C.S.I.C, Imprenta TARAVILLA, Madrid, España, 1991. Capítulo 4. I.S.B.N. 84-00-07130-1.

[2] S. R. Elliot, 'Physics of Amorphous materials', Longnan Scientific & Technical. Londres, (1990).



## 6 Técnicas de caracterización

### 6.1 *Densidad, Volumen molar y OPD*

El principio de Arquímedes afirma que “todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso de fluido desalojado”.

Las medidas de densidad de cada una de las muestras se realizaron aplicando el principio de Arquímedes. Se utilizó un dispositivo como el que se muestra en la *Fig.6.1.1*: una balanza analítica con precisión a la cuarta cifra decimal y agua destilada como medio de desplazamiento.

El método consiste en pesar la muestra en el aire y luego pesarla sumergida en el líquido de referencia. Para obtener el valor de densidad en un ambiente a temperatura constante se utiliza la siguiente ecuación:

$$\delta = \frac{\text{masa pastilla(aire)}}{\text{masa pastilla(aire)} - \text{masa pastilla(H}_2\text{O)}} * \delta_{\text{H}_2\text{O}}$$

Se realizaron tres medidas de densidad en cada caso cuidando que no se difieran más de  $\pm 0.0002 \text{ g.cm}^{-3}$  entre sí; el valor medio de las medidas es el que se reporta en esta tesis.

De los valores de densidad obtenidos se puede estimar el volumen molar ( $M_m / \delta = V_m$ ) y el empaquetamiento denso de oxígeno (OPD= número de moles de oxígeno por unidad de volumen) para cada una de las composiciones.



**Fig.6.1.1:** Balanza analítica donde se realizaron las medidas de densidad.

## 6.2 Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es la técnica más común para determinar transiciones de fase en compuestos inorgánicos, polímeros y alimentos. Se define como una técnica donde se analiza el cambio en la diferencia de la velocidad flujo de calor entre la muestra y una referencia, mientras son sometidos a una variación en la temperatura. [2]

El método consiste en proporcionar un flujo de calor, a velocidad constante, a la muestra y a un material de referencia de composición conocida que se sabe no sufre cambios en el intervalo de temperaturas en que se van a hacer las determinaciones. La transmisión de calor ha de ser casi instantánea, por eso se trabaja con muestras muy pequeñas. Las muestras se colocan en cápsulas que pueden ser cerrados herméticamente, lo que impide que se produzcan cambios con la humedad. Es muy importante que el contenido de agua en las muestras permanezca constante durante la determinación de alguna transición, puesto que la cantidad de agua tiene una gran influencia sobre la temperatura a la cual se produce. Lo que se registra es la diferencia en el flujo de calor que hay que suministrar a la muestra y a la referencia para mantener la misma temperatura en ambas (Fig.6.2.1). Si la muestra tiene una capacidad calorífica mayor que la referencia, habrá que suministrarle más calor para mantener constantes las temperaturas: hay una diferencia en el flujo de calor suministrado que es proporcional a la diferencia de capacidades caloríficas de la muestra y de la referencia.

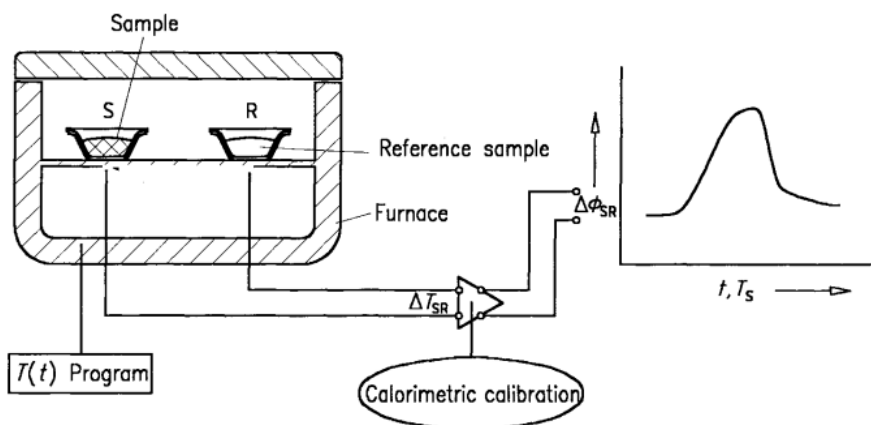
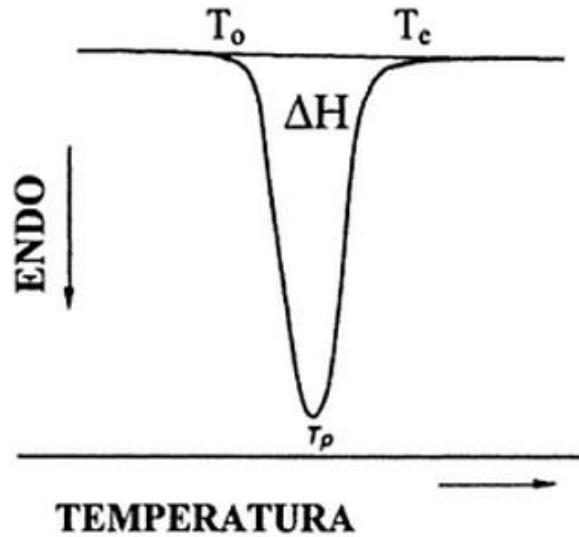
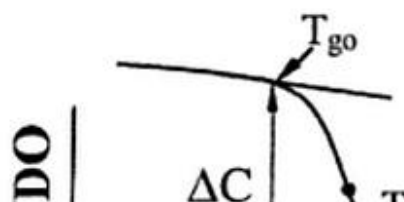


Fig.6.2.1: Esquema de un equipo de DSC. [2]

Esta técnica se utiliza para detectar cambios endotérmicos o exotérmicos que ocurren durante una medida dinámica en función de la temperatura. Las transiciones de primer orden producen picos (Fig.6.2.2) y las de segundo orden saltos en el flujo de calor (Fig.6.2.3).



**Fig.6.2.2:** Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC mostrando un pico endotérmico correspondiente a una transición de primer orden como la fusión ( $T_o$ : temperatura de inicio de la transición;  $T_p$ : temperatura en el pico;  $T_e$ : temperatura final de la transición). [1]



**Fig.6.2.3:** Representación esquemática de un termograma obtenido por DSC correspondiente a una transición de segundo orden como la transición vítrea ( $T_{go}$ : temperatura de inicio de la transición vítrea;  $T_g$ : temperatura del punto medio;  $T_{ge}$ : temperatura final de la transición). [1]

La integración corregida de los picos teniendo en cuenta la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra analizada, proporciona el calor latente de la transición y la temperatura a la que ésta ocurre como se muestra en la Fig.2.

La Fig.3 muestra la forma de obtener la temperatura de transición vítrea y el cambio en la capacidad calorífica: si como referencia se utiliza un crisol vacío, la pendiente de la recta obtenida en el termograma, considerando de nuevo la velocidad de calentamiento y la cantidad de muestra analizada, es la capacidad calorífica de la muestra ( $C_p=dH/dT$ ). Normalmente, la temperatura a la que empieza la transición o la temperatura en el punto medio son las que se utilizan para cuantificar la  $T_g$ . Con estas dos temperaturas podemos tener una idea de la amplitud de la transición, lo que indicará la cinética de la misma. [1]

### 6.2.1 Método experimental

Las curvas de DSC se realizaron durante el ciclo de calentamiento usando un calorímetro Q20- 0836. Para obtener el valor de  $T_g$ , el calentamiento se realizó a una velocidad de  $10 \text{ Kmin}^{-1}$  empleando cápsulas de aluminio. La medida se llevó a cabo calentando desde temperatura

6 Técnicas de Caracterización: Calorimetría Diferencial de Barrido

ambiente hasta 400°C, usando aproximadamente 15 mg de muestra previamente molida en un mortero de ágata. La cota de error asociada a cada medida de  $T_g$  es de  $\pm 1$  °C de acuerdo con el procedimiento del software de TQA. Este equipo se utilizó para los sistemas de la Parte I de la tesis modificados con MgO y BaO. En el caso del sistema modificado con SrO el equipo utilizado fue un calorímetro SDT – Q600, empleando cápsulas de platino y calentando desde temperatura ambiente hasta 600°C.

Los sistemas de la Parte II de la tesis y las muestras 0.6-0.7 de CaO, fueron medidos usando un calorímetro Shimadzu DSC-50, empleando cápsulas de platino y calentando desde temperatura ambiente hasta 600°C.

### **Referencias**

- [1] Nuria Martínez Navarrete, Ana. M. Andrés Grau, Amparo Chiralt Boix y Pedro Fito Maupoey. Termodinámica y Cinética de sistemas Alimento- Entorno, Servicio de Publicaciones Universidad Politécnica de Valencia, Cap.9: Transiciones de fase en alimentos, I.S.B.N: 84-7721-703-3, 229-231.
- [2] Patrick. K. Gallaher, Michael. E. Brown, “Handbook of thermal analysis and calorimetry; Volume 1: Principles and Practice”. Elsevier. 1998. I.S.B.N: 0-444-82085-X.

### 6.3 Difracción de rayos X (DRX)

La radiación de Rayos X es una radiación electromagnética que corresponde a niveles energéticos asociados a electrones de capas profundas y que se encuentra en el intervalo del espectro electromagnético entre la radiación gamma y la ultravioleta solapando con ambas. La longitud de onda de los rayos X es expresada usualmente en unidades de Angstrom ( $1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ cm}$ ).

La difracción es un fenómeno de dispersión en un arreglo periódico. Cuando los rayos X inciden sobre un sólido cristalino se dispersan en todas direcciones al interactuar con los átomos que componen el cristal. Laue explicó las reflexiones de rayos X producidas por cristales utilizando un modelo en el cual cada átomo del cristal, bañado por el haz de los rayos X, representa una fuente secundaria que tiene la misma longitud de onda y fase que los rayos incidentes. Si los átomos del cristal poseen un orden regular tridimensional, estas ondas secundarias interfieren una con la otra originando una interferencia destructiva o constructiva. En las direcciones para las cuales existe una interferencia constructiva las ondas dispersadas se suman coherentemente dando origen a un máximo de intensidad en el haz difractado. Bragg ofreció otra explicación para este fenómeno afirmando que los átomos de un cristal están ordenados en forma regular en el espacio y puede considerarse que yacen en planos paralelos separados por una distancia definida; estos planos producen una reflexión especular del rayo incidente actuando como un espejo para los rayos X.

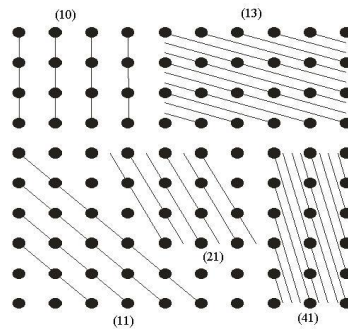
Como se observa en la *Fig.6.3.1*, una cantidad infinita de grupos de planos paralelos atraviesan los puntos que definen en el espacio la estructura cristalina. Cada grupo de planos paralelos se identifican con un conjunto de tres números enteros ( $h,k,l$ ) denominados índices de Miller. Si los rayos incidentes son monocromáticos (es decir todos poseen la misma longitud de onda  $\lambda$ ) entonces, para un ángulo de incidencia arbitrario  $\theta$ , los rayos reflejados en planos sucesivos estarán fuera de fase unos con otros, siendo posible observar el fenómeno de interferencia entre ellos. Para ciertos valores característicos de esta diferencia de fase la interferencia podrá ser constructiva, observándose un máximo en la intensidad del haz difractado, o destructiva en cuyo caso no se observa haz difractado. Dicho modelo se ilustra en la *Fig.6.3.2*, donde se puede observar que cuando los rayos X de longitud de onda  $\lambda$  inciden formando un

6 Técnicas de Caracterización: Difracción de rayos X

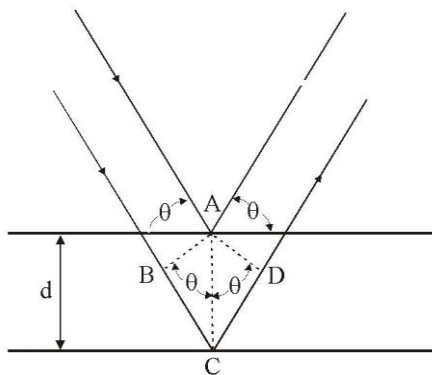
ángulo  $\theta$  con la normal a una familia de planos separados por una distancia  $d$ , la diferencia de fase entre los rayos reflejados es  $(2/\lambda) d \cdot \text{sen}\theta$ . Cuando la diferencia de fase es igual a un número entero par ( $n$ ) se observa interferencia constructiva produciendo una reflexión. Lo antes expuesto se resume en la expresión conocida universalmente como la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \text{sen}\theta \tag{ec.1}$$

El patrón de difracción de un cristal consiste del conjunto de reflexiones observadas en función de  $2\theta$  ó  $d$ ; estos patrones pueden obtenerse mediante la utilización de difractómetros automáticos ampliamente difundidos en actualidad [1, 3].



**Fig. 6.3.1:** Familia de planos intersectando puntos de una red bidimensional



**Fig.6.3.2.** Representación de la condición de Bragg para la interferencia constructiva entre dos haces de rayos X que inciden sobre un cristal en un ángulo  $\theta$ .

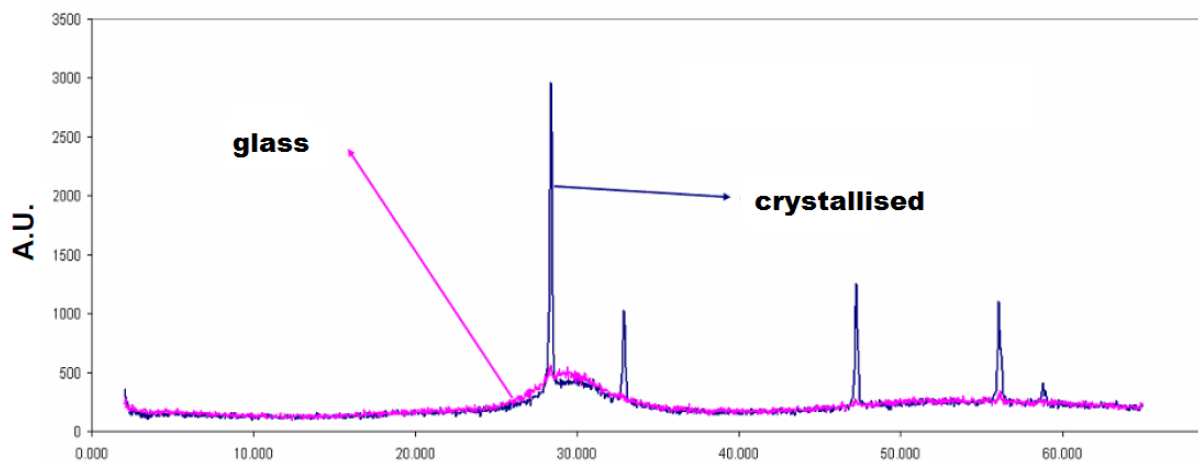


Esta técnica de naturaleza no destructiva, ha mostrado ser una herramienta analítica muy útil para [1-4]:

- Identificación de fases cristalinas
- Análisis cualitativo y cuantitativos en mezclas
- Determinación de diagramas de fases
- Refinamiento de estructuras cristalinas por el Método de Rietveld
- Determinación *Ab initio* de estructuras cristalinas utilizando Radiación Síncrotrón y Neutrones.
- Estudio de reacciones de estado sólido *in situ*; por ej. estudios en función de la temperatura, la presión, etc.

También, a partir del análisis sistemático de los corrimientos de las reflexiones y variaciones en el estudio: tensiones residuales, tamaño de cristalito, expansión térmica, orientaciones preferenciales, concentración de impurezas o dopantes, dislocaciones o desorden, etc.

En el caso de nuestras muestras es necesario asegurar el estado amorfo de las mismas. Es por esto que en los difractogramas esperamos la ausencia de picos agudos. En la Fig.6.3.3 se muestra la comparación entre dos patrones de difracción, uno perteneciente a una muestra vitrificada y el otro de una muestra que ha cristalizado.



**Fig.6.3.3:** Difractograma comparativo de una muestra cristalizada y una muestra vítrea.

### 6.3.1 Método experimental

**Parte I:** La difracción de rayos X se llevó a cabo sobre las muestras en polvo en un difractómetro PW1710 BASED en modo de escaneo continuo con ánodo de cobre a una tensión de 45 kV y con una corriente eléctrica de 30 mA. Las muestras fueron expuestas a la radiación Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ) a temperatura ambiente en un rango de  $2\theta$  de  $3^\circ$  a  $60^\circ$ . Únicamente con las muestras del sistema modificado con SrO se utilizó el equipo que se describe de la parte II.

**Parte II:** El estudio por difracción de rayos X de las muestras en polvo se realizó con el equipo Difractómetro de polvo Bruker D8 Advance con radiación Cu K $\alpha$  con detector rápido (Lynxeye). El tubo emisor de rayos X permanece fijo y es el portamuestras es el que gira un ángulo  $\theta$  mientras que el detector lo hace con un ángulo de  $2\theta$ . De esta manera, el detector y el tubo de radiación se mantiene siempre en posición especular con respecto al portamuestras.

Las condiciones de trabajo de la fuente fueron de 40kV y 40 mA. La adquisición de los difractogramas se realizó registrando en la modalidad de pasos en un intervalo de ángulo de Bragg ( $\theta$ ), barriendo ángulos entre  $3^\circ$  y  $60^\circ$  en el rango de  $2\theta$  a temperatura ambiente.

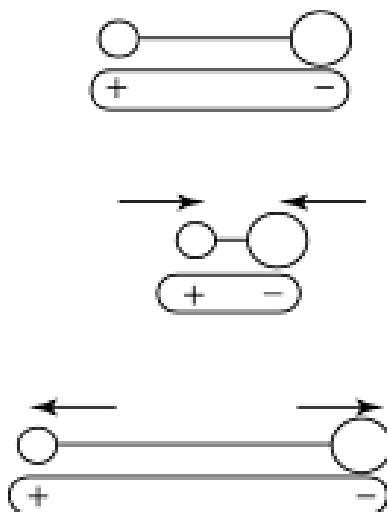
### Referencias

- [1] H.P. Klug and L.E. Alexander. X-ray Diffraction Procedures for polycrystalline and amorphous materials. Wiley, New York. (1974)
- [2] R. Jenkins and R. Snyder. Introduction to X-ray Powder Diffractometry John Wiley & Sons, Inc. (1996)
- [3] D.L. Bish and J.E. Post. Modern Powder Diffraction. Reviews in Mineralogy. The Mineralogical Society of America, Washington D.C. (1989)
- [4] C.Giacovazzo, H. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti. Fundamentals of Crystallography IUCr. Oxford University Press. (1992)

## 6.4 Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

La espectroscopia infrarroja se basa en que los movimientos de rotación y vibración moleculares tienen niveles de energía discretos (modos normales de vibración), es decir, que estos movimientos ocurren a unas frecuencias determinadas propias de cada material.

Para que una molécula muestre absorción en el infrarrojo debe poseer ciertas características específicas, i.e. el momento dipolar eléctrico de la molécula debe cambiar durante la vibración. La *Fig. 6.4.1*, muestra un ejemplo de una molécula diatómica heteronuclear activa en el infrarrojo. El momento dipolar de la molécula cambia a medida que el enlace se “estira” y “contrae”.



**Fig.6.4.1:** Cambio en el momento dipolar de una molécula diatómica heteronuclear.

### 6.4.1 Modos normales de vibración

Un modo vibracional de una molécula es activo en el infrarrojo cuando está asociada con cambios en el dipolo permanente. Las frecuencias resonantes son determinadas por los modos normales y pueden estar relacionadas en una primera aproximación con la fuerza de enlace y con la masa de los átomos a cada lado del mismo. Así, la frecuencia de las vibraciones puede ser

6 Técnicas de Caracterización: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) asociada con un tipo particular de enlace. Una molécula sólo puede absorber radiación cuando la radiación infrarroja incidente tiene la misma frecuencia que alguno de los modos de vibración de la molécula. Esto significa que el movimiento vibracional de una pequeña parte de la molécula aumenta mientras que el resto de la molécula se ve poco afectada. [1]

El instrumento registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Mediante la transformada de Fourier pueden determinarse las longitudes de onda permitiendo trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, que muestran las longitudes de onda para las cuales la muestra absorbe el infrarrojo determinando los enlaces que están presentes en el material [2-4].

#### *6.4.2 Ventajas y desventajas del uso de FTIR*

Una de las ventajas del uso de espectroscopia infrarroja es que la misma es casi universal. Muchas moléculas absorben fuertemente en el infrarrojo medio. De una gran cantidad de tipos de muestras incluyendo líquidos, sólidos, gases, semi-sólidos, polvos, polímeros, compuestos orgánicos e inorgánicos, sustancias puras, mezclas, etc, puede ser analizada por su espectro infrarrojo. Otras de las ventajas es que los espectros infrarrojos son ricos en información. La posición de una banda nos da información acerca de la estructura de las moléculas presentes en la muestra, la intensidad del pico nos da la concentración de las moléculas presentes en la muestra y por último, su ancho es sensible a la matriz química de la muestra.

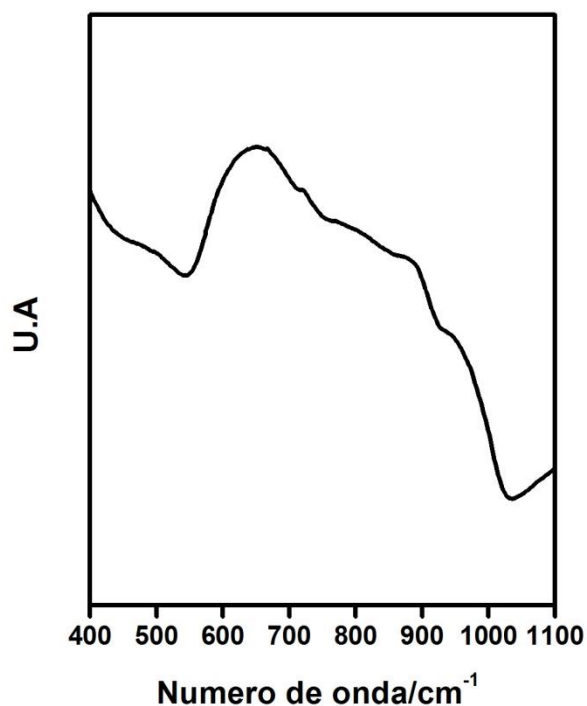
Una de las desventajas de la espectroscopia infrarroja es que no todos los materiales tienen espectros medibles en el infrarrojo medio, es decir, especies químicas que no vibren dentro de determinado rango o sus modos de vibración no impliquen un momento dipolar eléctrico variable no tendrán espectro infrarrojo. Otra de las desventajas reside en las mezclas, cuanto más compleja sea la composición de la mezcla más complejo va a ser el espectro y más difícil va a ser asignar los picos a cada molécula. [5]

#### *6.4.3 Condiciones experimentales*

Los espectros de FT-IR de todas las composiciones en estudio se obtuvieron con un espectrómetro Spectrum 100 de Perkin Elmer. Los mismos, se realizaron a partir del uso de

6 Técnicas de Caracterización: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) pastillas de KBr conteniendo aproximadamente entre 2-3 mg de muestra, mientras que el barrido se realizó a temperatura ambiente en un rango de  $4000\text{ cm}^{-1}$  hasta  $400\text{ cm}^{-1}$ . Por otro lado, la posición relativa de las bandas se obtuvo a partir de la deconvolución de los espectros mediante el ajuste con curvas de Gauss.

En la Fig.6.4.3.1 se muestra el espectro FT-IR de la matriz vítrea de los sistemas en estudio, de fórmula general:  $0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TeO}_2$ . Las principales bandas que se observan en la figura se ubican alrededor de  $400\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  y entre  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Dichas bandas corresponden a los modos de vibración del enlace Te-O y de las unidades estructurales del  $\text{V}_2\text{O}_5$  (detalladas en la introducción).



**Fig.6.4.3.1:** Espectro de FT-IR correspondiente a la matriz vítrea de los sistemas en estudio.

### Referencias

6 Tecnicas de Caracterizacion: Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

[1] Barbara Stuart, Infrared Spectroscopy: Fundamentals and applications, Wiley; 5-8 (2004)

[2] C. N. Coltup, L. H. Daly, and S.E. Wiberley. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. Academic Press, Boston, 1990.

[3] C. N. Banwell. Fundamentals of molecular spectroscopy. Mac Graw Hill, Londres, 1972.

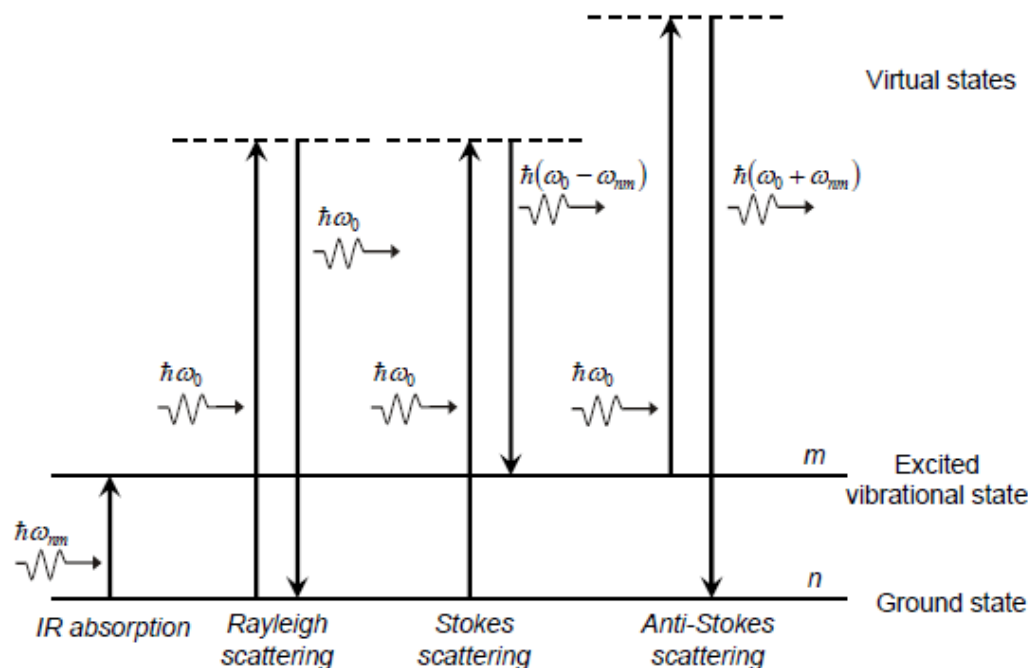
[4] K. A. Rubinson and J. F. Rubinson. Análisis Instrumental. Pearson Educación, 2000.

[5] Brian. C. Smith. "Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy". Segunda edición, CRC Press, Taylor and Francis Group, 2011, ISBN: 978-1-4200-6929-7.

## 6.5 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman se basa en el estudio de la luz dispersada por una muestra debido al efecto Raman. Cuando una onda de luz interactúa con una molécula, ésta puede ser absorbida o dispersada [1]. En el primer caso, la energía del fotón es igual a la diferencia entre dos niveles de energía de la molécula y luego la luz absorbida promueve a la molécula a un estado excitado. En el segundo caso, la onda de luz distorsiona la nube electrónica alrededor del núcleo resultando en un nivel de energía alto de corta vida llamado estado virtual, el cual no corresponde a ningún nivel energético de la molécula, luego la luz es inmediatamente re-emitida. Si el proceso de dispersión es elástico y la energía del fotón incidente y emitido son iguales, estamos en presencia de la dispersión Rayleigh, que es la forma más intensa de la radiación dispersada y ocurre cuando la nube del electrón se relaja a partir de cualquier movimiento nuclear [1].

No obstante, la interacción luz-molécula puede estar acompañada por un cambio en el movimiento del núcleo. La intensidad de la radiación dispersada en este caso conocida como dispersión Raman, es mucho menos intensa que en el caso de la dispersión Rayleigh [1], sólo uno de  $10^6$ - $10^8$  fotones dispersados es una dispersión Raman. La dispersión Raman es un proceso inelástico donde la energía de la radiación emitida es diferente a la de la radiación incidente. Esta energía puede ser menor o mayor dependiendo de la energía inicial de la molécula. Si la molécula se encuentra en el estado fundamental, la energía del fotón dispersado Raman va a ser menor que la del fotón incidente (dispersión Stokes), mientras que si la molécula se encuentra en un estado vibracional excitado, el fotón dispersado Raman va a tener mayor energía (dispersión anti-Stokes). Las intensidades relativas de las dispersiones Stokes y anti-Stokes se relacionan con la población de moléculas en los diferentes estados vibracionales y por ende, la intensidad de la dispersión Stokes es mucho mayor que la dispersión anti-Stokes. En la *Fig.6.5.1* se muestra un diagrama de niveles de energía de los diferentes procesos de absorción y dispersión (Raman y Rayleigh).



**Fig.6.5.1:** Diagrama de los procesos de absorción IR, dispersión Raman y Rayleigh.

Debido a que la energía de los fotones Raman dispersados está relacionada con la energía de los estados vibracionales de la materia, la espectroscopia Raman se puede utilizar para la caracterización de dichos estados vibracionales, los cuales nos proveen de importante información acerca de la estructura química y la forma física de moléculas y unidades estructurales de sólidos, líquidos o gases. Esta técnica también es de ayuda para determinaciones semi-cuantitativas de cantidades de una sustancia dentro de una muestra [1-2].

En la espectroscopia Raman la muestra es irradiada con un haz monocromático y la intensidad de la radiación dispersada es registrada usando un monocromador y un detector. La intensidad medida es usualmente representada como función de la diferencia de energía (Raman Shift/  $\text{cm}^{-1}$ ) entre el haz irradiado y el haz dispersado.

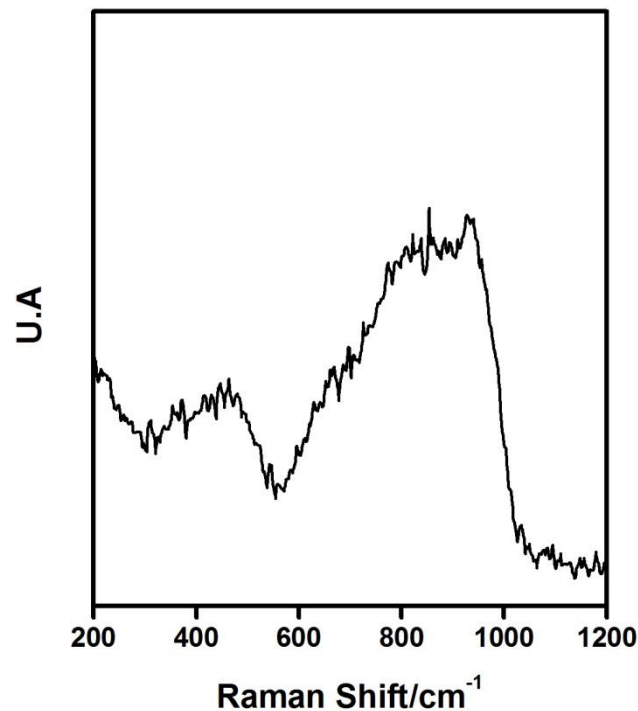
### 6.5.1 Método experimental

En este trabajo de tesis los espectros Raman de cada muestra de las partes I y II, se llevaron a cabo a temperatura ambiente en el rango de frecuencias de 0 - 4000  $\text{cm}^{-1}$  usando un



6 Técnicas de Caracterización: Espectroscopia Raman  
espectrómetro i-Raman (B&W TEK) equipado con una línea de excitación de 532nm (verde). La focalización de la muestra se hizo por medio de un microscopio con un objetivo de 20x. Las medidas se realizaron con una potencia de laser de 42mW para evitar dañar las muestras. Las medidas se realizaron con un tiempo de integración de 1000, integration multiplier de 16, time average de 1 y laser power de 40-100 (dependiendo de la transparencia de las muestras). La posición de las bandas se obtuvo a partir de la deconvolución de los espectros ajustando con curvas de Gauss.

En la *Fig.6.5.1.1* se muestra un espectro Raman de la matriz vítrea utilizada para la parte I del a tesis, de fórmula:  $0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TeO}_2$ . Las principales bandas que se observan entre  $400\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ ,  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{-}800\text{ cm}^{-1}$  y  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ . Las primeras tres bandas corresponden a los modos de vibración del enlace Te-O en las diferentes unidades estructurales que componen la matriz vítrea del vidrio de  $\text{TeO}_2$  (como ya se ha indicado en la introducción) mientras que, la última banda corresponde a los modos de vibración de las unidades estructurales del  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



*Fig.6.5.1.1: Espectro Raman de la matriz vítrea de los sistemas en estudio.*

### Referencias

6 Tecnicas de Caracterizacion: Espectroscopia Raman

[1] Smith, E. and Dent, G. Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach. John Wiley & Sons, (2005).

[2] Bañares, M. A. and Valenzuela, R. X. In Técnicas de Análisis y Caracterización de Materiales, Faraldos, M. and Goberna, C., editors. CSIC, Madrid (2002).

## 6.6 *Espectroscopia de Impedancia*

La espectroscopia de impedancia es un método relativamente nuevo y poderoso para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfaces con electrodos que generalmente son conductores electrónicos.

Se puede usar para investigar la dinámica de la carga retenida o móvil en el bulk o en regiones interfaciales de cualquier tipo de material sólido o líquido: iónicos, semiconductores, mixtos electrónicos-iónico y hasta dieléctricos, inclusive en materiales biológicos.

Hay algunas diferencias importantes entre un electrolito sólido y uno líquido. Mientras que los electrolitos líquidos y muchos electrolitos sólidos tienen conductividad electrónica despreciable, un buen número de electrolitos sólidos exhiben una substancial conductividad electrónica, especialmente para pequeñas desviaciones a la estricta composición estequiométrica. Los electrolitos sólidos pueden ser amorfos, poli cristalinos, mono-cristales y las cargas de un solo signo permanecen esencialmente inmóviles. Por otro lado, todas las cargas disociadas en un electrolito líquido o en una sal fundida son móviles, aunque la relación entre las movilidades de las cargas positivas y negativas difiere apreciablemente. Además, en los electrolitos sólidos, los iones móviles se considera que son capaces de acercarse tan cerca al electrodo como se lo permita el efecto estérico presente debido a su tamaño. Pero en los electrolitos líquidos esta usualmente presente una capa de Stern compuesta por moléculas de solvente, ubicada al lado del electrodo.

### 6.6.1 *Experimento básico de espectroscopia de impedancia*

Las medidas eléctricas para evaluar el comportamiento electroquímico de un electrodo y/o materiales electrolíticos se hacen usualmente con celdas compuestas por dos electrodos idénticos aplicados en las caras de la muestra, la cual puede ser circular o rectangular.

El enfoque general se basa en aplicar un estímulo eléctrico (un voltaje o corriente conocido) a los electrodos y observar la respuesta (la corriente o voltaje resultante). Generalmente, siempre se asume que las propiedades del sistema electrodo-material no varían con el tiempo y es uno de los objetivos principales de la espectroscopia de impedancia determinar

## 6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

esas propiedades, sus interrelaciones y sus dependencias con variables controlables como pueden ser: la temperatura, la presión parcial de oxígeno, la presión hidrostática aplicada, el voltaje estático aplicado y una corriente bias.

Una multitud de procesos microscópicos fundamentales tienen lugar a lo largo de la celda cuando ésta es eléctricamente estimulada que, en concreto, conducen a la respuesta eléctrica total. Estos incluyen el transporte de electrones a lo largo del conductor electrónico, la transferencia de electrones en la interface electrodo-electrolito hacia o desde especies atómicas descargadas o cargadas que se generan a partir del material de la celda y de su entorno (reacciones de oxidación o reducción) y el flujo de átomos cargados o aglomerados a través de defectos en el electrolito. La velocidad de flujo de las partículas cargadas (corriente) depende de la resistencia óhmica de los electrodos y del electrolito y de la velocidad de reacción en la interfaz electrodo-electrolito.

Existen tres tipos de estímulos eléctricos diferentes que se usan en la espectroscopia de impedancia. En el primero, se debe aplicar una función de voltaje [ $V(t)=V_0$  para  $t>0$ ,  $V(t)=0$  para  $t<0$ ] a  $t=0$  al sistema y la corriente dependiente del tiempo  $i(t)$  es medida. Las ventajas de esta aproximación son que se lleva a cabo experimentalmente con facilidad y que la variable independiente, el voltaje, controla la velocidad de la reacción electroquímica en la interface. Las desventajas incluyen, la necesidad de realizar transformaciones integrales de los resultados y el hecho de la relación señal/ruido difiere entre diferentes frecuencias, por lo que la impedancia puede que no sea bien determinada en el rango de frecuencias deseadas. La segunda técnica usada en espectroscopia de impedancia es aplicar una señal  $v(t)$  compuesta por ruido aleatorio (blanco) a la interface y medir la corriente resultante. Este enfoque nos da la ventaja de poder recolectar rápidamente la información debido a que sólo se aplica una señal a la interface por un período corto de tiempo. La técnica tiene la desventaja de requerir ruido blanco y la necesidad de realizar el análisis de Fourier. El tercer enfoque, el más común y estándar, se basa en medir la impedancia al aplicar un voltaje o corriente a una frecuencia determinada a la interface midiendo el desplazamiento de la fase y la amplitud, o las partes real e imaginaria de la corriente resultante a esa frecuencia utilizando ya sea, un circuito analógico o un análisis rápido de Transformada de Fourier sobre la respuesta.

Cualquier propiedad intrínseca que influya en la conductividad de un sistema electrodo-

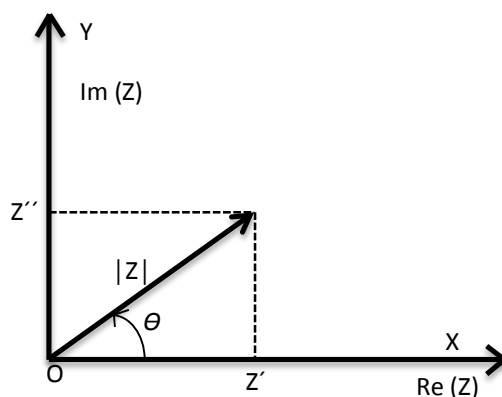
## 6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

materias, o cualquier estímulo externo se pueden estudiar por espectroscopia de impedancia. Los parámetros derivados de un espectro de espectroscopia de impedancia se pueden dividir generalmente en dos categorías: a) aquellas propias del material como son la conductividad, constante dieléctrica, movilidad de carga, equilibrio de concentración de especies cargadas, velocidades de generación-recombinación en el bulk; b) aquellas propias de la interface electrodo-material como la constante de velocidad de reacciones de adsorción, la capacitancia de la región de la interface y coeficientes de difusión de especies neutras dentro del mismo electrodo.

### 6.6.2 Respuesta a una pequeña señal- estímulo en el dominio de las frecuencias

El concepto de impedancia eléctrica fue introducido por primera vez por Oliver Heaviside en 1880 y muy pronto fue desarrollado en función de diagrama de vectores y representaciones complejas por A.E. Kennelly y C.P. Steinmrtz. Impedancia es un concepto más general que resistencia debido a que tiene en cuenta la diferencia de fases y se ha vuelto un concepto fundamental y esencial en ingeniería eléctrica.

La magnitud y dirección de un vector plano en un sistema ortogonal de ejes se puede expresar por medio del vector suma de las componentes a y b a lo largo de los ejes, es decir, por medio del número complejo  $Z = a + jb$ . El número imaginario  $j = \sqrt{-1} \equiv \exp\left(\frac{j\pi}{2}\right)$  indica una rotación de  $\pi/2$  en dirección contraria a las agujas del reloj relativa al eje x. Así, la parte real de Z (a) está en la dirección del eje real x y la parte imaginaria (b) a lo largo del eje y. Una impedancia  $Z(\omega) = Z' + jZ''$  es una cantidad vectorial y puede graficarse en el plano con coordenadas polares o rectangulares, como se muestra en la Fig. 6.6.2.1:



**Fig.6.6.2.1:** la impedancia Z graficada usando coordenadas polares y rectangulares.

6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

Aquí, los valores de las coordenadas rectangulares son:

$$\operatorname{Re}(Z) \equiv Z' = |Z| \cos(\Theta) \quad \text{y} \quad \operatorname{Im}(Z) \equiv |Z| \sin(\Theta)$$

Con el ángulo de fase:

$$\Theta = \tan^{-1}(Z''/Z')$$

Y el módulo:

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$$

Esto define el diagrama de Argand o plano complejo [1].

### 6.6.3 Representación del comportamiento de la Impedancia

En el caso general de que la parte real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la impedancia ( $Z$ ) impliquen los elementos  $C$  y  $R$ , se puede escribir la dependencia de  $Z'$  y  $Z''$  con  $\omega$  como:

$$(Z'')^2 - RZ' + (Z')^2 = 0$$

Que se puede reescribir como:

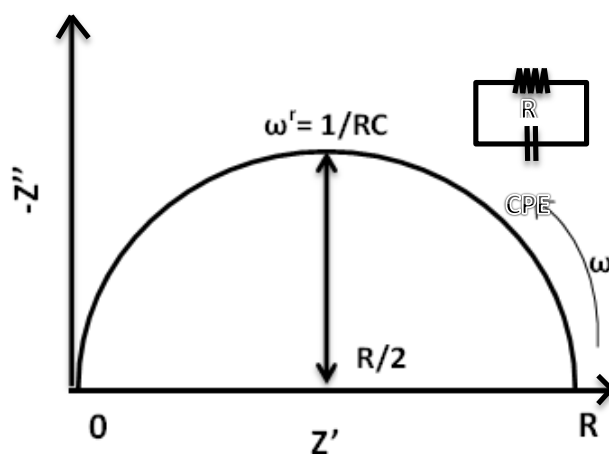
$$(Z'') + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2$$

La cual es la ecuación de un círculo cuando se grafica en el plano complejo  $Z''$  vs.  $Z'$  para varios valores experimentales de frecuencia. El radio del semicírculo resultante es  $R/2$  y hay intersecciones en 0 (para resistencias con valor 0) y  $R$  (para resistencias Farádicas) en el eje  $Z'$ .

Una forma muy conveniente de representar el comportamiento de la impedancia de un circuito RC es graficando la parte imaginaria  $Z''$  versus la parte real  $Z'$  del vector de impedancia  $Z$  para un rango de frecuencias,  $\omega$ , en un llamado diagrama de Nyquist o Argand en el plano complejo.

## 6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

En la representación del plano complejo el comportamiento de la impedancia de un circuito RC en paralelo, es conveniente identificar el máximo en el semicírculo el cual se ubica a una frecuencia crítica  $\omega = 1/RC$ , el recíproco de la constante de tiempo de la respuesta del circuito [1].



**Fig.6.6.3.1:** Diagrama de Nyquist.

#### 6.6.4 Ventajas y limitaciones

La espectroscopia de impedancia se ha vuelto una herramienta muy popular en la investigación y desarrollo de materiales debido a que supone una medida eléctrica relativamente simple, la cual puede ser automatizada y cuyos resultados pueden estar relacionados con muchas variables complejas de los materiales: transporte de masa, velocidades de reacciones químicas, corrosión, propiedades dieléctricas, defectos, microestructura e influencias composicionales en la conductancia de sólidos.

Esta técnica puede predecir aspectos sobre la performance de sensores químicos y celdas de combustibles y ha sido usada extensamente en el estudio del comportamiento de membranas en células vivas. Resulta útil como un procedimiento empírico de control de calidad.

Las desventajas de la espectroscopia de impedancia están principalmente asociadas a las

6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

posibles ambigüedades en la interpretación. Una complicación importante basada en el uso de circuitos equivalentes es que un circuito de elementos ideales ordinario, representa propiedades de constantes ideales. Inevitablemente, todas las celdas electrolíticas están distribuidas en el espacio y sus propiedades macroscópicas pueden estar distribuidas de forma independiente. Bajo estas condiciones, los circuitos de elementos ideales pueden ser inadecuados para describir la respuesta eléctrica.

Existe otro problema con el análisis por circuitos equivalentes. Un circuito equivalente que implique tres o más elementos, puede ser reordenado de diversas maneras y aun obtener exactamente la misma  $Z$ . [1]

### 6.6.5 Modelos/ Teorías fenomenológicas

Hoy en día, el interés en materiales conductores iónicos se debe a sus potenciales aplicaciones tecnológicas.

Varios modelos teóricos se han formulado para explicar el proceso de transporte iónico en sólidos desordenados. Como la conducción iónica es exhibida por una gran variedad de materiales como cristales, vidrios, polímeros y composites, no hay una única teoría aplicable para todos ellos. Una gran cantidad de teorías y modelos con diferentes grados de sofisticación se han propuesto, las cuales difieren en sus puntos de vista.

#### 6.6.5.1 Modelo de defectos

Uno de los primeros modelos en explicar el comportamiento no-Debye fue el de Glarum [4] quien consideró que la relajación global era causada por la relajación individual de cada centro. En contraste con los procesos de superposición de Debye, los centros sólo tienen una única velocidad intrínseca de relajación  $\gamma_0$ . El carácter no-Debye de la relajación global es causado por un camino de relajación adicional que se sigue una vez que el defecto llega al centro. En caso se asume que el centro se relaja instantáneamente. Los defectos difunden a través del material con un coeficiente



6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia de difusión  $D_{def}$  y tienen una densidad  $n_{def}$ . [2]

### 6.6.5.2 Modelo de Anderson y Stuart (AS Model)

Anderson y Stuart [5] propusieron un modelo para el mecanismo de transporte microscópico de los iones en los vidrios. De acuerdo con ellos, el transporte iónico en los vidrios ocurre mediante la difusión de los iones móviles entre sitios energéticamente estables situados en la estructura del vidrio. La energía de activación asociada con este tipo de movimiento se compone de dos contribuciones. La primera contribución se refiere a un término Culombico asociado al traslado de un ion desde su entorno con carga compensada hacia una posición intermedia entre dos sitios vecinos, donde el segundo está asociado con la fuerza de deformación encontrada por el ion cuando este pasa a través de la “puerta” formada por los átomos de aniones puente totalmente enlazados los cuales se encuentran separando los dos sitios vecinos de los iones.

El modelo de Anderson y Stuart permite realizar la estimación de las dos contribuciones de la energía de activación en vidrios de telurio modificados con óxidos alcalinos y vidrios de bismuto. [2]

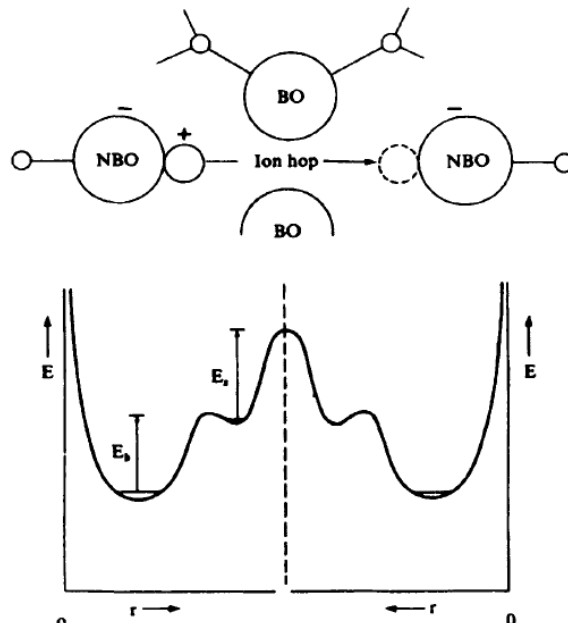


Fig.6.6.5.2.1: Vista pictórica del modelo de Anderson-Stuart. [3]

### 6.6.5.3 Modelo de estructura dinámica

## 6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

Bunde et al. [6] sugirieron un modelo basado en la creación de caminos de fluctuación, con una estructura dinámicamente determinada, para el transporte de iones en vidrios. Las principales características de este modelo son (i) el transporte iónico se realiza mediante hopping (2) los iones móviles son activos en la creación de la estructura vítrea (iii) la estructura vítrea continua cambiando en el entorno local aun estando muy por debajo de la  $T_g$ .

Acoplado el proceso de hopping del ion con la relajación estructural, Bunde et al. propusieron la idea del efecto de "memoria de sitio" con la presunción de que la velocidad el hopping del ion se determina principalmente por la historia pasada de los sitios vacíos disponibles. Por otro lado, sostuvieron que esto era incompatible con la idea de que los procesos de transporte de iones en los vidrios estén completamente desconectados de los procesos de relajación del flujo viscoso (una relajación estructural más general) que se congela justo o por debajo de la  $T_g$ .

El éxito de este modelo incluye el descubrimiento de una ley muy simple ( $\sigma=c^v$ ) que opera en cationes individuales y la elucidación de varias características cuantitativas del efecto alcalino mixto.

La característica principal de este modelo es que la "estructura vítrea" debe persistir por tiempos de escala mucho mayores que las velocidades de hopping inverso de los cationes individuales. Luego de la postulación de la existencia de un efecto de memoria de sitio, Maass et al. desarrollaron un modelo unificado para explicar el transporte iónico en vidrio con iones individuales o iones mixtos lo cual incluye el nuevo y poderoso comportamiento observado en vidrios con iones individuales [7]. Este modelo ha resuelto los últimos dos problemas más antiguos en la física de conductores iónicos vítreos [8, 9]: la dependencia anómala de la conductividad con el contenido de modificador y el efecto alcalino mixto. Este modelo describe la dependencia con la composición de la conductividad y también las principales características del efecto alcalino mixto sin necesidad de información acerca de la química específica, micro heterogeneidad estructural del vidrio o de las interacciones ion-ion de largo alcance. El efecto de memoria de sitio provee un mecanismo universal para crear caminos de conducción en cualquier vidrio y además explica porque muchos de los aspectos del transporte iónico muestran características universales. Además este modelo acerca una única explicación sobre la aparición de estructuras de largo

alcance en los vidrios, evidencia de espectroscopia vibracional [10] para la existencia de un tejido conectivo. [4]

#### 6.6.5.4 Modelo del electrolito débil

La conductividad en un vidrio depende de la concentración de portadores de carga y de la movilidad de portador. Existen dos interpretaciones que pueden explicar la variación de la conductividad con la composición del vidrio. De acuerdo con la primera, la concentración de las cargas móviles no varía demasiado mientras que las variaciones en la movilidad de la composición son grandes. La segunda interpretación supone que la concentración de los iones móviles varía de gran manera pero la movilidad es independiente de la composición del vidrio.

Ravine y Souquet [11] propusieron una teoría sobre las bases del electrolito débil para explicar en transporte de iones en vidrios. Ellos sostuvieron que la concentración de cargas móviles está limitada por un equilibrio que es alcanzado en la disociación de los iones móviles y que sólo una pequeña fracción de cationes participa en el transporte de corriente.

En el caso más simple cuando una fase solo contiene un tipo de ion móvil, la conductividad está dada por  $\sigma = n \cdot e \cdot \mu$ , donde  $n$  es la concentración del portador;  $e$  es la carga y  $\mu$  es la movilidad. El modelo del electrolito débil propone la existencia de dos concentraciones de portadores de carga distintos, portadores móviles e inmóviles. En este modelo, la movilidad del portador es considerada independiente de la composición del vidrio y por ende de su estructura.

La relación entre la conductividad iónica y la actividad termodinámica es la base del modelo del electrolito débil. La dependencia de la conductividad con la actividad termodinámica " $a$ " del vidrio es  $\sigma = K^{1/2} \cdot [a]^{1/2}$ , donde  $K$  es la constante de disociación.

Luego, Minami [12] reportó que la movilidad podría depender de la composición del vidrio pero esto es inconsistente con el modelo del electrolito débil. Este modelo [13] sugiere que el transporte de iones alcalinos en compuestos que contienen iones alcalinos individuales es debido a una pequeña concentración de especies móviles que comúnmente se asumen como los pares intersticiales en analogía con los modelos para la movilidad intersticial de iones de sodio en alúmina. [2]

#### 6.6.6 Procedimiento experimental

## 6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

Para realizar las medidas de conductividad eléctrica fue necesario en primer lugar pulir las muestras con lijas de grano fino para poder obtener discos de caras paralelas y espesores de 0.5-0.8 mm. Luego, ambas caras de la muestras fueron pintadas con una fina capa de pintura conductora de plata para generar los contactos eléctricos apropiados. Las medidas de impedancia se llevaron a cabo en un impedancímetro Solartron Imdedance Analyzer (Modelo 1260) acoplado con un módulo de alta impedancia 1296 A, que permite determinar impedancias del orden de los teraohmios en el rango de frecuencias de  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz hasta  $1 \cdot 10^7$  Hz y aplicando un voltaje a.c con una amplitud de 800mV para las muestras de la parte I y de 1V para las muestras de la parte II de la tesis. Para cada composición las medidas se llevaron a cabo en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta  $15^{\circ}\text{C}$  por debajo de la  $T_g$  para evitar la cristalización de la muestra.

**Referencias**

- [1] E. Barsoukov, J.R. Macdonald. "Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications". 2005, Chapter 1 y 4.
- [2] J. Sestas, J.J. Mares, P. Hubik. "Glassy, amorphous and nano crystalline materials thermal physics, analysis, structure and properties", Springer. ISBN: 978-90-481-2881-5.
- [3] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books (2002). ISBN: 0080439586.
- [4] S.H. Glarum, J. Chern. Phys. 33 (1960) 639.
- [5] O.L. Anderson, D.A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 573.
- [6] A. Bunde, M.D. Ingram, P. Maass, J. Non-Cryst. Solids 172-174 (1994) 1222.
- [7] J.L. Souquet, W. Perara, Solid State Ionics 40-41 (1990) 595.
- [8] M.D. Ingram, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 96 (1992) 1592.
- [9] S.R. Elliott, F.F.G. Henn, J. Non-Cryst. Solids 116 (1990) 179.

6 Técnicas de caracterización: Espectroscopia de Impedancia

[10] M.D. Ingram, G.D. Chryssikos, E.I. Kamitsos, J. Non-Cryst. Solids 131-133 (1991) 1089.

[11] D. Ravine, J.L. Souquet. Phys. Chem. Glasses 18 (1 977) 27.

[12] T. Minami, J. Non-Cryst. Solids 73 (1 985) 273.

[13] A. Pan, A. Ghosh, Phys. Rev. B 60 (1999) 3224; J. Chem. Phys. 112 (2000) 1503.

## 7 Parte I: Modificación con cationes divalentes

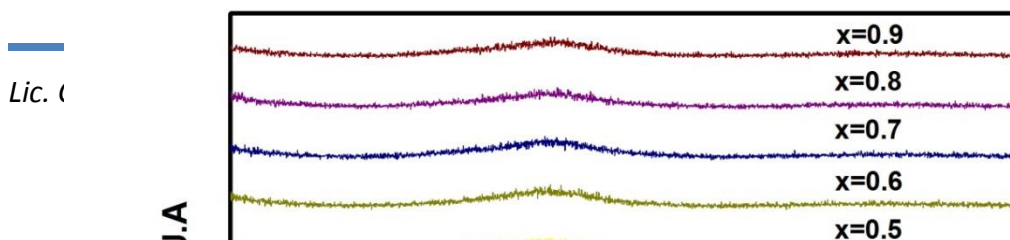
### 7.1 Sistema: $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

El objetivo de este capítulo es presentar un estudio de las propiedades estructurales y eléctricas del sistema vítreo de fórmula general:  $x\text{MgO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$  el cual se comporta como semiconductor en todo el rango de composiciones. Buscamos comprender el rol que juega el estado de oxidación del ion modificador y el tipo de modificaciones inducidas por la presencia de óxidos de metal de transición en la estructura.

La síntesis de cada una de las muestras se llevó a cabo como se detalla en el apartado *Síntesis*. Por otro lado, la composición  $x=1$  no pudo ser obtenida. Tras repetidos intentos variando diferentes velocidades de quenching, todas las muestras presentaron picos intensos en sus patrones de rayos X (no se presentan en este estudio) indicando la presencia de fases cristalinas en ellas.

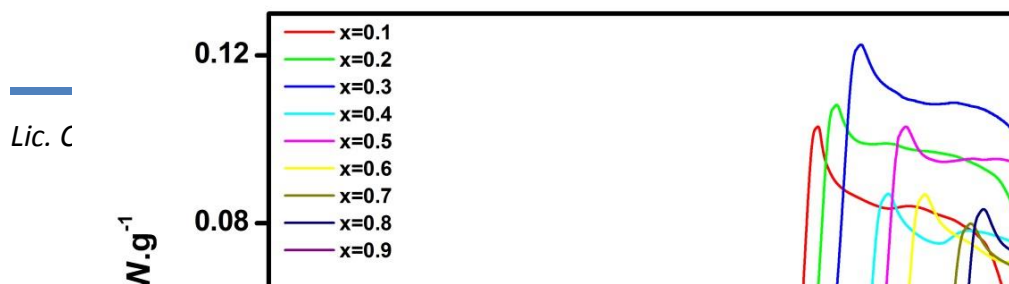
Los patrones de difracción de rayos X se obtienen como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la Fig.7.7. 1 se muestran los espectros de DRX obtenidos. La intensidad de la desviación de la línea de base (en el rango de  $20^\circ$  a  $30^\circ$  de  $2\theta$ ) en los patrones es suave y no presenta picos agudos. Asimismo, por medio del análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se confirmó la naturaleza vítrea de las mismas.



**Fig.7.1.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada composición.

En la Fig.7.1.2 se muestran los termogramas correspondientes a cada composición. En la Fig. 7.1.3 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en función de X para todas las composiciones del sistema en estudio. La  $T_g$  en cada caso se determinó como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*.



EXO  
↓

**Fig.7.1.2:** Termogramas para cada composición del sistema.

De la Fig.7.1.3 podemos observar que los valores de  $T_g$  aumentan alrededor de un 34% con el incremento en el contenido de MgO. De acuerdo con N.H. Ray [1], se podría entender que la temperatura de transición de un vidrio de óxidos aumenta con la densidad de entrecruzamientos de la red causado por la fuerza de los enlaces que la componen o bien por su compacto empaquetamiento. También, menciona que en general, el entrecruzamiento tiene mayor efecto que la fuerza de los enlaces.

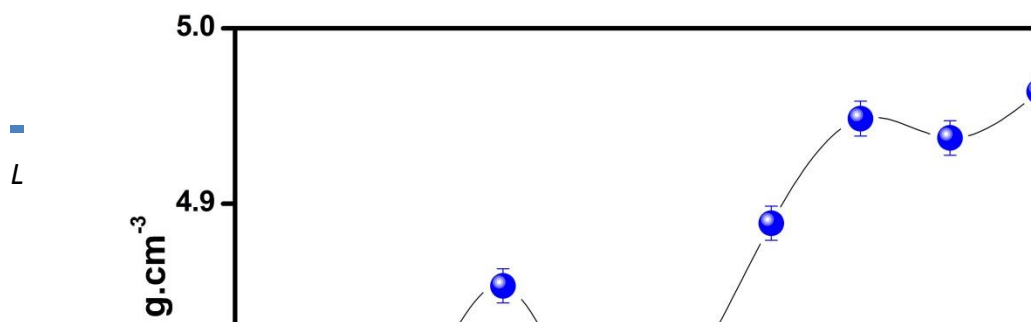




**Fig.7.1.3:** Valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $X$  (contenido de MgO).

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

En la Fig. 7.1.4 se representan los valores promedio de densidad en función del contenido de MgO. De la figura se observa que los valores de densidad tienden a aumentar de manera no lineal cuando incrementa el nivel de sustitución de  $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$  por MgO. Por otro lado, se detecta un comportamiento no esperado entre las composiciones  $x=0.4$  y  $x=0.5$  donde se observa que la densidad disminuye con la composición. Dado que MgO es más liviano que la mezcla  $(\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3)$ , el aumento general en los valores de densidad debe estar directamente relacionados con un algún tipo de “arreglo” tridimensional diferente de la estructura.



**Fig.7.1.4:** Valores de densidad en función del contenido de MgO.

En la Fig. 7.1.5 se muestran ambos valores en función del incremento del contenido de MgO. A partir de la figura se puede observar que los valores de  $V_M$  disminuyen aproximadamente en un 30% cuando la totalidad de la mezcla ( $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ ) es reemplazada por MgO. Además, si consideramos al vidrio como un polímero de oxígenos conectado por enlaces principalmente covalentes a través de átomos enlazantes mucho más pequeños (que ocupan los intersticios del ensamble), el empaquetamiento denso de oxígenos - OPD (que expresa el número de moles de átomos de oxígeno por  $\text{dm}^3$  de vidrio) se vuelve una magnitud relevante para analizar el empaquetado. En la figura se puede observar que el OPD se mantiene casi constante entre  $X=0$  y  $X=0.3$ . Luego, el empaquetamiento disminuye desde  $X=0.3$  a  $X=0.5$ , manteniéndose casi constante hasta  $X=0.7$  y finalmente vuelve a disminuir. Teniendo en cuenta el comportamiento de los valores de densidad (Fig.7.1.4), debido a que es el resultado de la relación de dos cantidad que disminuyen (la masa molar de las muestras disminuye con  $X$  y el  $V_M$  también es una función decreciente), el comportamiento de la densidad se va a relacionar con la velocidad de disminución

relativa entre ellas. Como la masa molar puede ser representada por una función lineal de disminución, la variación anómala del empaquetamiento entre  $X=0.3-0.4$  produce un aumento sólo en esa región. Todas estas variaciones muestran que la incorporación de grandes de cantidades de MgO genera un fuerte efecto sobre la estructura de la matriz vítrea. La variación total de los valores

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$  de OPD, que es de un 10%, fuerza a la matriz a realizar importantes cambios en la distribución espacial de los átomos.

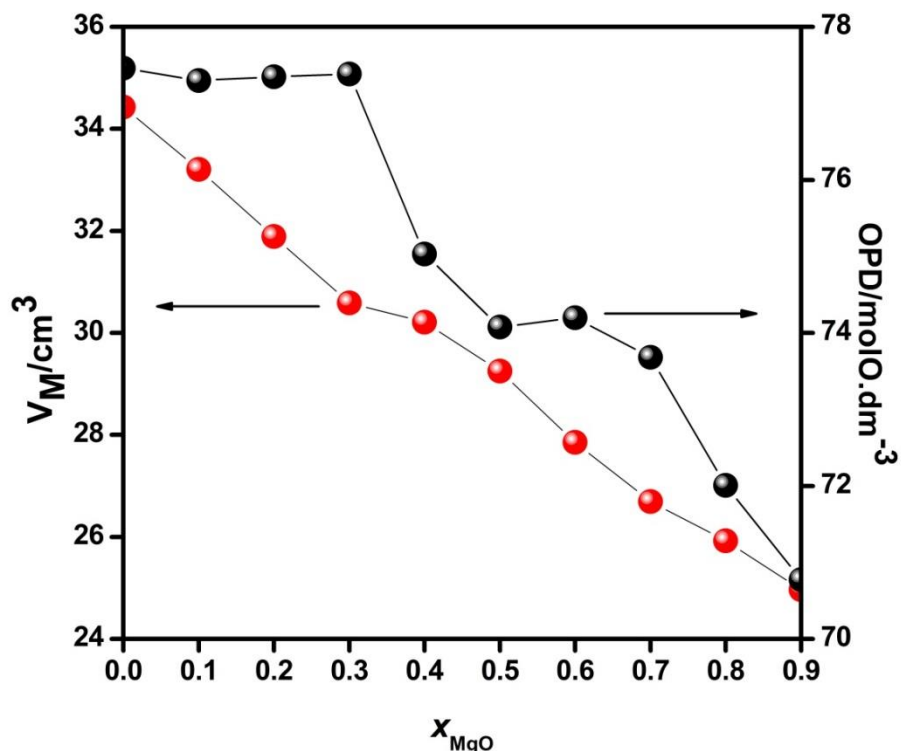
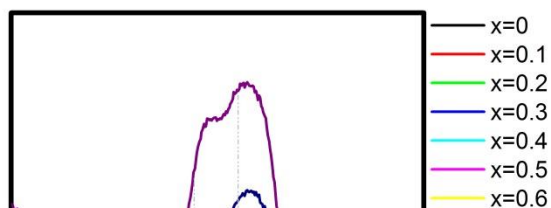


Fig.7.1.5: Volumen molar y OPD en función del contenido de MgO.

Por otra parte, se realizaron estudios utilizando espectroscopia Raman y espectroscopia Infrarroja para cada composición del sistema. La posición relativa de cada banda se obtuvo a partir de la deconvolución de cada curva mediante el uso de curvas de Gauss como se muestra en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*. Por otro lado, en las Fig.7.1.6 y Fig.7.1.7 se muestran los espectros Raman y de FT-IR respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura, listadas en la *Tabla 7.1.1* y *Tabla 7.1.2*.

Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se indica en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*.

Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se describe en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*.



**Fig.7.1.6:** Espectros Raman para cada composición.**Tabla.7.1.1:** Asignación bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

X	$\nu(\text{Te-O-Te})$ [2]	$\nu_{\text{as}}(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_4$ [2]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3/\text{TeO}_{3+1}$ [3]	$\nu_{\text{sym}}(\text{MoO}_4)$ [4]	$\nu_s(\text{V=O})$ en $\text{VO}_4$ o $\text{VO}_5$ [5]
0	463	642	752	950	911
0.1	472	647	780	934	945
0.2	476	644	771	942	937
0.3	472	651	774	939	929
0.4	467	649	776	934	926
0.5	463	646	779	927	925
0.6	457	651	781	923	934
0.7	454	650	785	921	942
0.8	447	657	789	917	950
0.9	438	669	792	913	940

Como se puede observar en la Tabla.1 se han podido identificar 5 bandas Raman fundamentales de la estructura vítrea, posicionadas aproximadamente en: 476-438  $\text{cm}^{-1}$ , 642-669  $\text{cm}^{-1}$ , 752-792  $\text{cm}^{-1}$ , 950-913  $\text{cm}^{-1}$  y 911-940  $\text{cm}^{-1}$ . La identificación de cada una de las bandas se encuentra detallada en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

La banda que se ubica entre 476-438  $\text{cm}^{-1}$  se ha observado previamente en varios vidrios de teluro y generalmente se le asigna a las vibraciones de flexión del enlace Te-O-Te [2]. El

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$   
 ensanchamiento de la banda se puede relacionar con la perturbación en las energías de los enlaces vibracionales provenientes de los óxidos formadores, y como resultado de la distribución de los ángulos de enlace y las distancias promedio de los primeros vecinos en la matriz vítrea. Por otro lado, dado que no se observan bandas claras en la región de  $960 - 1000 \text{ cm}^{-1}$ , se considera que los poliedros  $\text{MoO}_6$  con doble enlace  $\text{Mo}=\text{O}$  no están presentes en el sistema en estudio  $x\text{MgO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$ . Podemos decir que la banda que observamos alrededor de  $950\text{-}913\text{cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico de unidades  $\text{MoO}_4$  [4].

*Fig.7.1.7: Espectros FT-IR para cada composición.*

X	$\nu(\text{Te-O-Mo})$ [6]	$\nu(\text{Te-O}^{\cdot})$ [9]	$\nu_s(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4$ [6]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4 + \nu(\text{Mo-O})$ en $\text{MoO}_4$ [6]	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ [8]	$\nu_s(\text{Te-O})_{\text{nb}}$ en $\text{TeO}_4$ [6]	$\nu_s(\text{V-O}_2)_{\text{nb}}$ en $\text{VO}_4$ [6]
<b>0</b>	455	592	637	704	833	889	962
<b>0.1</b>	490	593	646	720	830	885	966
<b>0.2</b>	481	593	645	740	850	885	968
<b>0.3</b>	469	597	657	777	779	883	961
<b>0.4</b>	472	595	648	737	802	883	951
<b>0.5</b>	461	595	647	760	-	881	947
<b>0.6</b>	462	595	648	761	-	880	941
<b>0.7</b>	462	593	646	761	-	879	937

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$ 

<b>0.8</b>	451	594	654	769	-	879	934
<b>0.9</b>	433	576	611	772	-	-	931

**Tabla. 7.1.2:** Asignación de bandas de FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig. 7.1.7 se muestran los espectros de FT-IR de cada una de las composiciones donde se han localizado 7 bandas fundamentales. Dichas bandas se encuentran descritas en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

M.A. Frechero et al. han trabajado con la misma matriz vítrea [6] sugiriendo que la estructura depende considerablemente de la presencia de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{TeO}_2$ . Por otro lado, la banda encontrada entre  $850\text{-}779\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a la frecuencia de vibración del enlace Mo-O [8]. En comparación con lo expuesto en [6], en este caso fuimos capaces de localizar esta banda aunque sólo para las composiciones  $x=0$  a  $x=0.4$  lo cual suponemos que se debe a que en el resto de las composiciones la banda se encuentra enmascarada por las fuertes absorciones que presentan los grupos  $\text{TeO}_x$  y  $\text{VO}_4$  [6]. Es importante resaltar que, evidentemente, los cationes divalentes afectan a la matriz vítrea de una manera diferente a la que lo hacen los cationes monovalentes.

Luego, notamos la presencia de una banda alrededor de  $960\text{cm}^{-1}$ , la cual migra hacia menores frecuencias a medida que aumenta el contenido de MgO. De acuerdo con Dimitriev et al. [7] dicha banda corresponde a las vibraciones simétricas de dos enlaces V-O no puente de un poliedro distorsionado de unidades  $\text{VO}_4$ . Por otro lado, Frechero et al. [6] notaron un hombro centrado en  $820\text{cm}^{-1}$  el cual asignaron al estiramiento anti simétrico del puente V-O-V formado por dos grupos  $\text{VO}_4$  conectados por las esquinas (dicha banda no la observamos en nuestro

sistema), sugiriendo que el vanadio se mezcla de manera homogénea con la estructura del  $\text{TeO}_2$  en la misma manera que lo hace el  $\text{MoO}_3$ .

Para realizar las medidas de conductividad eléctrica las muestras se acondicionaron como se describe en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*. Se midió para cada composición la impedancia  $Z$  y en ángulo de fase  $\phi$  en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra. En vidrios con matriz de óxido de teluro se han observado previamente dos tipos de portadores de carga: iones y electrones (polarones) de acuerdo con los diferentes óxidos

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$  incorporados como modificadores. Cuando el óxido de vanadio está presente en la matriz vítrea, generalmente muestra estados de valencia mixtos,  $\text{V}^{\text{reducido}}$  y  $\text{V}^{\text{oxidado}}$ .

Varios estudios han demostrado que la conducción por electrones se debe al salto entre los diferentes estados de oxidación [10-15]. Mientras que los electrones se mueven a través de la matriz se produce una distorsión que hace que se muevan como un todo. Ésta es considerada como una quasi-partícula y se conoce con el nombre de polaron. Luego, la conductividad electrónica se ha analizado en términos de fonones que asisten por efecto túnel al movimiento de los electrones, llamado pequeño polaron [14, 15]. A una frecuencia de fonón muy alta ( $10^{12}\text{Hz}$ ), un electrón puede moverse hacia delante y hacia atrás un número de veces hasta que el sistema se relaja, esta es una transición de salto adiabática. Luego, la conducción no adiabática por salto del pequeño polaron (nASPH, siglas en inglés) aparece cuando un electrón salta entre dos estados térmicamente en equilibrio (es necesario considerar un término extra por la probabilidad del salto).

La conductividad DC para nASPH se puede expresar como:

$$\sigma = c \cdot (1 - c) \cdot N \cdot \frac{e^2 a^2 v_0}{6kT} \cdot e^{-2\gamma a} \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{Ec.1})$$

Donde  $c$  y  $(1-c)$  son los sitios ocupados y libres respectivamente ( $\text{V}^{\text{Reducido}}$  y  $\text{V}^{\text{Oxidado}}$ ) de la concentración total  $N$ ;  $a$  es la distancia promedio entre dos  $\text{V}$  adyacentes con diferente estado de valencia;  $v_0$  es la frecuencia del fonón;  $\gamma$  es el factor de túnel;  $E_a$  es la energía de activación;  $k_B$  y  $T$  tienen su significado usual.

La dependencia de la conductividad con la temperatura se puede expresar con una simple ecuación como:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{k_B T}} \quad (\text{Ec.2})$$

En la *Fig.7.1.8* se muestra la variación del  $\text{Log}(\sigma \cdot T)$  vs.  $T^{-1}$  para cada composición y el correspondiente ajuste de acuerdo con la ecuación 2. Por otro lado, los valores de  $E_a$  en función del contenido de  $\text{MgO}$  se muestran en la *Fig.7.1.9*; la barrera de potencial puede ser superada térmicamente debido a las vibraciones de los fonones en la dirección del par  $\text{V}^{\text{red}}\text{-V}^{\text{ox}}$  [16-17]. La variación isotérmica de la conductividad eléctrica como función del contenido de  $\text{MgO}$  a 500 K se muestra en la *Fig.7.1.9*.

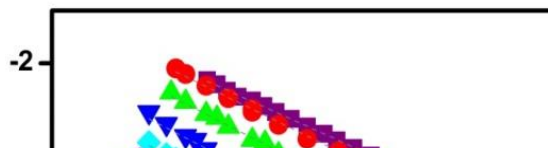
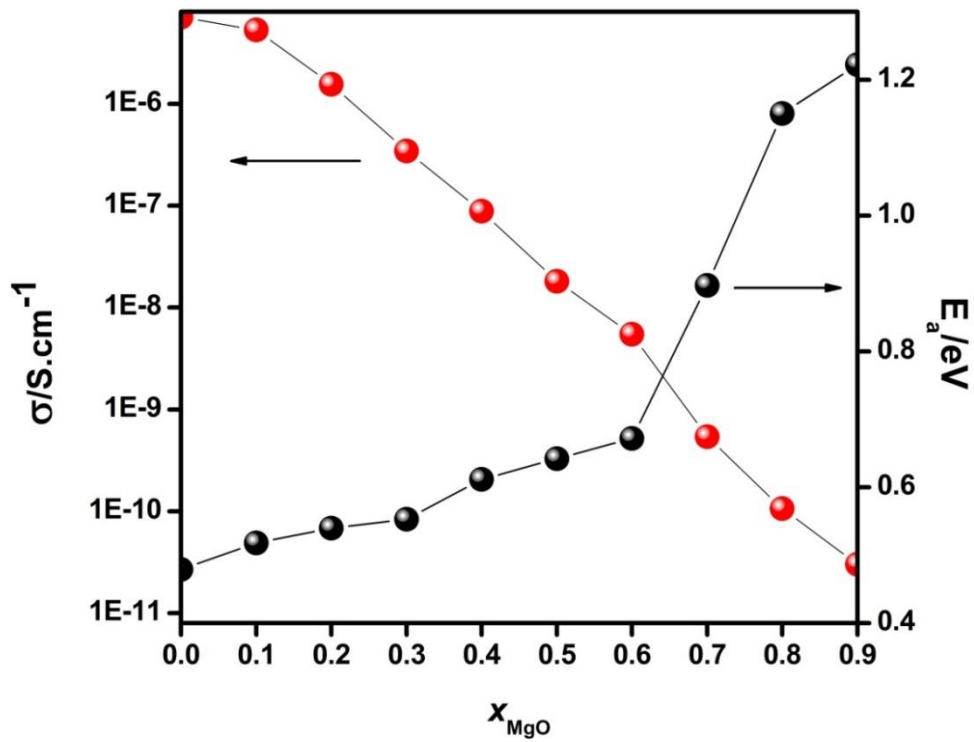


Fig.7.1.8: Representación de Arrhenius para todas las composiciones.





**Fig. 7.1.9:** *Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X.*

Medidas previas de la conductividad eléctrica sobre muestras del sistema ternario  $0.4\text{TeO}_2 - 0.6(y\text{V}_2\text{O}_5 - (1-y)\text{MoO}_3)$  fueron reportadas [18]. En dicho trabajo se ha demostrado que la conductividad aumenta continuamente y la energía de activación disminuye con el aumento en  $y$  (mayor contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ). Estos hechos fueron relacionados con la conducción electrónica (polarónica) entre los iones de metales de transición con diferentes estados de oxidación (modelo del pequeño polaron). Se sugirió que sólo los átomos de vanadio participaban en el proceso de conducción ( $V^{\text{red}}-V^{\text{ox}}$ ), siendo los iones molibdeno los de mayor energía para ser térmicamente activados. A partir de un estudio de FTIR, Frechero et al. mostraron que mientras el molibdeno esta homogéneamente mezclado en la matriz vítrea de telurio, el vanadio es claramente distinguible a partir de sus propias bandas en el espectro FT-IR [6]. A medida que la concentración de  $\text{V}_2\text{O}_5$  aumenta, la distancia promedio entre dos átomos de vanadio disminuye y luego la conductividad eléctrica aumenta. Otro punto para tener en cuenta es la relación  $V^{\text{red}}/V^{\text{ox}}$ . Esta relación está condicionada por la composición debido a que depende fuertemente de su entorno redox [19-21].

La *Fig.7.1.9* muestra una drástica reducción de los valores de conductividad a medida que aumenta el contenido de  $\text{MgO}$ ; se observa un comportamiento casi lineal hasta  $x=0.6$  y luego, una disminución más pronunciada. Este comportamiento es totalmente diferente al observado en vidrios modificados con óxidos de metales alcalinos o con óxido de plata. En estos sistemas, cuando la concentración del óxido alcalino aumenta lo suficiente, se promueve la conductividad iónica y la conductividad polarónica disminuye continuamente hasta ser completamente despreciable [22-23]. En este trabajo, cuando la concentración de  $\text{MgO}$  aumenta, el contenido de  $\text{V}_2\text{O}_5$  disminuye y como consecuencia la distancia promedio entre  $V^{\text{red}}-V^{\text{ox}}$  se vuelve mayor, además del posible cambio en la relación  $V^{\text{red}}/V^{\text{ox}}$ . Estos cambios provocan una disminución en el mecanismo de conductividad electrónica (polarónica) y un aumento en la energía de activación. Luego, los valores de energía de activación (*Fig.7.1.9*) para grandes contenido de  $\text{MgO}$  son más del doble que los valores para bajos contenidos de  $\text{MgO}$  y la conductividad disminuye en al menos 6 órdenes de magnitud a lo largo de todo el rango de composiciones. Además, para valores de  $x \geq 0.6$ , los valores de energía de activación cambian con una pendiente más pronunciada indicando que el camino de conducción generado

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$  por el sendero  $V^{\text{red}}-V^{\text{ox}}$  se ve fuertemente interrumpido. Consecuentemente, la pendiente de la isoterma de conductividad (Fig.7.1.9) muestra un comportamiento aún más negativo. Luego, este material vítreo tiende a comportarse de manera aislante a medida que  $x \rightarrow 1$ .

Para apoyar aún más la idea del modelo del salto por polarones en el presente sistema, analizamos nuestros resultados considerando el mecanismo de salto de rango variable (variable range hopping mechanism) [24] dado por:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right]} \tag{Ec.3}$$

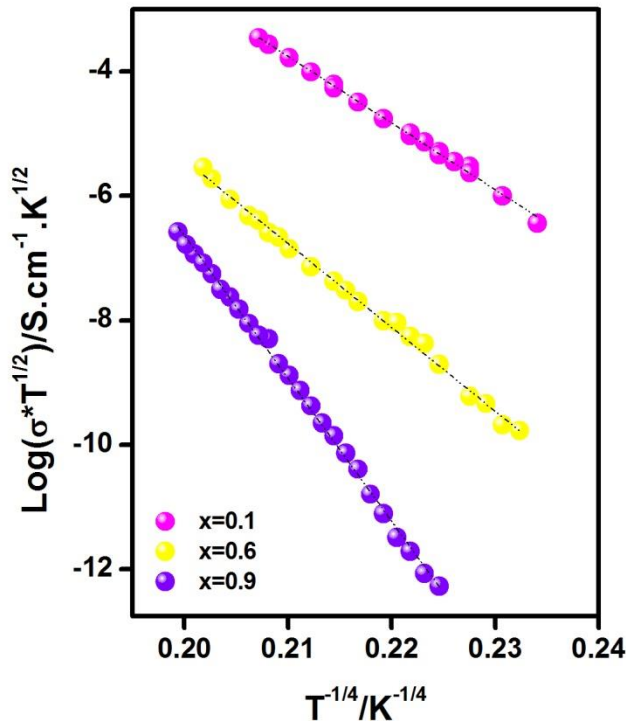
Donde  $\sigma_0$  y  $T_0$  son constantes y  $T_0$  está dada por:

$$T_0 = 16\gamma^3 / K_B \cdot N(E_F) \tag{Ec.4}$$

Donde  $N(E_F)$  es la densidad de estados en el nivel de Fermi.

En la Fig.7.1.10 mostramos los valores de conductividad dc como función de  $T^{-1/4}$ . De esta figura (teniendo en cuenta la linealidad de nuestros datos experimentales), confirmamos el

mecanismo propuesto en todo el rango de temperaturas y composiciones estudiado.



**Fig.7.1.10:**  $\text{Log}(\sigma \cdot T^{1/2})$  en función de  $T^{-1/4}$ . Inset: contenido de MgO ( $x$ ) del sistema:

$x\text{MgO}(1-x)(0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3)_2\text{TeO}_2$ .  $R^2$ : ( $x=0.1$ ):0.9973;  $R^2$  ( $x=0.6$ ):0.9960;  $R^2$  ( $x=0.9$ ):0.9978.

### 7.1.1 Conclusiones parciales

El estudio de del sistema vítreo  $x\text{MgO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$  ( $x=0-0.9$ ) preparado mediante el método de quenching mostró que la densidad de sistema aumenta con el incremento en el contenido de MgO mientras que el OPD y el  $V_M$  decrecen. Por otro lado, mediante calorimetría diferencial de barrido se pudo observar que la temperatura de transición vítrea aumenta con el contenido de MgO. De los espectro de Raman e IR fue posible identificar las bandas típicas de los poliedros correspondientes al telurio, vanadio y molibdeno.

Se observa también, que la conductividad eléctrica disminuye en 6 órdenes de magnitud a

lo largo de todo el sistema posiblemente debido al aumento en la separación de los centros  $V^{\text{red}}-V^{\text{ox}}$  y al posible cambio en la relación  $V^{\text{red}}-V^{\text{ox}}$ .

Luego, a partir de los resultados mostrados en este capítulo, es evidente que no podemos considerar al catión Mg como un potencial portador de carga en este tipo de sistemas vítreos de Teluro.

### Referencias

- [1] N. H. Ray, Journal of Non-Crystalline Solids 15, 3 (1974) 423–434.
- [2] G. Upender, Vasant G. Sathe, V. Chandra Mouli, Physica B 405(2010)1269–1273.
- [3] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 2775–2781.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

- [4] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 263–268.
- [5] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3069–3073.
- [6] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2919–2925.
- [7] Dimitriev, Y., Dimitriov, V. and Arnaudov, M., J. Mater. Sci., 18 (1983) 1353.
- [8] Y. Dimitriev, St. Yordanov, L. Lakov, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 410-415.
- [9] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Cule, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.
- [10] G. Vijaya Prakash, D. Narayana Rao, A.K. Bhatnagar, Solid State Communication, 119 (2001) 39–44.
- [11] N.B. Mohamed, A.K. Yahya, M.S.M. Deni, S.N. Mohamed, M.K. Halimah, H.A.A. Sidek, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 1626–1630.
- [12] J. Ozdanova, H. Ticha, L. Tichy, Journal of Non-Crystalline Solids 355 (2009) 2318–2322.
- [13] G. Austin and N.F. Mott, Advances in Physics 18:71(1969) 41-102.
- [14] H. Hirashima, T. Yoshida. J. Journal of Non-Crystalline Solids 95 and 96 (1987) 817-824.
- [15] S. Szu, Shing-Gwo Lu, Physica B 391 (2007) 231–237.
- [16] L. Murawski, C.H. Chung, J.D. Mackenzie. Journal of Non-Crystalline Solids 32 (1979) 91-96.
- [17] N. F. Mott, Journal of Non-Crystalline Solids 1 (1968) 1-17.
- [18] N. Lebrun, M. Lévy, J.L. Souquet, Solid State Ionics 40-41, 1990, 718-722.
- [19] B.B. Das, D. Mohanty, Indian Journal of Chemistry, 45, 2006, 2400-2405.
- [20] S. Sen, A. Ghosh, Journal of Applied Physics 86, 4 (1999) 2078-2082.
- [21] S. Sen, A. Ghosh, Journal of Applied Physics 87, 7 (2000) 3355-3359.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{MgO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

[22] E.Cardillo, R. Montani, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 50-51 (2010) 2760-2763.

[23] R.Montani, M.A.Frechero, *Solid State Ionics*, 177, 33-34 (2006) 2911-2915.

[24] N. F. Mott, E.A. Davis, *Electronic Process in Non-Crystalline Material*, 2nd. Ed. Clarendon Oxford (1979) ISBN 0198512597.

- A partir de los resultados de este capítulo hemos escrito dos papers, uno de los cuales ya ha sido publicado y el segundo ha sido enviado para su publicación.

*S. TERNY, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero. Comportamiento eléctrico de vidrios funcionales con base en TeO<sub>2</sub>. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175. eISSN 2173-0431. doi: 10.3989/cyv.22014.*

*S. TERNY, M.A. De la Rubia, R.E. Alonso, J. De Frutos and M.A. Frechero. Structure and the electrical behavior relationship of a Magnesium-Tellurite glass using Raman and Impedance Spectroscopy. Journal of Non-Crystalline Solids 411 (2015) 13–18*

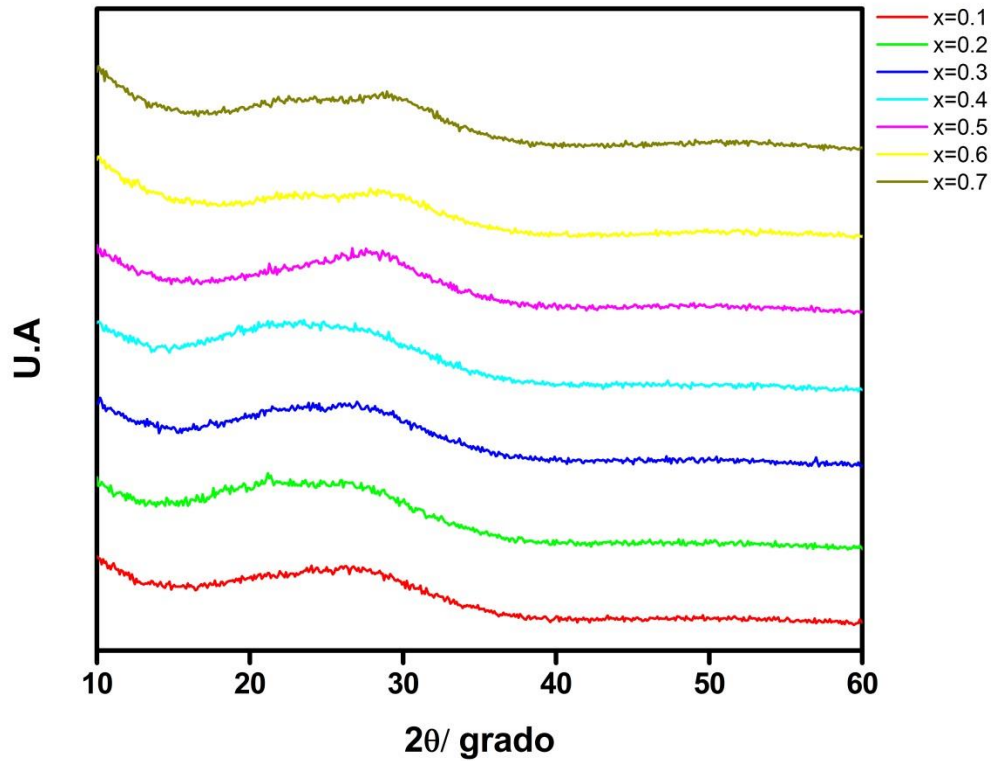
## 7.2 Sistema: $x\text{CaO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

En este capítulo se presentan los resultados del estudio de las propiedades estructurales y la respuesta eléctrica del sistema  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$ .

La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalla en el apartado *Síntesis*, aunque es importante destacar que las muestras  $x=0.6$  y  $x=0.7$  fueron sintetizadas a  $1000^\circ\text{C}$  ya que a menores temperaturas las mismas cristalizaban. Por otro lado, las muestras  $x=0.8$  y  $x=0.9$  no pudieron obtenerse en estado vítreo ya que a pesar los cambios realizados tanto en la temperatura final como en la velocidad de quenching las mismas se cristalizaron.

El estado vítreo de cada muestra fue confirmado mediante el análisis de difracción de rayos X (DRX) y el análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). El análisis de DRX de las muestras se realizó como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la *Fig.7.2.1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a las composiciones con  $x \leq 0.7$ , en las que no se observan picos agudos e intensos típicos de las estructuras cristalinas. Por otro lado, se observa que de la línea de base emergen en más de una región al menos dos zonas en la que los espectros alcanzan un máximo local, insinuando la presencia de diferentes entornos locales o algún tipo de nucleación en estado incipiente.



**Fig. 7.2.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada una de las composiciones.

Las curvas de DSC se realizaron como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*.

Asimismo, en la *Fig.7.2.2* se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra mientras que en la *Fig.7.2.3* se ven los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del termograma, siendo este un comportamiento característico del estado vítreo.

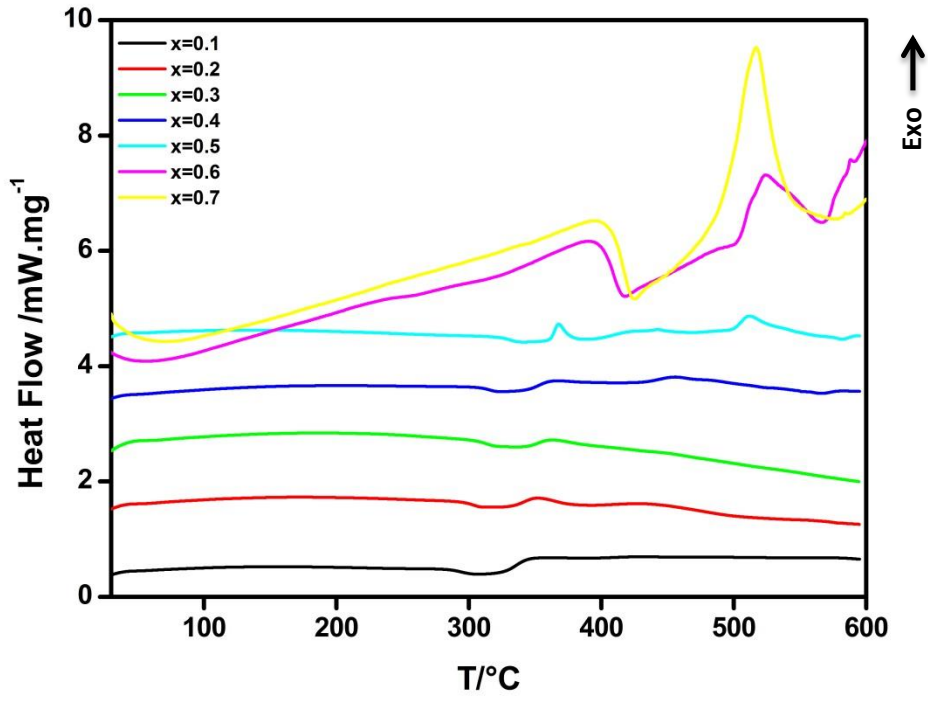


Fig. 7.2.2: Termogramas correspondientes a cada composición.

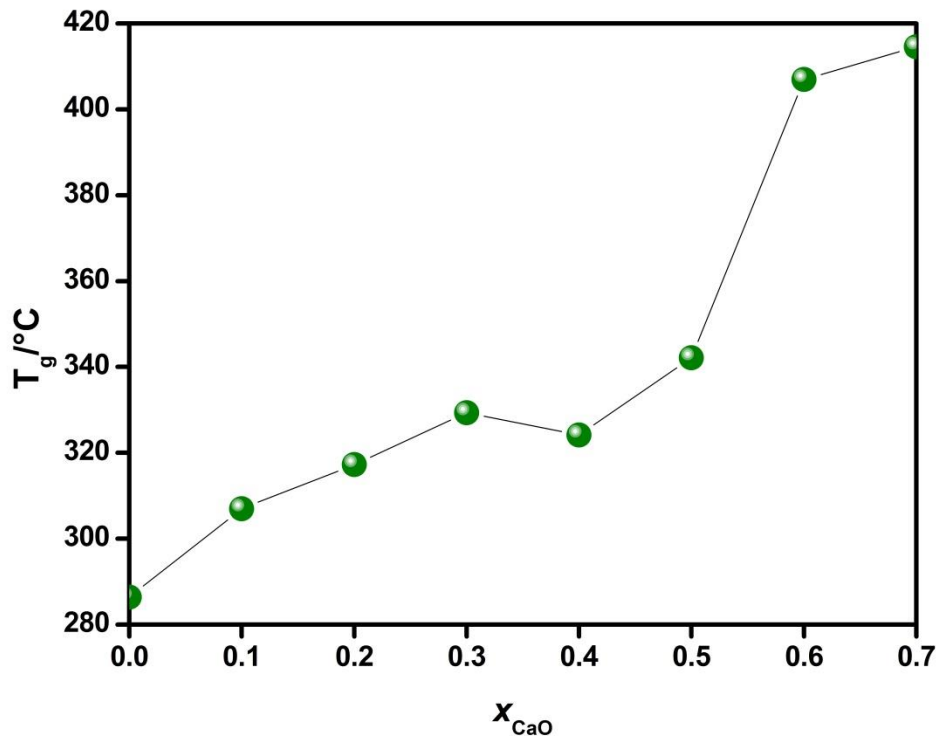


Fig.7.2.3: Valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $x$ .



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se

detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

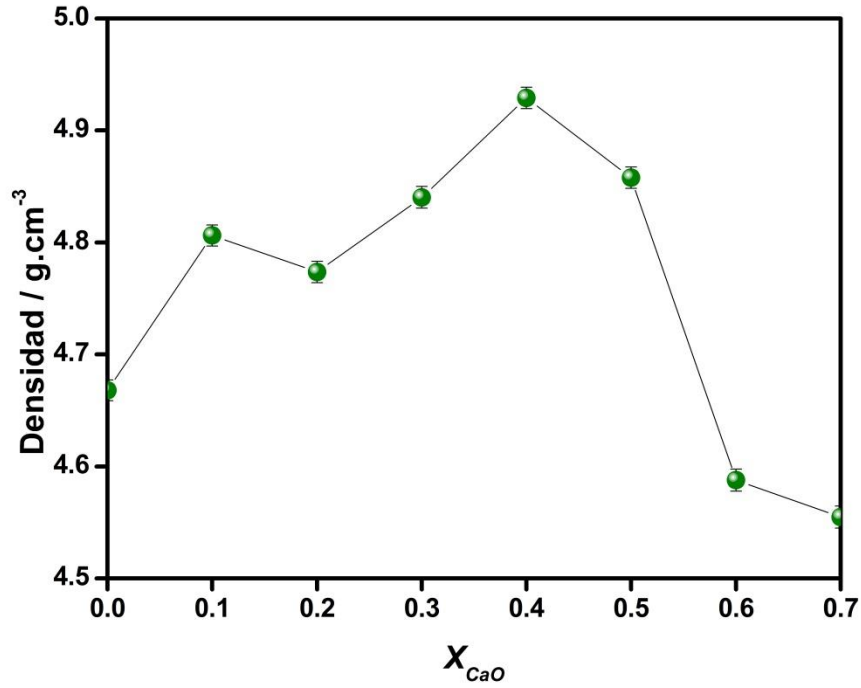


Fig.7.2.4: Valores de densidad en función de X.

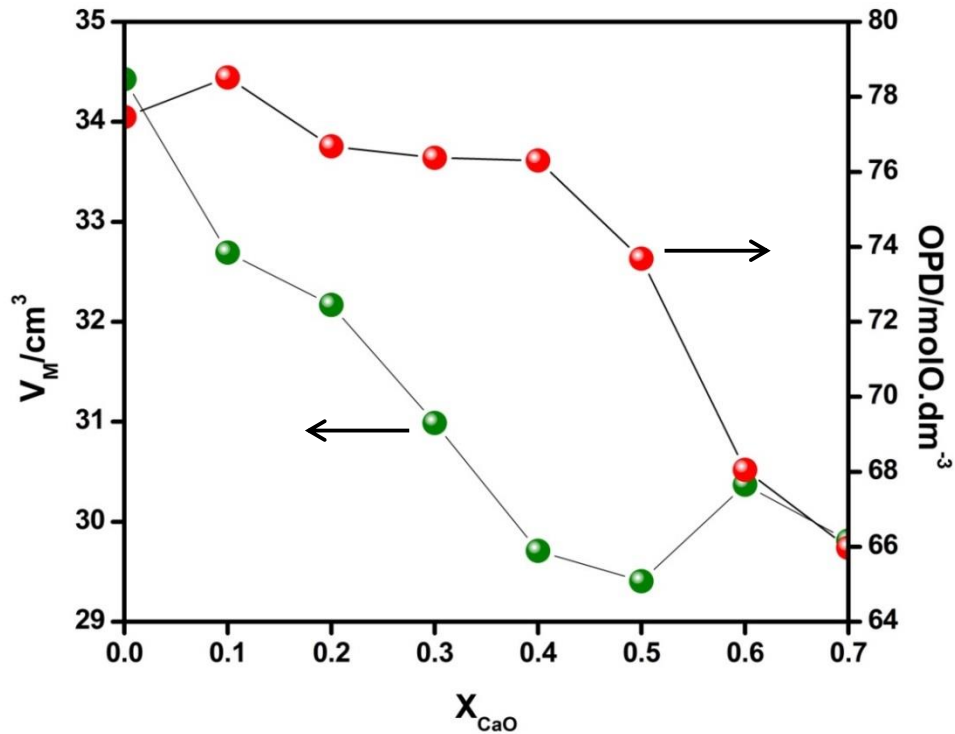


Fig. 7.2.5: Volumen Molar y OPD en función de X.

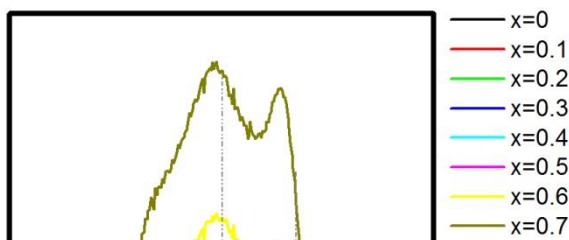
7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

En la Fig. 7.2.4 se representan los valores de densidad en función de la composición. En esta figura se observa que los valores de densidad aumentan un 5.3% con el incremento en el contenido de CaO hasta  $x=0.4$ . A partir de esta composición, la densidad disminuye con X, bajando un 7.4% con respecto al valor máximo.

En la Fig. 7.2.5 se muestran los valores de  $V_M$  y OPD en función del incremento del contenido de CaO. A partir de la figura surge que tanto los valores de  $V_M$  como los de OPD disminuyen con el aumento de CaO.

Con el fin de profundizar el estudio estructural del sistema para comprender las anomalías observadas, se obtuvieron los espectros de espectroscopia Raman e Infrarroja para cada composición del sistema. Los espectros obtenidos se muestran en las Fig.7.2.6 y Fig.7.2.7 respectivamente. Del análisis de los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se resume en la Tabla.7.2.1 y Tabla.7.2.2.

Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se indica en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se detalla en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. En ambos casos, la posición de las bandas se obtuvo como se muestra en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.



**Fig.6:** Espectros Raman para cada composición.

X	$\nu(\text{Te-O-Te})$ [1]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [1]	$\nu_s(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [2]	$\nu_{\text{sym}}(\text{MoO}_4)$ [14]	$\nu(\text{V=O})$ en $\text{VO}_4$ o $\text{VO}_5$ [4]
0	463	642	752	950	911
0.1	455	638	803	-	946
0.2	448	639	798	-	938
0.3	445	641	794	-	932
0.4	446	649	792	-	925
0.5	448	642	781	-	919
0.6	443	655	798	-	917
0.7	443	657	785	-	912

**Tabla 7.2.1:** Asignación de bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

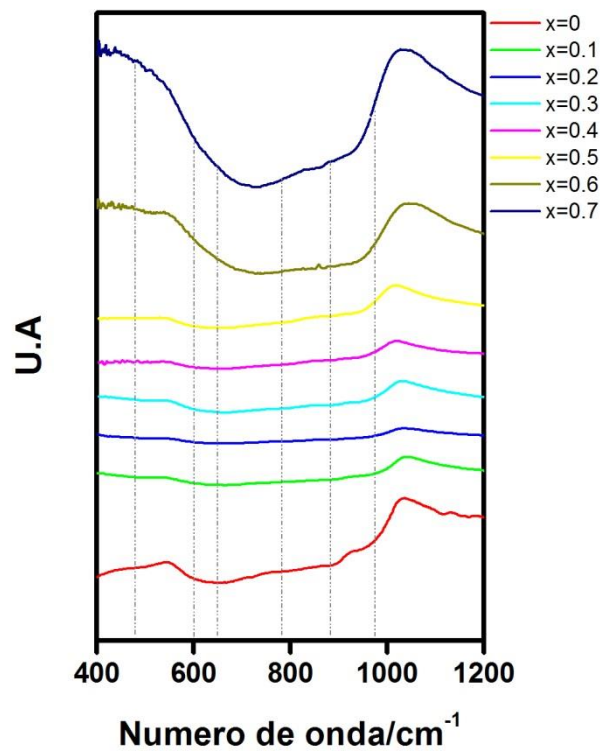
En la Fig. 7.2.6 podemos observar la presencia de 4 bandas fundamentales ubicadas en 445  $\text{cm}^{-1}$ , 650  $\text{cm}^{-1}$ , 790  $\text{cm}^{-1}$  y 930  $\text{cm}^{-1}$ . La identificación de las bandas se detalla en el apartado

*Introducción: Vidrios de Teluro.*

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Cabe destacar que la banda que se observa con mayor intensidad en el espectro y la cual se vuelve más intensa aún cuando aumenta el contenido de óxido modificador que se observa alrededor de  $790\text{cm}^{-1}$  corresponde a la frecuencia de vibración de unidades  $[\text{TeO}_{3+1}]^{4-}$  y  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  [2]. Esto es bastante predecible desde los patrones de difracción de rayos X y desde la imposibilidad de sintetizar las composiciones de alta concentración en este sistema. El mismo se vuelve cada vez más iónico y las interacciones electrostáticas, no nos permiten vencer la cristalización en el proceso de quenching.

Asimismo, alrededor de  $895\text{-}950\text{cm}^{-1}$  deberíamos poder ver una banda correspondiente a la vibración simétrica de unidades de  $\text{MoO}_4$  [3]. Dicha banda solo se puede observar para  $x=0$ , por lo que suponemos no se ve para el resto de las composiciones debido a que se encuentra enmascarada por las bandas correspondientes a las unidades de  $\text{TeO}_x$  y  $\text{VO}_4$ .



**Fig.7.2.7:** Espectros FT-IR para cada composición.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

X	$\nu(\text{Te-O-Mo})$ [5]	$\nu(\text{Te-O}^{\cdot})_{\text{nb}}$ [7]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [6]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4 + \nu(\text{Mo-O})$ en $\text{MoO}_4$ [5]	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ [6]	$\nu(\text{Te-O})_{\text{nb}}$ en $\text{TeO}_4$ [5]	$\nu_s(\text{V-O}_2)_{\text{nb}}$ en $\text{VO}_4$ [5]
0	455	592	637	704	833	889	962
0.1	483	594	650	774	-	888	967
0.2	480	593	649	764	-	882	956
0.3	486	593	648	770	-	882	950
0.4	479	588	643	746	-	880	943
0.5	466	591	646	765	-	879	938
0.6	504	598	653	757	-	892	958
0.7	507	600	695	812	-	876	940

**Tabla 7.2.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.7.2.7 se muestran los espectros de IR de cada una de las composiciones. Se han podido detectar 7 bandas fundamentales, las cuales se encuentran identificadas detalladamente el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

En el presente estudio, se trabajó con la misma matriz vítrea ( $0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$ ) que la reportada en [5]. Cabe destacar que la banda observada alrededor de  $650\text{cm}^{-1}$  indica que la estructura está construida básicamente por grupos  $\text{TeO}_3$  ligeramente distorsionados con una menor proporción de grupos  $\text{TeO}_4$ . Por otro lado, la banda correspondiente a la vibración del enlace Mo-O-Mo solo está presente en la composición  $x=0$ . Es importante resaltar que evidentemente los cationes divalentes afectan a la matriz vítrea de una manera diferente a la que lo hacen los cationes monovalentes.

Para el estudio de la respuesta eléctrica, las muestras se prepararon como se indica en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*. Cabe destacar, que las composiciones  $x=0.6$  y  $x=0.7$  fueron medidas por excepción con una amplitud de 3V, para lograr una mejor relación señal/ruido.

Se midió para cada composición la impedancia Z y el ángulo  $\phi$  de desfase en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra, utilizando los diagramas de Nyquist.

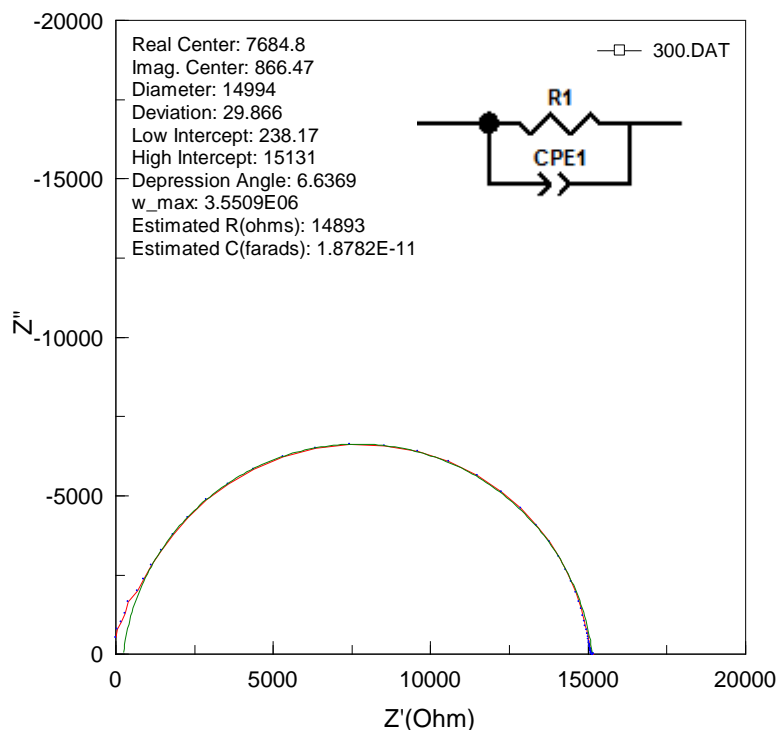
7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

A partir del valor de la resistencia para cada temperatura y utilizando un circuito equivalente como el de la Fig.7.2.8, determinamos los valores de conductividad. La respuesta del sistema se corresponde bien con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/k.T} \tag{ec.1}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción, A es el factor pre-exponencial. k y T tienen su significado usual.

En la Fig.7.2.8 se muestra un ejemplo de un diagrama de Nyquist donde se puede ver el ajuste realizado sobre los datos experimentales.



**Fig.7.2.8:** Diagrama de Nyquist.

En la Fig. 7.2.9 se representan los valores de  $\log [\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste lineal de dichos valores se obtuvo para cada composición una única pendiente que se corresponde

con la energía de activación del proceso de conducción.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

En la Fig.7.2.10 se muestran los valores de energía de activación obtenidos a partir de la Fig.7.2.9 y una isoterma de conductividad a 500K en función de la composición. En esta isoterma podemos observar un mínimo bien pronunciado alrededor de  $x=0.6$  con un aumento de alrededor de un orden de magnitud cuando el contenido de CaO aumenta ( $x=0.7$ ). Por otro lado, los valores de energía de activación aumentan levemente hasta  $x=0.5$  y luego muestran un máximo en la curva para la misma composición ( $x=0.6$ ) en la que la isoterma de conducción presenta el mínimo. Luego, los valores de energía de activación se mantienen casi constantes  $x>0.6$ .

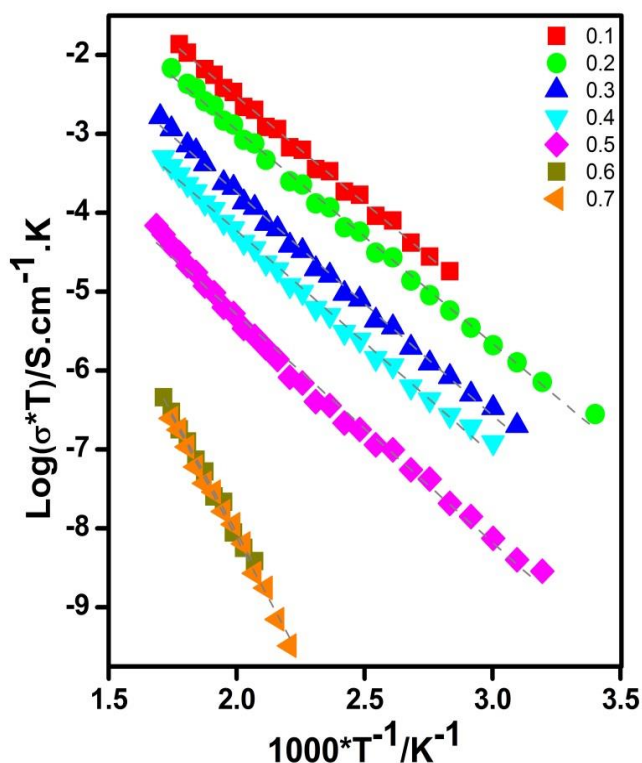
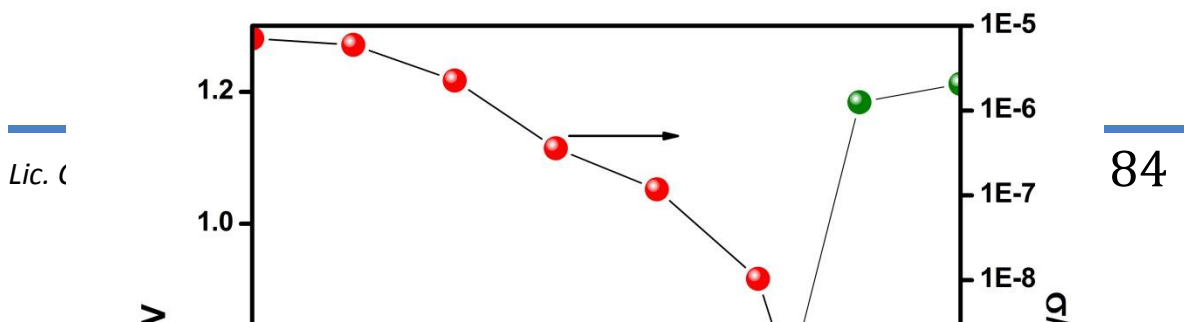


Fig.7.2.9: Representación de Arrhenius para todas las composiciones.



**Fig.7.2.10:** *Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X.*

### 7.2.1 Discusión

A partir de la *Fig. 7.2.3* se puede observar que los valores de  $T_g$  aumentan un 44.73% a medida que aumenta la cantidad de óxido modificador, siendo éste, un comportamiento análogo al observado en los sistemas con la misma matriz modificada con  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  estudiado en esta tesis [8, 9].

Por otro lado, en la *Fig. 7.2.4* se muestran los valores de densidad. Dado que el CaO sigue siendo más liviano que la mezcla a la que reemplaza ( $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{MoO}_3$ ), el aumento en los valores de densidad ( $x=0 - x=0.5$ ) están directamente relacionados con un “arreglo” anómalo de la estructura [8].

El aumento en los valores de  $T_g$  puede interpretarse por el intenso efecto que genera la presencia de un catión pequeño y divalente, el cual produce una gran restricción en el movimiento de las estructuras que originan la matriz vítrea, una especie de fuerte “anclaje” [10]. De la



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$  disminución observada en los valores de OPD y  $V_M$ , el menor número de moles oxígenos por unidad volumen dan lugar a un menor empaquetamiento de la matriz vítrea. Luego, una disminución en los valores de  $V_M$  sugiere una disminución en el volumen libre de la matriz [11].

Un cambio abrupto en el comportamiento de los valores de  $E_a$  para las composiciones con  $x > 0.5$  se puede observar en la Fig.7.2.10. Además, en la isoterma de conductividad se puede ver que la sustitución progresiva de  $(\text{MoO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5)$  por CaO da lugar a una disminución en la conductividad hasta  $x=0.6$ , luego para  $x=0.7$  se observa un leve aumento. Este comportamiento es similar al encontrado por R.A.Montani y M.A. Frechero en [12, 13]. Ellos sugieren la idea de dos caminos de migración independiente: el primer tipo que consiste en la transferencia de un electrón en el par  $\text{V}^{+4}/\text{V}^{+5}$  y el segundo, constituido por oxígenos no puente ubicados de manera regular a lo largo de las cadenas de formadores de red que permiten el desplazamiento del ion. Luego, cuando se agrega un modificador (en nuestro caso  $\text{Ca}^{2+}$ ), los senderos electrónicos se ven progresivamente bloqueados causando una disminución de la conductividad electrónica; esto sucede en nuestro sistema para valores de  $x \geq 0.6$ . Simultáneamente, a medida que aumenta la concentración del óxido modificador, los centros activos para la conducción iónica -principalmente formados por oxígenos no puente- se acercan y el transporte iónico (catiónico) comienza a aumentar progresivamente para concentraciones:  $x \geq 0.6$ . Consecuentemente, la forma de la isoterma de conducción se puede ver como la intersección de dos curvas correspondientes a la conductividad electrónica e iónica respectivamente, y el mínimo relativo se corresponde con el probable cambio en el mecanismo para el proceso de transporte eléctrico. Desafortunadamente debido a la cristalización de las muestras con  $x > 0.7$  no hemos podido evaluar este comportamiento en su totalidad.

### 7.2.2 Conclusiones parciales

Se mostró que los vidrios de formula  $x \text{CaO} (1 - x) \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2 \text{TeO}_2$  tienen un comportamiento eléctrico que depende de la naturaleza del óxido modificador cuando éste está presente en mayor proporción. Cuando los óxidos de metales de transición están en mayor proporción, el sistema presenta conductividad polarónica que varía linealmente con su

concentración relativa. Por otro lado, cuando la concentración de CaO es mayoritaria, el sistema sugiere, hasta donde nos fue posible estudiar, que podría responder como un conductor iónico.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Por otro lado, se mostró que la densidad de sistema aumenta con el incremento en el contenido de CaO (hasta  $x=0.5$ ) mientras que los valores de OPD y el  $V_M$  decrecen. Además, mediante calorimetría diferencial de barrido se pudo observar que la temperatura de transición vítrea aumenta con el contenido de CaO. De los espectro de raman e IR fue posible identificar las bandas típicas de los poliedros correspondientes al telurio, vanadio y molibdeno, sugiriendo modificaciones estructurales similares a las observadas para el sistema modificado con MgO.

Luego, podemos decir que éste es un sistema que, si bien problememnte puede presentar conductividad iónica cuando estamos en el extremo de composición, es un tanto inestable en cuanto su proceso síntesis lo cual repercute fuertemente en el comportamiento de todas sus propiedades como hemos podido ver a lo largo del capítulo.

### Referencias

- [1] G. Upender, Vasant G. Sathe, V. Chandra Mouli, *Physica B* 405(2010)1269–1273.
- [2] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2775–2781.
- [3] L. Aleksandrova, T. Komatsua, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 263–268.
- [4] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3069–3073.
- [5] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007) 2919–2925.
- [6] Y. Dimitriev, St. Yordanov, L. Lakov, *Journal of Non-Crystalline Solids* 293-295 (2001) 410-415. [7] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa , E. Cule, *Journal of Molecular Structure* 1036 (2013) 203–208.
- [8] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{CaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

[9] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387 (2014) 107–111.

[10] D.L. Sidebottom, *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) S1585-S1594.

[11] B.V.R. Chowdari, P. Pramoda Kumari, *Solid State Ionics* 113-115 (1998) 665-675.

[12] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 158 (2003) 327–332.

[13] R.A. Montani, M.A. Frechero, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2911–2915.

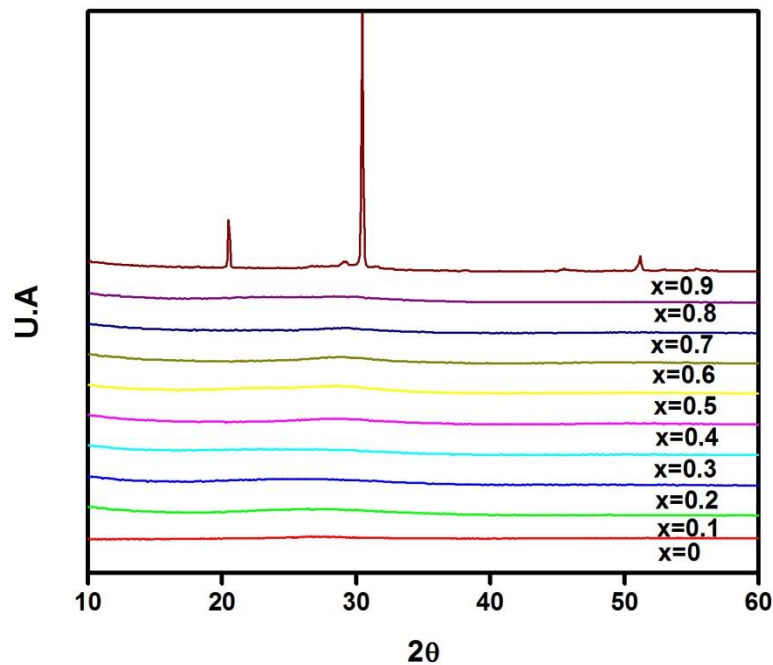
[14] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 263–268.

### 7.3 Sistema: $x\text{SrO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

El sistema en el que nos concentraremos en este capítulo es:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$ . La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalla en el apartado *Síntesis*, aunque es importante destacar que la muestra  $x=0.9$  no pudo obtenerse en estado vítreo.

Con la intención de poner en evidencia la naturaleza estructural de las muestras se realizó sobre las mismas Difracción de rayos X (DRX) y Calorimetría diferencial de Barrido (DSC). La difracción de rayos X se llevó a cabo como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

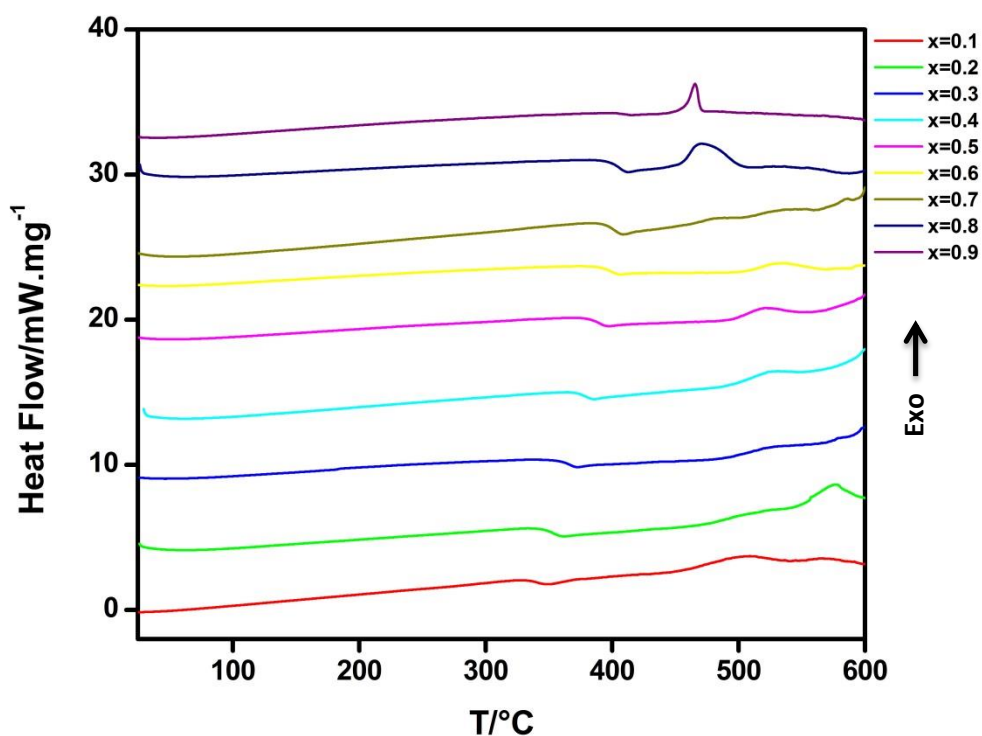
Del análisis de los patrones de DRX (*Fig.7.3.1*) surge que los materiales sintetizados no presentan los típicos picos agudos e intensos propios de una estructura cristalina, excepto por la muestra  $x=0.9$ , de modo que podemos considerar que todas las muestras son de naturaleza vítreo.



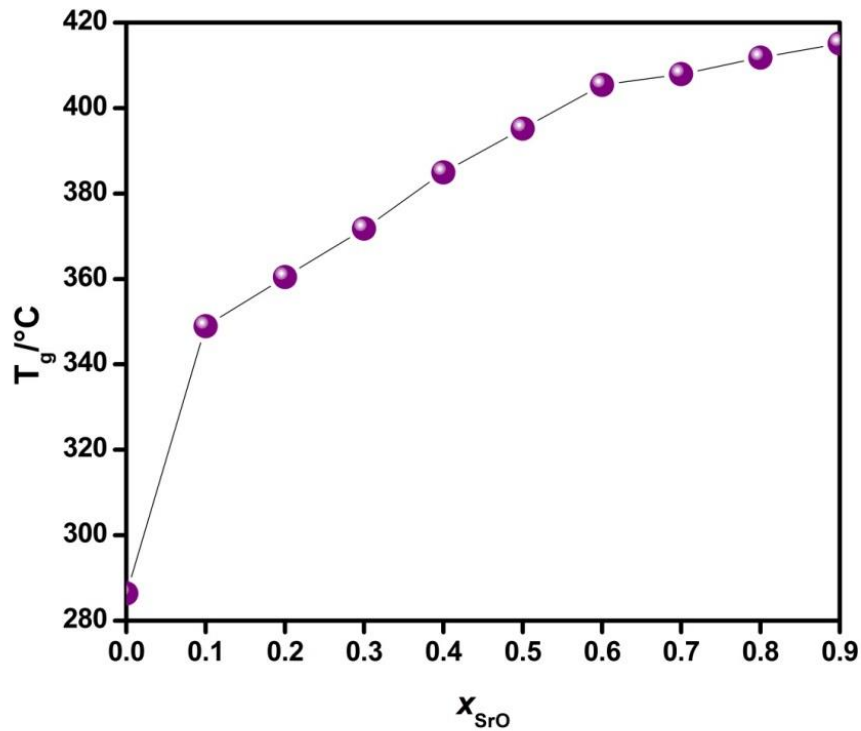
**Fig.7.3.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada una de las composiciones.

Las curvas de DSC se realizaron durante el ciclo de calentamiento como se detalla en el apartado *Técnicas experimentales: Calorimetría diferencial de barrido*.

Asimismo, en la Fig.7.3.2 se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra mientras que en la Fig.7.3.3 se ven los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del termograma, el cual es característico de la transición vítrea.



**Fig.7.3.2:** Termogramas correspondientes a cada composición.



**Fig.7.3.3:** Valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $X$ .

En la Fig. 7.3.3 se muestran los valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $X$  para el sistema en estudio. Del gráfico se observa que los valores de  $T_g$  aumentan aproximadamente en un 31% con el incremento en el contenido de SrO, con respecto a la composición sin óxido modificador.

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

En la Fig. 7.3.4 se representan los valores de densidad en función de la composición, mientras que en la Fig. 7.3.5 se muestran los valores de OPD y  $V_M$  en función del incremento del contenido de SrO.



Fig.7.3.4: Valores de densidad en función de X (contenido de SrO).

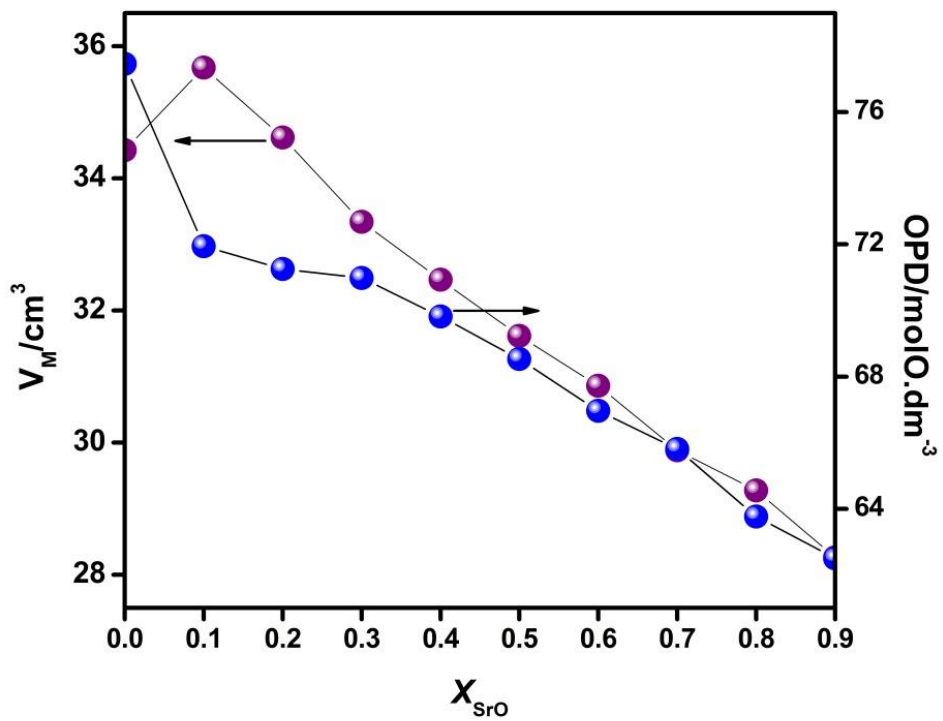


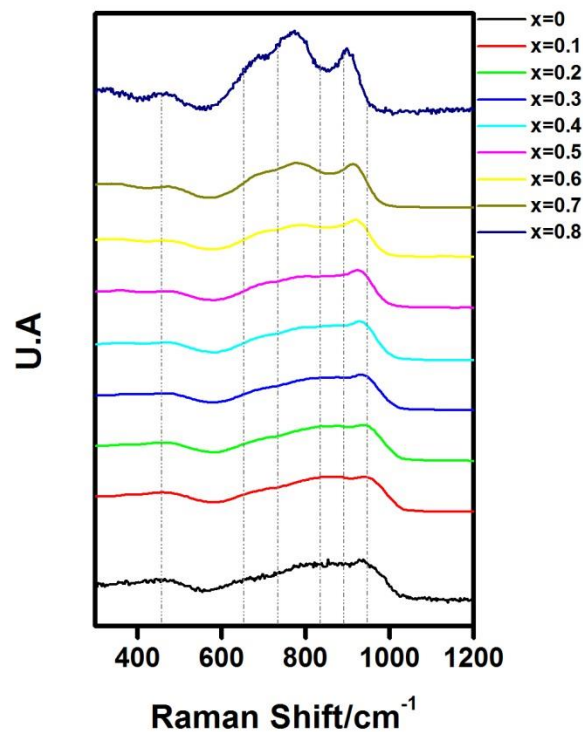
Fig.7.3.5: Volumen Molar y OPD en función de X (contenido de SrO).

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

De la *Fig.7.3.4* se observa que los valores de densidad aumentan en un 7.6% con el incremento en el contenido de SrO. Por otro lado, a partir de la *Fig.7.3.5* surge que tanto los valores de  $V_M$  como los de OPD disminuyen con el aumento en el contenido de SrO.

Por otro lado, se obtuvieron los espectro mediante espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja para cada composición del sistema tal y como se muestra en las *Fig.7.3.6* y *Fig.7.3.7*, respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se muestra en la *Tabla 7.3.1* y *Tabla 7.3.2*.

Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. En ambos casos, la posición de las bandas se obtuvo como se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.



**Fig.7.3.6:** Espectros Raman para cada composición.



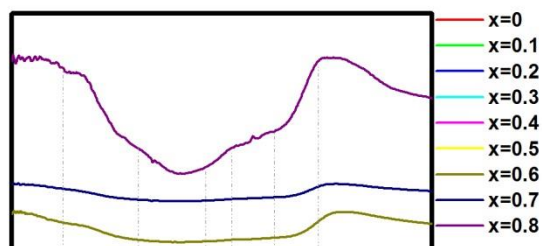
X	$\nu(\text{Te-O-Te})$ [1]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [1]	$\nu_s(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [2]	$\nu_s(\text{V-O-V})$ [10]	$\nu_{\text{as}}(\text{MoO}_4)$ [10]	$\nu_{\text{sym}}(\text{MoO}_4)$ [10]	$\nu(\text{V=O})$ en $\text{VO}_4$ o $\text{VO}_5$ [3]
0	463	642	752	-	-	950	911
0.1	455	668	-	828	877	-	944
0.2	455	668	-	827	877	-	944
0.3	453	669	-	827	877	-	944
0.4	459	669	-	812	874	-	937
0.5	461	681	743	808	870	-	930
0.6	456	700	787	-	881	-	929
0.7	458	664	785	-	-	-	917
0.8	459	667	774	-	-	-	898

**Tabla 7.3.1:** Asignación de bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.7.3.6 podemos observar la presencia de 6 bandas fundamentales, ubicadas alrededor de  $453\text{-}461\text{ cm}^{-1}$ ,  $664\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ ,  $743\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ ,  $808\text{-}828\text{ cm}^{-1}$ ,  $870\text{-}881\text{ cm}^{-1}$  y  $898\text{-}944\text{ cm}^{-1}$ . La identificación de las bandas se encuentra detallada en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

La banda que se observa alrededor de  $743\text{-}785\text{ cm}^{-1}$  corresponde la frecuencia de vibración de unidades  $[\text{TeO}_{3+1}]^{4-}$  y  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  [2], dicha banda sólo se puede observar en las composiciones  $x=0$  y  $x=0.5 - x=0.8$ . Luego, alrededor de  $808\text{-}828\text{ cm}^{-1}$ , se observa un hombro correspondiente a las vibraciones de estiramiento del puente V-O-V [3], esta banda sólo se ha observado para las composiciones  $x=0.1 - x=0.5$ .

Es conocido que las vibraciones de estiramiento simétrico y antisimétrico de las unidades tetraédricas de  $\text{MoO}_4$  muestran bandas Raman alrededor de  $895\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  respectivamente [4-9]. En nuestro sistema pudimos localizar una banda alrededor de  $870\text{-}881\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a las vibraciones de estiramiento asimétrico de unidades  $\text{MoO}_4$ , la cual solo se ve para las composiciones  $x=0.1 - x=0.6$  y por otro lado, alrededor de  $950\text{ cm}^{-1}$  se observa solo para  $x=0$  una banda que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico de unidades  $\text{MoO}_4$  [10].



**Fig.7.3.7:** Espectros FT-IR realizados a temperatura ambiente para cada composición.

X	$\nu(\text{Te-O-Mo})$ [11]	$\nu(\text{Te-O})_{\text{nbo}}$ [12]	$\nu_s(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4$ [11]	$\nu_b(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ y $\text{TeO}_6$ [13]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4$ + $\nu(\text{Mo-O})$ en $\text{MoO}_4$ [11]	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$ [11]	$\text{Mo-O-Mo}$ [22]	$\nu_s(\text{Te-O})_{\text{nb}}$ en $\text{TeO}_4$ [11]	$\nu_s(\text{V-O}_2)$ en $\text{VO}_4$ [11]
<b>0</b>	455	592	637	-	704	-	833	889	962
<b>0.1</b>	502	645	-	765	-	812	-	893	980
<b>0.2</b>	499	669	-	739	-	815	-	896	969
<b>0.3</b>	516	612	-	683	-	802	-	896	967
<b>0.4</b>	511	607	-	686	-	807	-	891	957
<b>0.5</b>	504	606	-	709	-	796	-	876	949
<b>0.6</b>	501	599	-	705	-	803	-	878	941
<b>0.7</b>	520	597	-	691	-	804	-	878	935
<b>0.8</b>	505	595	-	703	-	799	-	876	928

**Tabla 7.3.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.7.3.7 se muestran los espectros de FT-IR de cada una de las composiciones. Podemos observar 9 bandas fundamentales (no presentes en todas las composiciones) correspondientes a los poliedros de los óxidos  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ . La descripción e identificación

de las bandas se encuentra detallada en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Es conocido que la estructura de los vidrios que contienen óxido de telurio se determina principalmente por la presencia de pirámides trigonales de unidades  $[\text{TeO}_3]$  y bipirámides trigonales de unidades  $[\text{TeO}_4]$ . Las absorciones en el rango de  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  en dichos vidrios se corresponden con las vibraciones de estiramiento del enlace Te-O en grupos  $\text{TeO}_3$  y  $\text{TeO}_4$ , luego, la banda ubicada alrededor de  $637\text{ cm}^{-1}$  corresponde a dichas vibraciones y sólo puede observarse para  $x=0$ . El corrimiento de dichas bandas depende principalmente de los cambios en la composición de la matriz vítrea. Analizando los resultados obtenidos del sistema en estudio corroboramos que los grupos  $\text{TeO}_3$  están presentes debido a la presencia de la banda que se ubica alrededor de  $683\text{-}765\text{ cm}^{-1}$ , la cual se debe a las vibraciones de flexión del enlace Te-O en unidades  $\text{TeO}_3$  y  $\text{TeO}_6$  [13]. Al mismo tiempo, es sabido que el modificador de red que usamos en este sistema ( $\text{MoO}_3$ ) debería estar presente como poliedros de  $[\text{MoO}_4]$  y presentar absorciones en el IR alrededor de  $850\text{-}790\text{ cm}^{-1}$  [14]. En este caso, fue posible localizar una banda correspondiente a la vibración del enlace Mo-O-Mo alrededor de  $833\text{ cm}^{-1}$  solo para  $x=0$ . Suponemos que dicha banda no se puede observar para las demás composiciones debido a que las mismas se encuentran enmascaradas por las fuertes absorciones producidas por los grupos  $\text{TeO}_x$  y  $\text{VO}_4$  [12].

Luego, notamos la presencia de dos bandas alrededor de  $796\text{-}815\text{ cm}^{-1}$  y  $928\text{-}980\text{ cm}^{-1}$ , donde ambas migran hacia menores frecuencias a medida que aumenta el contenido de SrO. Suponemos que la banda alrededor de  $796\text{-}815\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con la banda que Frechero et al. [11] notaron centrada en  $820\text{ cm}^{-1}$ , a la cual le asignaron al estiramiento anti simétrico del puente V-O-V formado por dos grupos  $\text{VO}_4$  conectados por las esquinas sugiriendo que el vanadio no se mezcla de manera homogénea con la estructura del  $\text{TeO}_2$  en la misma manera que lo hace el  $\text{MoO}_3$ .

Para realizar las medidas de conductividad se siguió el procedimiento descrito en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*.

Con el fin de estudiar las propiedades eléctricas del material, se midió para cada composición la impedancia  $Z$  y en ángulo de fase  $\phi$  en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra.

A partir de la intersección del semicírculo con el eje real ( $Z'$ ) en un diagrama de Nyquist (Fig.7.3.8) se puede obtener el valor de la resistencia para cada temperatura y a partir de estos valores (utilizando circuito RCPE// como circuito equivalente) determinamos los valores de

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$   
 conductividad, verificando que la respuesta del sistema se corresponde con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/k.T} \tag{ec.1}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción, A es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

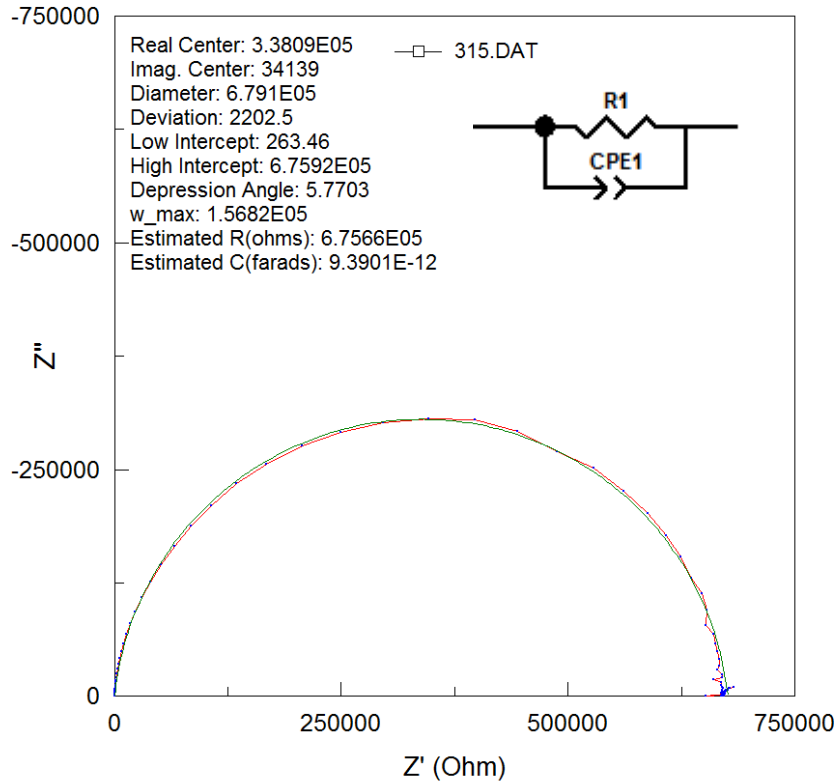
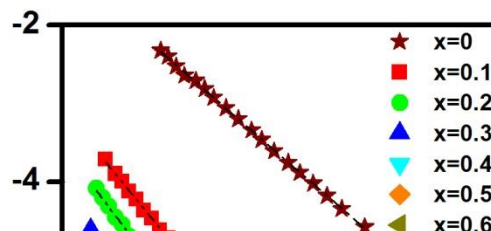


Fig.7.3.8: Diagrama de Nyquist.

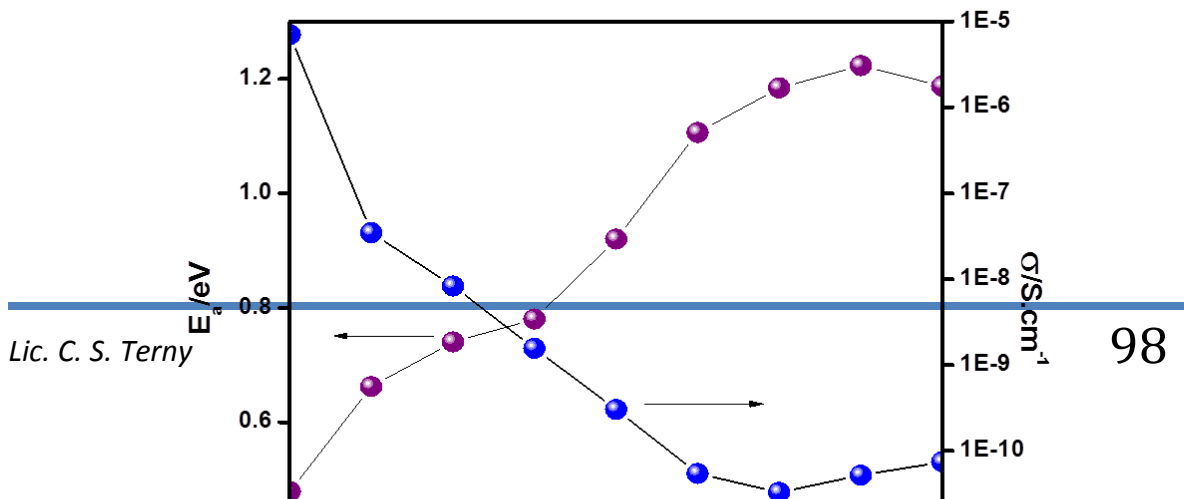
En la Fig. 7.3.9 se representan los valores de  $\log [\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste

lineal de dichos valores se obtiene que para las composiciones  $x=0.1 - x=0.5$  se observa una pequeña desviación respecto de la linealidad a temperaturas intermedias.



**Fig.7.3.9:** Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

En la Fig.7.3.10 se muestran los valores de energía de activación y la isoterma de conducción a 500K en función de la composición. En esta figura se puede notar los valores de  $E_a$  aumentan rápidamente hasta alcanzar un valor casi constante para  $x > 0.6$ . Luego, en la isoterma se puede ver que la sustitución progresiva de ( $\text{MoO}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) por SrO da lugar a una disminución en la conductividad para  $x < 0.6$ , mientras que para valores mayores de X se mantiene casi constante.



**Fig.7.3.10:** Isoterma de conductividad a 500 K y Energía de activación en función de X (contenido de SrO).

### 7.3.1 Discusión

A partir de la Fig. 7.3.3 se puede observar que los valores de  $T_g$  aumentan un 31% con respecto a la composición sin óxido modificador, suponiendo de esta manera que se generan fuertes interacciones electrostáticas cuando  $x \rightarrow 1$ . Este comportamiento es similar al observado los sistemas con la misma matriz modificada con  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  estudiadas en este trabajo [15, 16].

En la Fig.7.3.4 podemos observar que los valores de densidad aumentan un 8.3 % con respecto a  $x=0$ . Por otro lado, dada la disminución observa en los valores de OPD y  $V_M$  (Fig.7.3.5), se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la matriz vítrea. Luego, una disminución en los valores de  $V_M$  sugiere una disminución en el volumen libre de la matriz [17]. Esto se puede interpretar considerando que al reemplazar ( $\text{V}_2\text{O}_5$  y  $\text{MoO}_3$ ) por SrO, el número de oxígenos en la red disminuye.

Los vidrios de  $\text{TeO}_2$  usualmente presentan conducción electrónica por un movimiento tipo difusión llamado mecanismo de hopping cuando la relación OMT/OMA es mayor que 1 (OMT:

óxido de metal de transición y OMA: óxido de metal alcalino). El mecanismo de hopping que parece aplicarse a los semiconductores de óxidos de baja movilidad y a los portadores de carga se llama en este caso, small-polaron. Por otro lado, este tipo de vidrios frecuentemente se comportan como conductores iónicos cuando la relación es menor a 1 [18]. Habitualmente a concentraciones intermedias (cuando la relación está cercana a 0.5) se observa que la conducción es mixta, es decir, los dos tipos de portadores de carga se mueven y luego la conductividad total se conforma por la suma de la conductividad polaronica e iónica.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$

Por otro lado, como generalmente se muestra en la literatura, se puede considerar que tanto los modificadores de óxidos alcalinos y los modificadores de óxidos alcalino térreos (OMAT) se comportan de la misma manera, es decir, como conductores iónicos [19]. Sin embargo, a partir de nuestros resultados (*Fig.7.3.10*) y que en nuestro sistema el reemplazo progresivo de OMT ( $0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3$ ) por OMT (SrO) genera un comportamiento similar al de los OMA cuando  $x \leq 0.5$  pero, para mayores valores de  $x$ , se observa un comportamiento diferente. Este mismo comportamiento lo vemos para el sistema  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$  estudiado en [16].

Es importante saber que mientras la relación OMT/OMAT es mayor que 1, la conductividad del sistema varía de forma lineal con  $x$ . Este comportamiento deja claro que la conductividad eléctrica está gobernada por la existencia de senderos de OMT a través de los cuales se mueven los portadores de carga. Pero, cuando la relación OMT/OMAT es menor a 1, la conductividad no presenta un comportamiento lineal en función de la concentración de SrO. Luego, la conductividad se mantiene casi constante, aún cuando la concentración de óxido modificador aumenta, mientras que la energía de activación se comporta de igual manera. Este comportamiento es diferente al observado en vidrios de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-2TeO}_2$  cuando contiene modificadores de óxidos de metales alcalinos como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ , cuya conductividad típicamente aumenta a medida que aumenta la concentración del óxido modificador [14, 20, 21].

### 7.3.2 Conclusiones parciales

Se mostró que los vidrios de fórmula  $x\text{SrO}(1-x) \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$  tienen un comportamiento eléctrico que depende de la naturaleza del óxido modificador cuando éste está presente en mayor proporción. Cuando los óxidos de metales de transición están en mayor proporción, el sistema presenta conductividad electrónica que varía linealmente con su concentración relativa. Mientras que cuando la concentración de SrO es mayoritaria, el sistema presenta probablemente el inicio de un mecanismo de conductividad iónica.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Por otro lado, el sistema vítreo estudiado mostró que la densidad de sistema aumenta con el incremento en el contenido de SrO mientras que los valores de OPD y el  $V_M$  disminuyen. Por otro lado, mediante calorimetría diferencial de barrido se pudo observar que la temperatura de transición vítrea aumenta con el contenido de SrO. A partir de estos resultados suponemos una matriz más estable térmicamente y a la vez menos empaquetada. De los espectro de Raman e IR fue posible identificar las bandas típicas de los poliedros correspondientes al telurio, vanadio y molibdeno.

### **Referencias**

- [1] G. Upendar, Vasant G. Sathe, V. Chandra Mouli, *Physica B* 405(2010)1269–1273.
- [2] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin, *Journal of the European Ceramic Society* 31 (2011) 2775–2781.
- [3] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 3069–3073.
- [4] L. Seguin, M. Figarz, R. Cavagnat, J.C. Lassegues, *Spectrochim. Acta A* 51 (1995) 1323.
- [5] J. Hanuza, M. Maczka, K. Hermanowicz, P.J. Deren, W. Strek, L. Folcik, H. Drulis, *J. Solid State Chem.* 148 (1999) 468.
- [6] T.T. Basiev, A.A. Sobol, Yu.K. Voronko, P.G. Zverev, *Opt. Mater.* 15 (2000) 205.
- [7] G.D. Saraiva, W. Paraguassu, M. Maczka, P.T.C. Freire, J.A. Lima Jr, C.W.A. Paschoal, J.M. Filho, A.G.S., Filho, *J. Raman Spectrosc.* 39 (2008) 937.
- [8] J. Hanuza, M. Maczka, J. Lorenc, A.A. Kaminskii, L. Bohaty, P. Becker, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 424.
- [9] C. Luz-Lima, G.D. Saraiva, A.G.S. Filho, W. Paraguassu, P.T.C. Freire, J.M. Filho, *J. Raman Spectrosc.* 41 (2010) 576.
- [10] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 263–268.



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{SrO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

[11] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2919–2925.

[12] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Cule, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.

[13] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Physica B 406 (2011) 1242–1247.

[14] T. Minami, T. Katsuda, M. Tanaka, J. Non-Cryst. Solids 29 (1978) 389.

[15] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175.

[16] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, Journal of Non-Crystalline Solids 387 (2014) 107–111.

[17] B.V.R. Chowdari, P. Pramoda Kumari, Solid State Ionics 113-115 (1998) 665-675.

[18] S. Sen, A. Ghosh, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3355–3359.

[19] M. Ingram, B. Roling, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) S1595–S1605.

[20] R. Montani, M.A. Frechero, Solid State Ionics 177 (33–34) (2006) 2911–2915.

[21] R.A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, 2012, ISBN 978-1-4398-4983-5.

[22] Y. Dimitriva, St. Yordanov, L. Lakov, Journal of Non Crystalline Solids 293-295 (2001) 410-415.

#### 7.4 Sistema: $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

En este capítulo tenemos como objetivo estudiar tanto las propiedades estructurales como la respuesta eléctrica del sistema  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$ . La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalla en el apartado *Síntesis*, aunque es importante destacar que la muestra con composición  $x=0.9$  es la única que ha cristalizado a pesar de todos los esfuerzos realizados para evitarlo.

Con el propósito de poner en evidencia la naturaleza estructural de las muestras se realizó sobre las mismas DRX (Difracción de rayos X) y DSC (Calorimetría diferencial de Barrido). La difracción de rayos X se llevó a cabo como se indica en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la Fig. 7.4.1 se muestran los patrones de difracción para cada una de las composiciones de donde se puede concluir que, excepto para  $x=0.9$ , la totalidad de las muestras son de naturaleza amorfa debido a que no se evidencia la presencia de ningún pico agudo, característicos de las estructuras cristalinas.

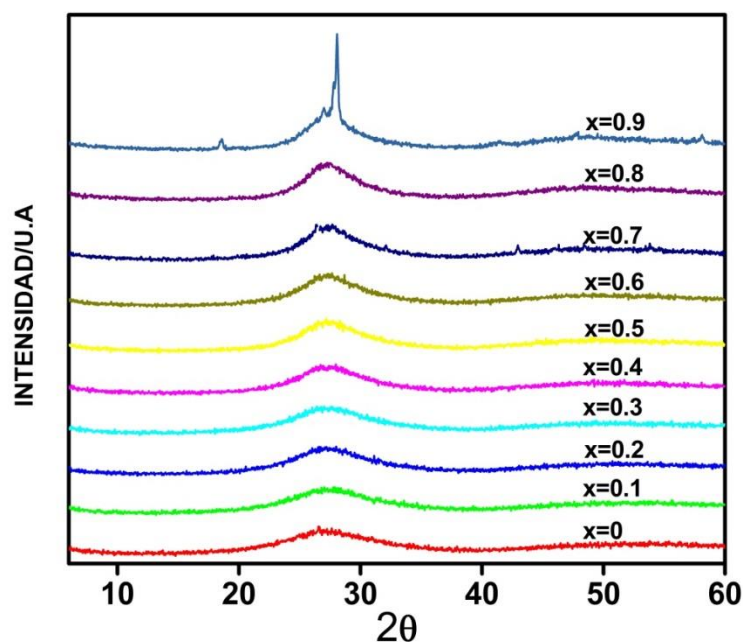
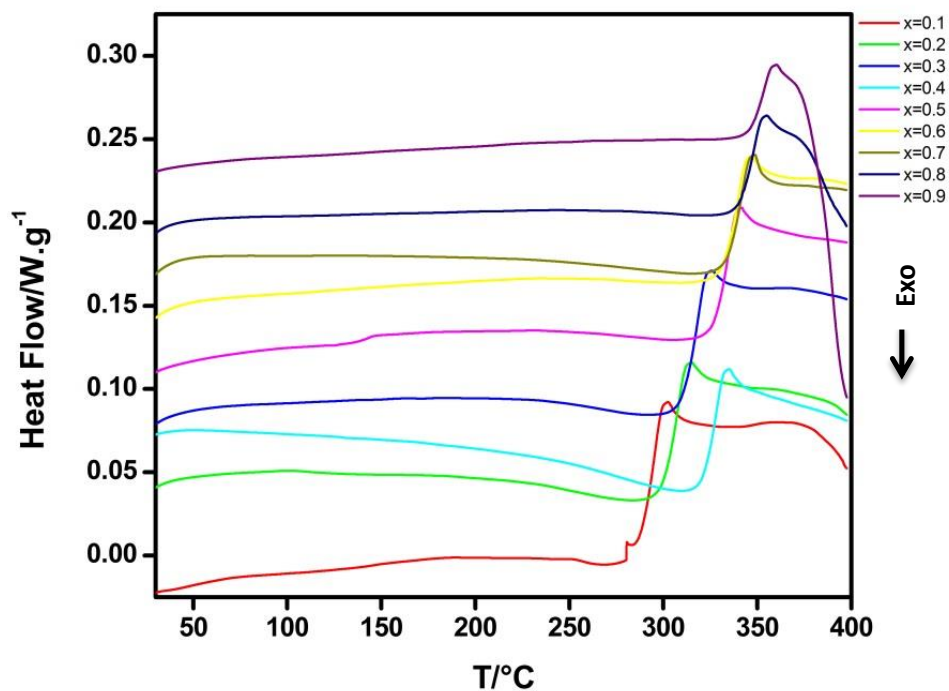


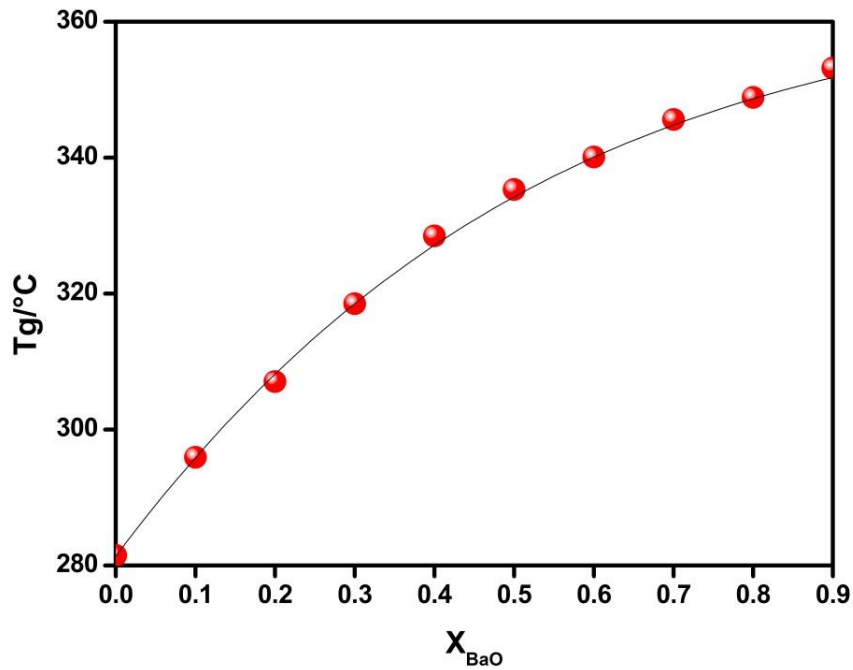
Fig. 7.4.1: Patrones de difracción de Rayos X.

Las curvas de DSC se realizaron como se explica en el apartado *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*.

Asimismo, en la Fig.7.4.2 se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra mientras que en la Fig.7.4.3 se ven los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del termograma, el cual es característico de la transición vítrea.



**Fig. 7.4.2:** Termogramas correspondientes a cada composición realizados a 10K/min

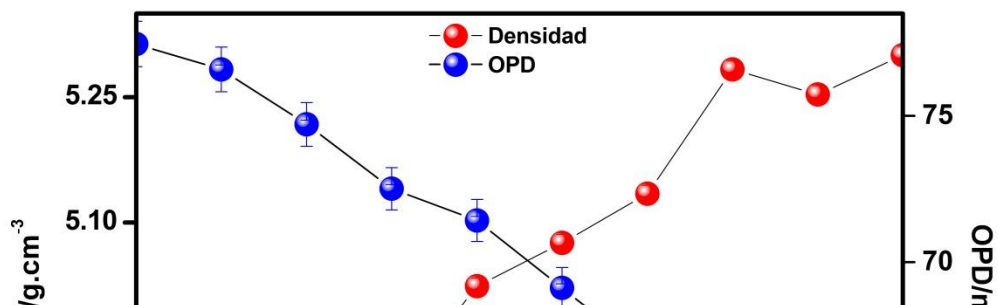


**Fig.7.4.3:** Valores de T<sub>g</sub> (temperatura de transición vítrea) en función de X (contenido de BaO).

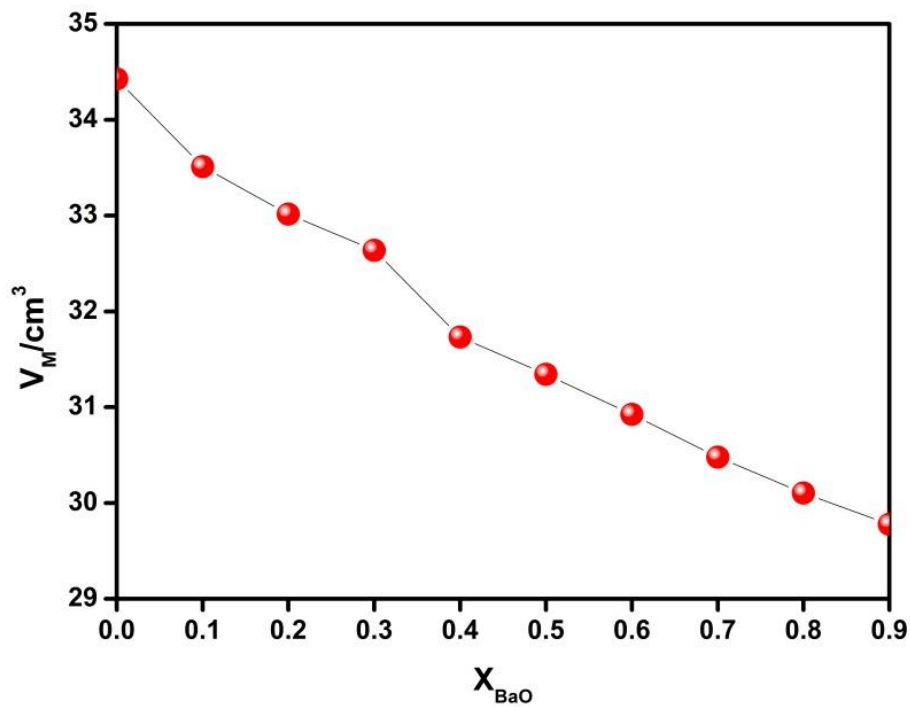
En la Fig.7.4.3 se puede observar un incremento de 18.9% en el valor de T<sub>g</sub> para la composición con mayor contenido de BaO (x→1) con respecto a la muestra sin modificador (x=0).

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

En la Fig.7.4.4 se graficaron los valores de densidad y OPD en función de la composición, mientras que en la Fig.7.4.5 se muestran la variación del V<sub>M</sub> con el aumento en el contenido de BaO.



**Fig.7.4. 4:** Valores de densidad y OPD en función de X (contenido de BaO).



**Fig.7.4.5:** Volumen molar en función de X (contenido de BaO).

En la Fig.7.4.4 se puede observar un incremento del 11.93% en los valores de densidad para la muestra con mayor contenido de BaO. Dicha variación en la densidad causa una disminución de

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$  aproximadamente el 30% en el valor de OPD para altas concentraciones de BaO en el sistema. Por otro lado, en la Fig.7.4.5 se puede ver que el volumen molar disminuye continuamente para cada composición del sistema.

Por otra parte, se obtuvieron los espectros de espectroscopia Infrarroja y espectroscopia Raman para cada composición del sistema tal y como se muestra en las Fig.7.4.6 y Fig.7.4.7 respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se puede ver en la Tabla 7.4.1 y Tabla 7.4.2.

Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se llevaron a cabo como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra ( $x=0.3, 0.4, 0.5, 0.6$  y  $0.8$ ) se llevaron a cabo como se menciona en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. La posición de las bandas, se realizó como se muestra en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

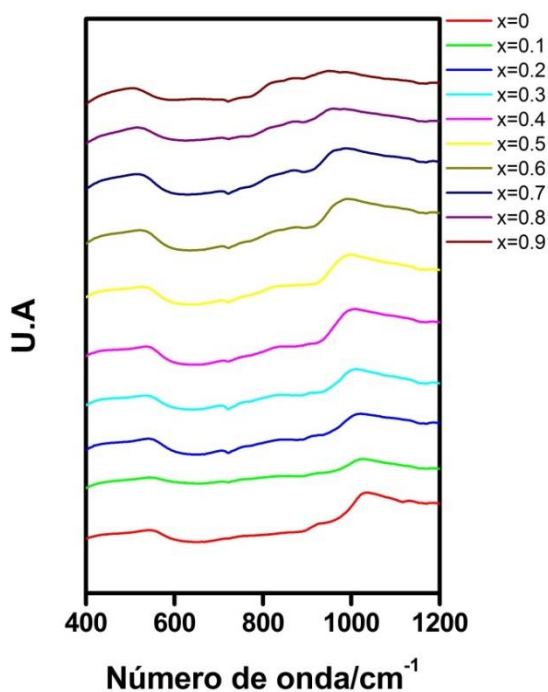


Fig.7.4.6: Espectros FT-IR para cada composición.

x	$\nu(\text{Te-O-Mo})$ [1]	$\nu(\text{Te-O})$ [2]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4$ [4]	$\nu(\text{TeO}_3)$ unidades estructurales [2]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_3$ o $\text{TeO}_4$ + $\nu(\text{Mo-O})$ en $\text{MoO}_4$ [4]	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ [3]	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O}_2)_b$ en $\text{VO}_4$ [4]	$\nu(\text{Te-O})_{\text{nb}}$ en $\text{TeO}_4$ [4]	$\nu(\text{V-O}_2)_{\text{nb}}$ en $\text{VO}_4$ [4]
---	------------------------------	---------------------------	--	---	---	------------------------------	---	---	---

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

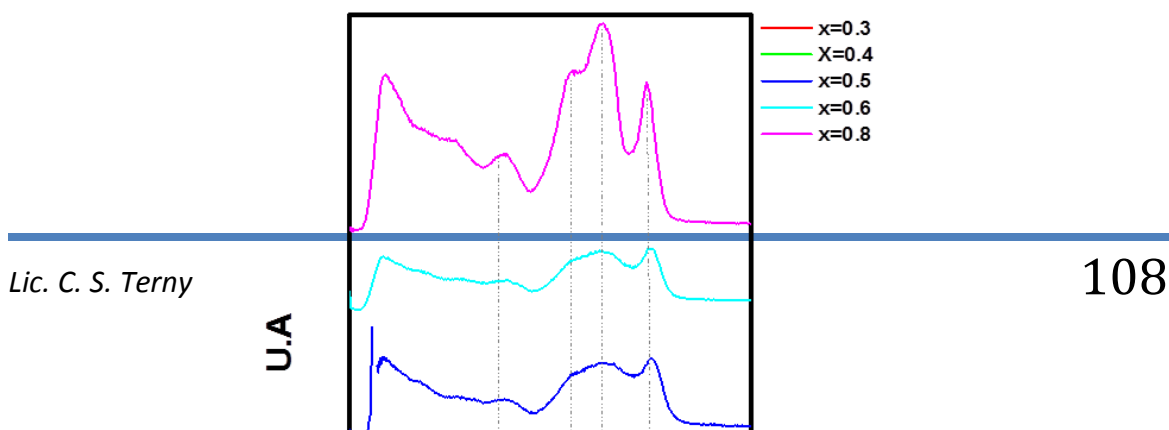
<b>0.0</b>	455	592	637	-	704	833	-	889	962
<b>0.1</b>	461	591	658	724	754	830	-	891	958
<b>0.2</b>	468	593	643	724	747	-	877	887	946
<b>0.3</b>	459	588	641	725	753	-	878	885	942
<b>0.4</b>	464	591	643	724	747	-	876	-	930
<b>0.5</b>	455	586	633	724	740	-	867	-	921
<b>0.6</b>	456	585	642	724	761	-	857	912	-
<b>0.7</b>	389	581	634	724	750	-	844	903	-
<b>0.8</b>	430	573	679	724	783	-	840	895	-

**Tabla 7.4.1:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

Del espectro de IR del sistema estudiado se han podido localizar 9 bandas fundamentales cuya identificación se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

La banda encontrada entonces alrededor de  $830\text{cm}^{-1}$  se puede atribuir a la frecuencia de vibración del enlace Mo-O [3]. Cabe destacar, que esta banda solo la podemos ver para las composiciones  $x=0$  y  $x=0.1$ , lo cual suponemos que se debe a que en el resto de las composiciones la banda es enmascarada por las fuertes absorciones que presentan los grupos  $\text{TeO}_x$  y  $\text{VO}_4$  [4].

Luego, notamos la presencia de dos bandas alrededor de  $870\text{cm}^{-1}$  ( $x=0.2$ -  $x=0.8$ ) y  $960\text{cm}^{-1}$  ( $x=0$ -  $x=0.5$ ), donde ambas migran hacia menores frecuencias a medida que aumenta el contenido de BaO. De acuerdo con Dimitriev et al. [5] dichas bandas corresponden a las vibraciones anti simétrica y simétrica, respectivamente, de dos enlaces V-O no puente de un poliedro distorsionado de un grupo  $\text{VO}_4$ .



**Fig.7.4.7:** Espectros Raman para algunas composiciones.

x	$\nu_s(\text{Te-O-Te})$ [6]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [6]	$\nu_s(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [7]	$\nu(\text{V=O})$ en $\text{VO}_4$ o $\text{VO}_5$ [8]
0.3	452	657	801	922
0.4	446	648	786	915
0.5	450	649	770	908
0.6	445	646	757	903
0.8	448	661	764	888

Tabla

7.4.2:

Asignación de bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

De los espectros Raman vemos 4 bandas fundamentales, cuya identificación se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.

La banda que se vuelve más intensa cuanto mayor es la cantidad de óxido modificador y que se observa alrededor de  $770\text{cm}^{-1}$  corresponde la frecuencia de vibración de unidades

$[\text{TeO}_{3+1}]^{4-}$  y  $[\text{TeO}_3]^{2-}$  [7]. Por otro lado, se supone que alrededor de  $895\text{-}950\text{cm}^{-1}$  deberíamos poder ver una banda correspondiente a la vibración simétrica de unidades de  $\text{MoO}_4$  [9], luego esta banda no se observa ya que se encuentra enmascarada por las bandas correspondientes al  $\text{TeO}_x$  y  $\text{VO}_4$ .



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

Alrededor de  $920\text{cm}^{-1}$  encontramos una intensa banda correspondiente a la vibración del enlace  $\text{V}=\text{O}$  perteneciente al tetraedro  $\text{VO}_4$  y a la bipirámide trigonal  $\text{VO}_5$  dentro de la matriz [8]. Se puede ver que dicha banda se va desplazando hacia menores frecuencias a medida que aumenta la cantidad de óxido modificador y que a la vez aumenta su intensidad.

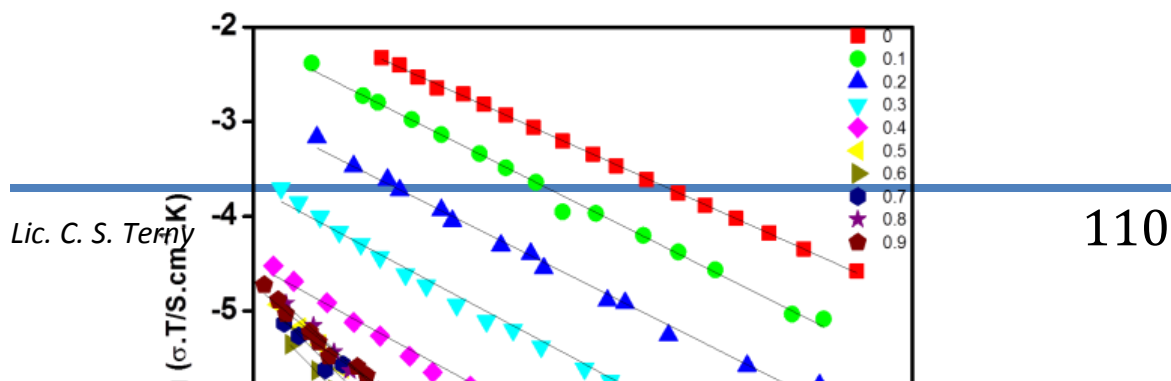
Luego, las características de conducción eléctrica del material se estudiaron en función de la medida de la impedancia ( $Z$ ) y del ángulo de fase ( $\phi$ ) para cada muestra en función de la frecuencia a cada una de las temperaturas del rango de estudio. Las muestras se prepararon como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*. Cada medida se realizó en un impedancímetro Agilent 4284A LCR en el rango de frecuencias desde 20Hz hasta 1MHz y en un rango de temperaturas desde temperatura ambiente hasta  $15^\circ\text{C}$  por debajo de la  $T_g$ .

Los valores de conductividad eléctrica aumentan con el incremento de temperatura, y podemos representar este comportamiento a través de una ecuación tipo Arrhenius:

$$\sigma_{dc} = A \cdot e^{-E_a/kT} \tag{ec.1}$$

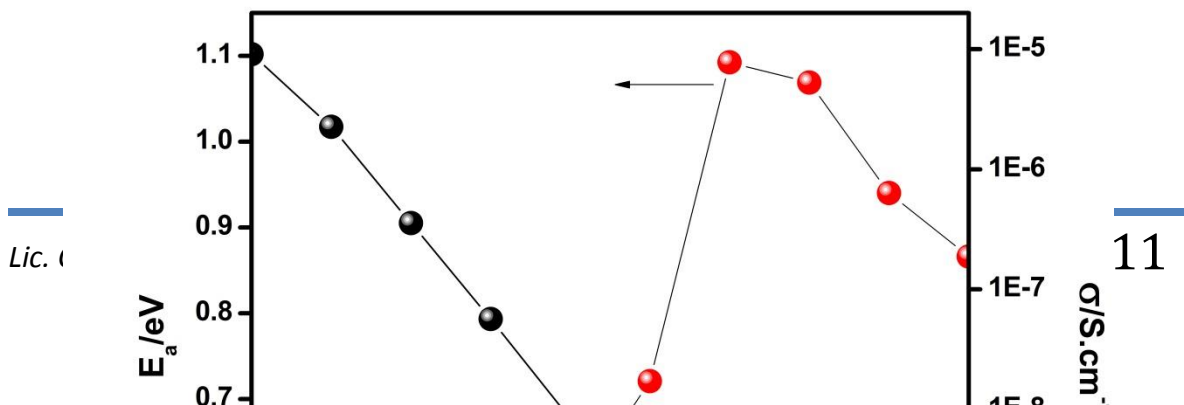
Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción,  $A$  es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

En la Fig. 7.4. 8 se muestra la conductividad eléctrica en un gráfico de Arrhenius de acuerdo con la (ec.1). A partir del mismo se puede observar que para cada composición sólo existe una única pendiente, pudiendo interpretar que sólo existe una única energía de activación para el proceso de conducción.



**Fig.7.4.8:** Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

En la Fig. 7.4.9 se grafican conjuntamente la isoterma de conducción a 500K y los valores de energía de activación para cada una de las composiciones del sistema. En la isoterma de conductividad podemos ver un mínimo no muy pronunciado alrededor de  $x=0.6$  seguido de un ligero incremento de la conductividad para altas concentraciones de BaO. Por otro lado, los valores de la energía de activación presentan un máximo en la curva en la misma composición ( $x=0.6$ ) en que la isoterma de conducción presenta el mínimo. Luego los valores de energía de activación disminuyen para valores de  $x > 0.6$ , aunque este comportamiento no se ve fuertemente reflejado en la conductividad eléctrica.



**Fig.7.4.9:** Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X.

#### 7.4.1 Discusión

Tal como ya hemos mencionado en los capítulos anteriores, los vidrios basados en  $\text{TeO}_2$  usualmente presentan conducción electrónica por un movimiento tipo difusión llamado mecanismo de hopping cuando la relación OMT/OMA es mayor que 1. Este tipo de vidrios frecuentemente suelen comportarse como conductores iónicos cuando la relación es menor a 1 [10]. Habitualmente a concentraciones intermedias (cuando la relación está cercana a 0.5) se observa que la conducción es mixta, es decir, los dos tipos de portadores de carga se mueven y luego la conductividad total se conforma por la suma de la conductividad polarónica y iónica.

Otros trabajos sugieren que cada portador de carga se mueve a través de caminos independientes y si la concentración de OMT disminuye, luego aceptamos que la conductividad electrónica (polarónica) también lo hace; y si al mismo tiempo la concentración de OMA aumenta,

luego la conductividad iónica se incrementa [4, 11-13]. En diferentes sistemas vítreos con diferentes concentraciones de OMT y OMA, la isoterma de conducción muestra un mínimo cerca de  $x=0.5$  (cuando la relación OMT/OMA está cerca de 1) [14].

Por otro lado, como comúnmente se muestra en la literatura, se puede considerar que tanto los modificadores de óxidos alcalinos y los modificadores de óxidos alcalino térreos (OMAT) se

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$  comportan de la misma manera, es decir, como conductores iónicos [15]. Sin embargo, hemos aprendido de nuestros resultados (*Fig.7.4.9*) que en nuestro sistema el reemplazo progresivo de OMT ( $0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3$ ) por OMAT (BaO) genera un comportamiento similar al de los OMA cuando  $x \leq 0.5$  pero, para mayores valores de  $x$  se observa un comportamiento algo diferente.

Es importante saber que mientras la relación OMT/OMAT es mayor que 1, la conductividad del sistema varía de forma lineal con  $x$ . Este comportamiento sugiere que la conductividad eléctrica está gobernada por la existencia de senderos de OMT a través de los cuales se mueven los portadores de carga. El hopping del portador de carga, entre los centros reducido / oxidado dentro de la matriz vítrea, tiene el típico valor de energía de activación alrededor de 0.4 eV. Este tipo de conducción se conoce como el mecanismo del hopping del pequeño polaron o small polaron hopping [16].

Pero, cuando la relación OMT/OMAT es menor a 1, la conductividad no presenta un comportamiento lineal en función de la concentración de BaO. Luego, la conductividad se mantiene casi constante, aun cuando la concentración de óxido modificador aumenta, mientras que la energía de activación decrece ligeramente. Este comportamiento es diferente al observado en vidrios de  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-MoO}_3\text{-}2\text{TeO}_2$  cuando contiene modificadores de óxidos de metales alcalinos como  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  o  $\text{K}_2\text{O}$ , cuya conductividad total aumenta a medida que aumenta la concentración del óxido modificador [4, 12, 17]. Incluso fuertemente diferente al que vemos para las modificaciones con  $\text{MgO}$  y  $\text{CaO}$ , mientras que es algo similar al sistema modificado con  $\text{SrO}$ .

Ahora, como la conductividad ( $\sigma_{dc}$ ) de los vidrios puede modelizarse según la siguiente ecuación:

$$\sigma = N \cdot q \cdot \mu \quad (\text{ec.2})$$

donde  $N$  es el número de portadores de carga,  $q$  es su carga y  $\mu$  es la movilidad. Existen varias

interpretaciones relacionadas con la cuantificación de  $N$  (considerar que todos los iones van a ser capaces de moverse en el sistema o asumir un comportamiento tipo electrolito débil) [13, 18-20] pero en todos los casos esperamos un aumento en la conductividad cuando la concentración de óxido modificador aumente. No obstante, el sistema de este trabajo parece no reaccionar de la misma manera. Sin embargo, es importante notar que el valor de la conductividad varía ligeramente

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$  con la concentración del óxido modificador, si bien no cambia en muchos órdenes de magnitud, aumenta continuamente con la concentración de BaO. Luego, hay una importante variación en los valores de energía de activación.

M. Ingram y B. Rolling [15] estudiaron el efecto de la introducción de iones divalentes en vidrios. Encontraron que en vidrios de silicatos alcalino mixtos y alcalino térreos mixtos, los cationes monovalentes tienen más movilidad que los cationes divalentes aun cuando tienen radios iónicos similares ( $r(\text{Ca}^{2+})=106 \text{ pm}$  y  $r(\text{Na}^+)=99\text{pm}$  [21]). Cuando los cationes divalentes y monovalentes de tamaño similar se mezclan, los cationes divalentes se vuelven más móviles en comparación con otros cationes divalentes, debido a que se necesita una menor distorsión de la matriz para realizar el hopping.

Considerando que siguiente ecuación para la conductividad catiónica (igual que la ec.2 [23]):

$$\sigma_+ = N_+ \cdot q_+ \cdot \mu_+ \quad (\text{ec.3})$$

Asumiremos en este trabajo que  $\sigma_{x=0.7}/\sigma_{x=0.8}$  es aproximadamente 1 (por ejemplo para temperaturas cercanas a 500K como vimos en la Fig.9). Por otro lado, si estimamos la concentración de los portadores de carga iónicos a partir de la fuerza de la relajación eléctrica de la polarización de la carga espacial y luego combinamos esto con los resultados de la conductividad dc, podemos obtener una aproximación de la movilidad iónica [24]. De la parte real del espectro de la permitividad compleja relativa  $\epsilon'(\omega)$  en función de la frecuencia, se puede ver de acuerdo con la ref. [24] los siguiente:  $\Delta\epsilon_{0.8} > \Delta\epsilon_{0.7}$  luego  $n_{0.8} > n_{0.7}$ , es decir, la concentración de portadores de carga iónicos para  $x=0.8$  es mayor que para  $x=0.7$ . Luego, de la ecuación (3) se llega a que la movilidad  $\mu_{x=0.8} < \mu_{x=0.7}$  en tiempos de difusión.

Por otra parte, considerando los resultados de M. Garza-García et al. [24] en silicatos, aparece en muestras con altas concentraciones de BaO un tipo de “efecto de relleno (stuffing effect)”, causado por el gran tamaño del catión  $\text{Ba}^{2+}$ , en la matriz vítrea. En este trabajo los autores relacionan la formación de puentes NBO-Ba-NBO con incremento en los valores de  $T_g$  cuando la concentración de BaO aumenta, como ya había sido propuesto antes por Y.Hu, H-T. Tsai [25]. Luego, M. Garza-García et al. concluyen que el BaO actúa como un estabilizador de la matriz vítrea [24].

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$

Como se observa en la *Fig.7.4.9*, la  $E_a$  disminuye para  $x > 0.6$ . Consecuentemente, considerando que es una cantidad microscópica (suma de la energía que necesita el catión para el proceso de migración y la energía para removerlo de su sitio), en este trabajo, esperábamos mayores valores de conductividad para estas composiciones de acuerdo con respuesta eléctrica general. Sin embargo, teniendo en cuenta los resultados de las *Fig.7.4.4* y *7.4.5*, puede verse que cuanto mayor es la concentración de BaO menores son los valores de OPD y al mismo tiempo, menor es el volumen molar. Luego, aunque de los resultados anteriores esperábamos que los portadores de carga se movieran más libremente dentro de la matriz vítrea, el efecto del empaquetamiento genera que estos tengan menos oportunidades de migrar debido a que la matriz les brinda una menor cantidad de sitios disponibles para hacerlo. Luego, la conductividad iónica del sistema no puede aumentar.

Comparando los valores de conductividad de sistemas similares, misma matriz vítrea e igual concentración de diferentes óxidos modificadores:

$$0.8 \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.2 (0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5 \text{MoO}_3) \cdot 2 \text{TeO}_2: \sigma_{T=400\text{K}} = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ S cm}^{-1}$$

$$0.8 \text{Na}_2\text{O} \cdot 0.2 (0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5 \text{MoO}_3) \cdot 2 \text{TeO}_2: \sigma_{T=400\text{K}} = 1.3 \cdot 10^{-10} \text{ S cm}^{-1}$$

$$0.8 \text{BaO} \cdot 0.2 (0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5 \text{MoO}_3) \cdot 2 \text{TeO}_2: \sigma_{T=400\text{K}} = 8.1 \cdot 10^{-12} \text{ S cm}^{-1}$$

$$0.8 \text{Ag}_2\text{O} \cdot 0.2 (0.5 \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5 \text{MoO}_3) \cdot 2 \text{TeO}_2: \sigma_{T=400\text{K}} = 1.0 \cdot 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$$

Luego, debido a que  $(q \cdot N)$  es similar para todos los sistemas, esperaríamos un comportamiento similar en todos ellos como encontraron Jean-Louis Souquet et al. en los silicatos [23]. Sin embargo, de nuestros resultados en este y otros trabajos, resulta claro que los valores de

conductividad obtenidos en estos vidrios conductores iónicos es el resultado de un compromiso entre la estructura de la matriz vítrea y la naturaleza del catión en la concentración de portadores (carga y radio aun cuando tienen configuración electrónica similar) [25]. No obstante, cuando los portadores de carga tienen diferente configuración electrónica como sucede con los cationes de metales de transición, tienen un comportamiento diferente en el proceso de transporte; como ya

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]2\text{TeO}_2$  se ha demostrado trabajos previos usando óxido de plata como modificador en la misma matriz vítrea que en este trabajo [11, 26].

#### 7.4.2 Conclusiones parciales.

Se mostró que los vidrios de formula  $x \text{BaO} (1 - x) \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2 \text{TeO}_2$  tienen un comportamiento eléctrico que depende de la naturaleza del óxido modificador cuando éste está presente en mayor proporción. Cuando los óxidos de metales de transición están en mayor proporción, el sistema presenta conductividad electrónica que varía linealmente con su concentración relativa. Por otro lado, cuando la concentración de BaO es mayoritaria, el sistema presenta conductividad iónica.

Sin embargo, un aumento en el contenido de BaO no lleva a un aumento notorio en la conductividad. Luego, la estructura que alcanza la matriz vítrea parece dificultar la movilidad del catión. Los sitios dentro del camino de conducción para la migración del catión Bario están colmados debido a la acción que ejerce el mismo catión sobre la matriz. De esta manera, el mecanismo presente en este sistema se basaría en un sendereo independiente y poco conectado en el dominio del bario. La migración se ve impedida por una difusión menos libre de los cationes debido a los cambios que sufre la matriz vítrea bajo las circunstancias descritas en este trabajo y en un trabajo similar [27].

#### **Referencias:**

- [1] A.E. Ersundu, M. Çelikbilek, S. Aydın, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 641–647.
- [2] A. Dehelean, S. Rada , A. Popa , E. Cule, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.
- [3] Y. Dimitriev, St. Yordanov, L. Lakov, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 410-415.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

- [4] M.A. Frechero , O.V. Quinzani , R.S. Pettigrosso , M. Villar, R.A. Montani, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2919–2925.
- [5] Dimitriva, Y., Dimitriov, V. and Arnaudov, M., J. Mater. Sci., 18 (1983) 1353.
- [6] G. Upender, Vasant G. Sathe, V. Chandra Mouli, Physica B405(2010)1269–1273.
- [7] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin, Journal of the European Ceramic Society 31 (2011) 2775–2781.
- [8] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3069–3073.
- [9] L. Aleksandrova, T. Komatsua, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 263–268.
- [10] S. Sen, A. Ghosh, J. Appl. Phys. 87 (2000) 3355–3359.
- [11] E. Cardillo, R. Montani, M.A. Frechero, J. Non-Cryst. Solids 356 (50–51) (2010) 2760–2763.
- [12] R. Montani, M.A. Frechero, Solid State Ionics 177 (33–34) (2006) 2911–2915.
- [13] A. Chandra, A. Bhatt, A. Chandra, J. Mater. Sci. Technol. 29 (3) (2013) 193–208.
- [14] J.C. Bazan, J.A. Duffy, M.D. Ingrams, M.R. Mallace, Solid State Ionics 86–88 (1996) 497–501.
- [15] M. Ingram, B. Roling, J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) S1595–S1605.
- [16] R. Punia, R.S. Kundu, S. Murugavel, N. Kishore, J. Appl. Phys. 112 (2012) 113716–113717.
- [17] R.A.H. El-Mallawany, Tellurite Glasses Handbook: Physical Properties and Data, 2012, ISBN 978-1-4398-4983-5.
- [18] O.L. Anderson, D.A. Stuart, J. Am. Ceram. Soc. 37 (1954) 573–580.
- [19] D. Ravaine, J. Souquet, Phys. Chem. Glasses 18 (1977) 27–32.
- [20] D. Ravaine, J. Souquet, Phys. Chem. Glasses 19 (1978) 115–120.
- [21] R.D. Shannon, Acta Crystallogr. A32 (1976) 751–767.



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes:  $x\text{BaO}(1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5]_2\text{TeO}_2$

[22] J. Souquet, M. Ferreira Nascimento, A. Martins Rodrigues, J. Chem. Phys. 132 (2010) 034704–034707.

[23] M. Tomozawa, D. Shin, J. Non-Cryst. Solids 241 (1998) 140–148.

[24] M. Garza-García, J. López-Cuevas, C. Gutiérrez-Chavarría, J. Redón-Angeles, J. Valle-Fuentes, Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio 46 (3) (2007) 153–162.

[25] Y. Hu, H.-T. Tsai, Mater. Chem. Phys. 52 (1998) 184–188.

[26] E. Cardillo, S. Terny, M.A. Frechero, Thermochim. Acta 566 (2013) 10–14.

[27] M. Grofmeier, F.V. Natrup, H. Bracht, Phys. Chem. Chem. Phys. 9 (2007) 5822–5827.

- El trabajo realizado en este capítulo se encuentra publicado:

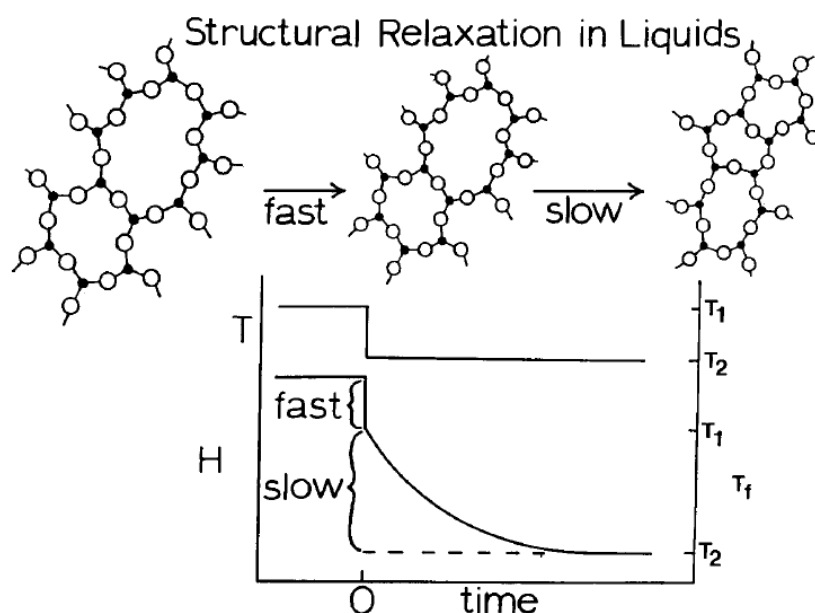
*C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, Journal of Non-Crystalline Solids 387 (2014) 107–111.*

## 7.5 Estudio calorimétrico

### 7.5.1 Relajación estructural y transición vítrea

La relajación estructural en un líquido formador de vidrio, se refiere al reordenamiento de la estructura del líquido que está cinéticamente impedido, que ocurre como respuesta al cambio de variables externas como la temperatura, la presión o el campo eléctrico.

En la *Fig.7.5.1.1* se muestra la respuesta de la entalpía de un fundido formador de vidrio inicialmente en equilibrio durante un cambio de temperatura de  $T_1$  a  $T_2$  a  $t=0$ . El fundido (comportándose como un vidrio) inicialmente exhibe un rápido cambio en  $H$  asociado principalmente con grados de libertad vibracionales. Esto es seguido por un lento o cinéticamente impedido cambio en  $H$  asociado a los grados de libertad del líquido y generalmente se piensa que involucra un reordenamiento en la estructura del líquido. Luego, la relajación estructural sigue hasta que el equilibrio es alcanzado a una nueva temperatura  $T_2$ . La temperatura ficticia,  $T_f$ , representa la relajación ocurrida en la propiedad medida (por ejemplo:  $H$ ) expresada en unidades equivalentes de temperatura y se define de tal manera de que en el equilibrio  $T_f=T$ .



**Fig.7.5.1.1:** Entalpía ( $H$ ) y temperatura ficticia ( $T_f$ ) versus el tiempo de relajación estructural isotérmica durante un cambio en la temperatura.[2]

La dependencia con el tiempo de la temperatura ficticia durante la relajación isotérmica se puede describir con exactitud para pequeñas desviaciones del equilibrio con la función de relajación como sigue:

$$\phi(t) = \frac{T_f(t) - T_2}{T_1 - T_2} = \sum_i g_i \exp(-\int_0^t dt' / \tau_i) \quad (\text{ec.1})$$

La función de relajación  $\phi(t)$ , primero, es no-exponencial y requiere una distribución de tiempos de relajación  $\tau_i$  con los correspondientes factores de ponderación  $g_i$  ( $\sum_i g_i = 1$ ). Segundo, la función de relajación no es lineal, luego los tiempos de relajación  $\tau_i$  dependen de la temperatura  $T$  y de la estructura instantánea, generalmente parametrizada por  $T_f$ . Como  $T_f$  varía con el tiempo, esto genera una dependencia implícita con el tiempo con  $\tau_i$ . Una expresión para  $\tau_i$  que funciona bien para pequeñas desviaciones del equilibrio y sobre un rango de temperaturas moderado en la región de la transición vítrea, es una forma modificada de la ecuación de Arrhenius usualmente llamada la ecuación de *Tool-Narayanawamy*:

$$\ln \tau_i = \ln \tau_{i0} + \frac{x\Delta H^*}{RT} + \frac{(1-x)\Delta H^*}{RT_f} \quad (\text{ec.2})$$

Los tiempos  $\tau_{i0}$  son constantes pre-exponenciales,  $R$  es la constante de los gases ideales,  $\Delta H^*$  es la energía de activación (más apropiadamente, la entalpía de activación) para la relajación estructural y  $x$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) es un parámetro no lineal que particiona la dependencia de  $\tau_i$  con  $T$  y  $T_f$ . Es importante notar que para la relajación cerca del equilibrio ( $1/T_f \approx 1/T$ ) y para la relajación a una distancia moderada pero constante del equilibrio ( $1/T_f = 1/T + \text{const.}$ ), la dependencia con la temperatura de está dada por:

$$\frac{d \ln \tau_i}{d \left( \frac{1}{T} \right)} = \frac{\Delta H^*}{R} \quad (\text{ec.3})$$

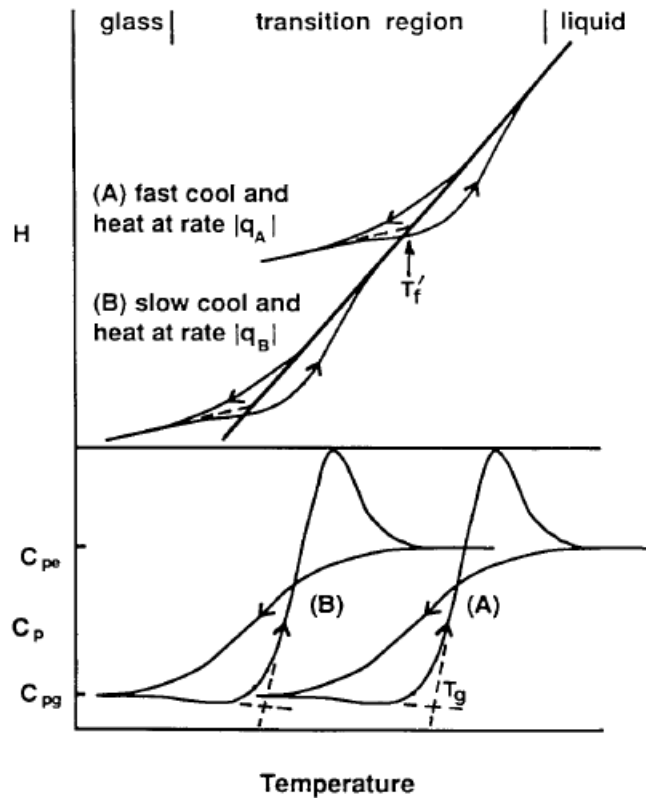
Calentar o enfriar un vidrio o un líquido a una velocidad  $q = dT/dt$  se puede pensar como pequeños pasos de temperatura  $\Delta T$  seguidos de mantenimientos isotérmicos de duración  $\Delta t = \Delta T/q$ .

Una disminución en la velocidad  $q$  de enfriamiento o calentamiento, va a aumentar la

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Estudio calorimétrico

escala de tiempo característica  $\Delta t$ . Debido a que el tiempo de relajación  $\tau_i$  aumenta con la disminución de la temperatura, luego la región de transición vítrea se va a desplazar hacia menores temperaturas, como se muestra en la Fig.7.5.1.2.

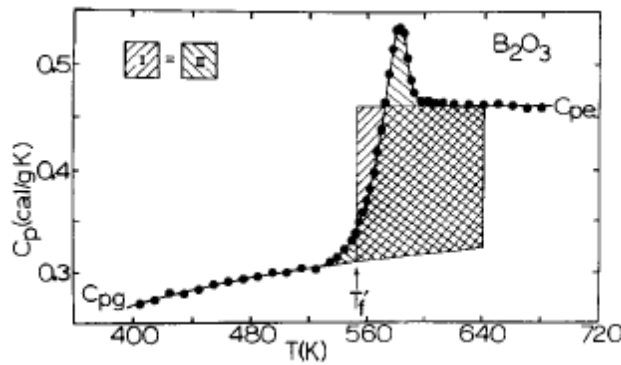
La posición de la transición vítrea está comúnmente delimitada por una temperatura característica (temperatura de transición vítrea) en las curvas de  $H$  o  $C_p$  vs.  $T$ . Esto puede entenderse como la temperatura  $T_g$  extrapolada del ascenso en la curva de calentamiento  $C_p$  vs.  $T$  como se muestra en la parte inferior de la figura, o como la temperatura  $T'_f$  extrapolada de la intersección de las curvas de equilibrio líquido-vidrio en las curvas de calentamiento o enfriamiento  $H$  vs.  $T$  como se ve en la parte superior de la figura.  $T'_f$  se refiere generalmente a la temperatura ficticia límite alcanzada por el vidrio durante el enfriamiento.



**Fig.7.5.1.2:** Representación gráfica de la entalpia  $H$  y la capacidad calorífica  $C_p$  durante el enfriamiento y recalentamiento a lo largo de la región de transición vítrea a dos velocidades diferentes. [2]

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Estudio calorimétrico

Luego, la  $T_f'$  (temperatura ficticia) se puede determinar a partir de la adecuada integración de las curvas de  $C_p$  o Heat Flow durante el calentamiento utilizando DSC o DTA, como se ve en la Fig.7.5.1.3.



**Fig.7.5.1.3:** Capacidad calorífica versus la temperatura.  $T_f'$  es la temperatura límite ficticia alcanzada por el vidrio durante el enfriamiento por debajo de  $T_g$ . [2]

7.5.2 Determinación de  $\Delta H^*$

Dado que las temperaturas características,  $T_g$  y  $T_f'$ , las cuales denotan que la transición vítrea depende de la velocidad de enfriamiento o calentamiento  $q$ , dado que esta dependencia proviene de la dependencia de la temperatura con los tiempos de relación  $\tau_i$ , a partir de los datos provenientes de las curvas de calentamiento de DSC o DTA, se puede determinar la energía de activación  $\Delta H^*$  para el tiempo de relajación estructural.

Se destacan dos técnicas:

- La primera técnica se basa en la medida de la temperatura de transición vítrea  $T_f$  como función de la velocidad de calentamiento  $q_h$ . Una restricción necesaria es que antes de realizar el calentamiento, el vidrio debió ser enfriado desde una temperatura por encima hasta una temperatura justo por debajo de la región de transición vítrea a una velocidad  $q_c$  igual o proporcional a  $q_h$ . De esta manera se obtiene:

$$d \ln q_h / d (1/T_f) = -\Delta H^* / R \tag{ec.4}$$

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Estudio calorimétrico

- La segunda técnica implica la medida de la temperatura límite ficticia  $T'_f$  en función de la velocidad de enfriamiento  $q_c$ . La única restricción experimental consiste en que el enfriamiento debe comenzar por encima y terminar justo por debajo de la región de transición vítrea [2].

$$d \ln q_c / d (1/T'_f) = -\Delta H^*/R \quad (\text{ec.5})$$

### 7.5.3 Procedimiento experimental

La Temperatura de Transición Vítrea de cada una de las muestras en estudio se adquirió a partir de los correspondientes termogramas obtenidos mediante la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido. Las medidas se realizaron en un rango de temperaturas de 25°C a 600°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

De los datos obtenidos de las curvas de calentamiento de DSC, se puede determinar la energía de activación para el tiempo de relajación estructural ( $\Delta H^*$ ). En este caso se utilizó una técnica que se basa en la medida de la temperatura de transición vítrea  $T_f$  como función de la velocidad de calentamiento  $q_h$ . Esta medida de  $T_f$  se hace en todos los casos en el rango de ( $T_g - 50$ ) y ( $T_g + 50$ ), siendo  $T_g$  la temperatura de transición vítrea obtenida anteriormente de la curva realizada a 10°C/min a lo largo de todo el rango de temperaturas.

Para obtener los valores de  $\Delta H^*$  de las composiciones  $x=0.2$ , 0.5 y 0.7 de cada sistema, se realizaron rampas de calentamiento-enfriamiento usando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) a diferentes velocidades: 20°C/min, 15°C/min, 10°C/min y 5°C/min.

Una restricción necesaria de acuerdo con la explicación anterior es que antes de realizar el calentamiento el vidrio debe ser enfriado desde una temperatura por encima hasta una temperatura por debajo de la región de transición vítrea a una velocidad  $q_c$  igual o proporcional a  $q_h$ .

De esta manera se obtiene:

$$\frac{d \ln q_h}{d(1/T_f)} = -\Delta H^*/R$$

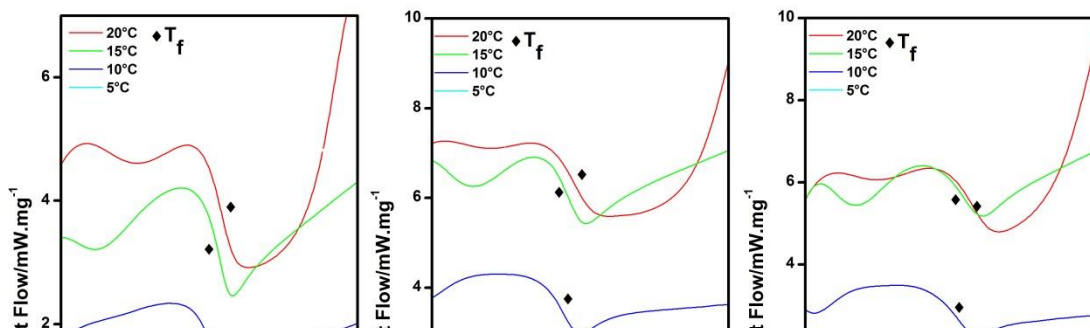
#### 7.5.4 Determinación de la $T_g$

Las curvas de DSC se obtuvieron durante la etapa de calentamiento usando un SDT-Q600 de TA INSTRUMENTS y cápsulas de Aluminio. Se pesaron aproximadamente 10 mg de muestra en polvo (pulverizada previamente en mortero de ágata). El barrido se realizó en el rango de temperaturas de 25°C-600°C mientras que el valor de la  $T_g$  de cada muestra se obtuvo a partir de la curva de 10°C/min.

Luego, haciendo uso nuevamente de 10-15 mg de muestra se realizaron ciclos de calentamiento - enfriamiento sobre la misma muestra (misma capsula), evitando alcanzar la temperatura de cristalización de cada una de ellas para impedir el crecimiento cristales. Dichos ciclos se realizaron alrededor de la  $T_g$  y fueron en el siguiente orden:  $q_h$ : 20K/min –  $q_c$ : 15K/min;  $q_h$ : 15K/min –  $q_c$ : 10K/min;  $q_h$ : 10K/min –  $q_c$ : 5K/min;  $q_h$ : 5K/min –  $q_c$ : 5K/min.

En las Fig. 7.5.4.1: a), b), c) y d) se muestran sólo las rampas del ciclo de calentamiento para cada uno de los sistemas en las composiciones  $x=0.2$ ,  $X=0.5$  y  $X=0.7$ .

En las figuras se puede observar el típico cambio de pendiente que indica la transición desde el estado vítreo hacia un estado de líquido sobre enfriado.



↑exo

Fig.7.5.4.1- a)  $x\text{MgO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

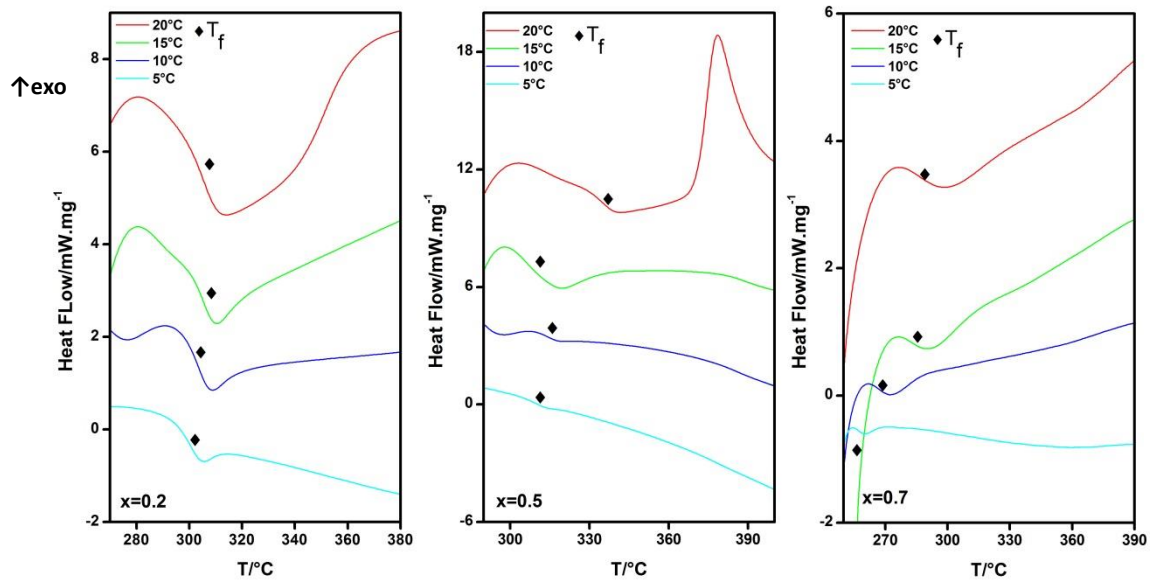


Fig.7.5.4. 1- b)  $x\text{CaO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

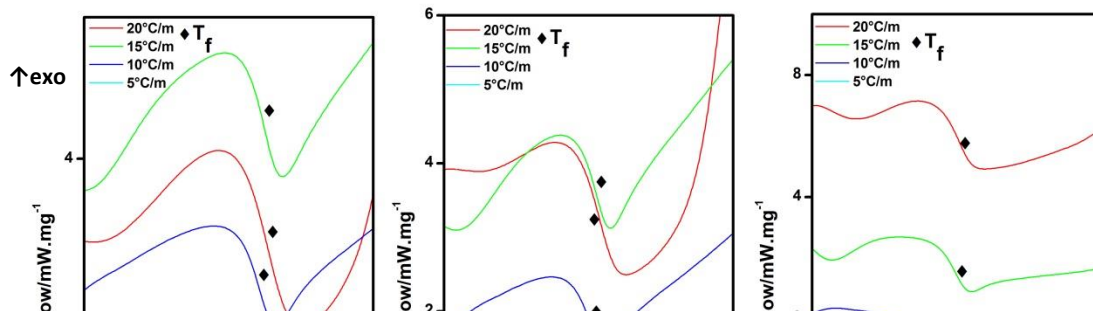




Fig.7.5.4.1 - c)  $x\text{SrO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

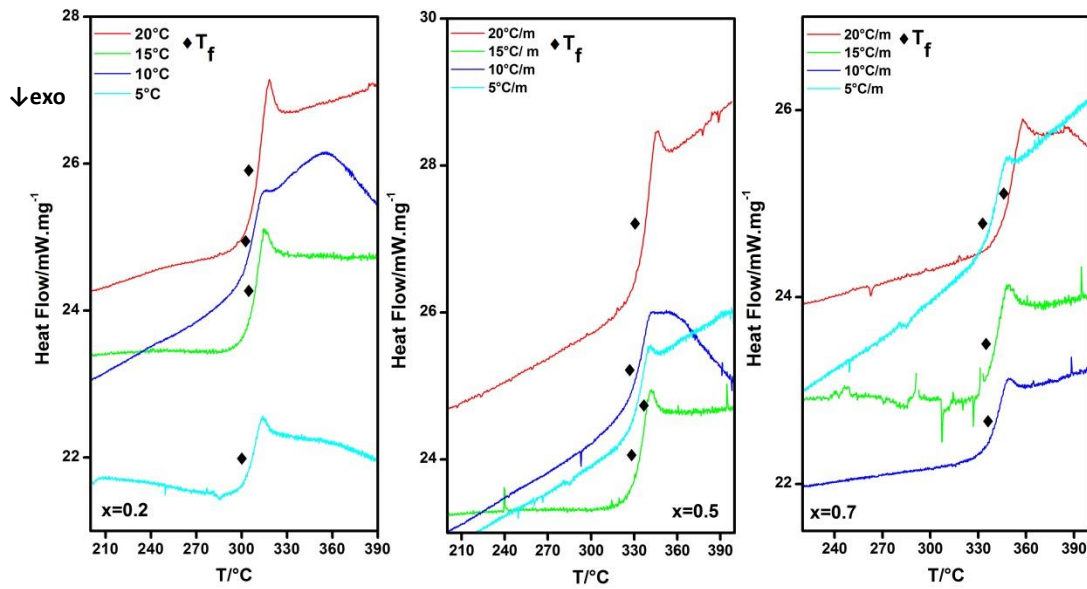


Fig.7.5.4.1 - d)  $x\text{BaO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$

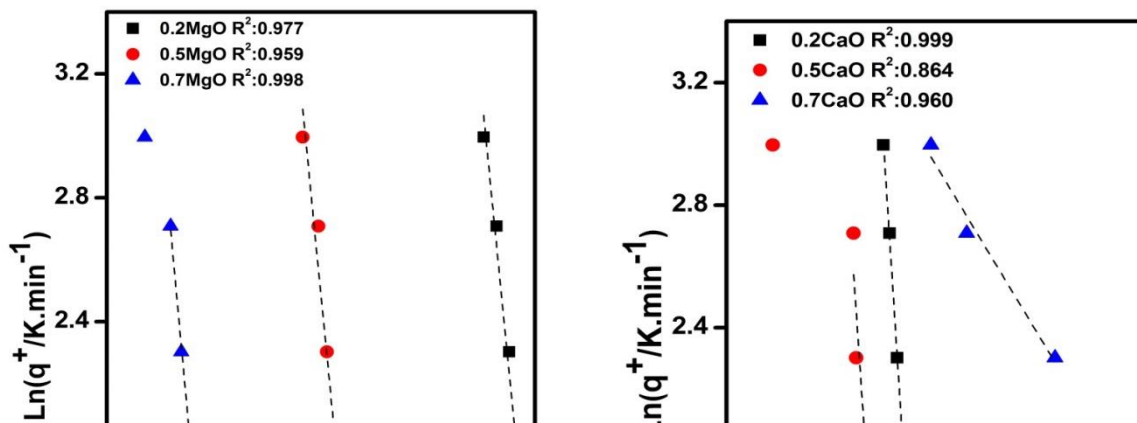
En la Fig.7.5.4.2 se muestran los valores de temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) para cada una de las composiciones de todos los sistemas.



**Fig.7.5.4.2:** Valores de  $T_g$  (°C) para cada uno de los sistemas.

En la Fig.7.5.4.3: a), b), c) y d) se representa el logaritmo natural de las velocidad de calentamiento en función de  $10^3/T_f$  para los diferentes sistemas, en tres composiciones: X=0.2, X=0.5 y X=0.7.

A partir de la pendiente de cada una de las curvas se obtuvo el valor de  $\Delta H^*$  de cada una de las muestra, como se listan en la Tabla 7.5.4.1.



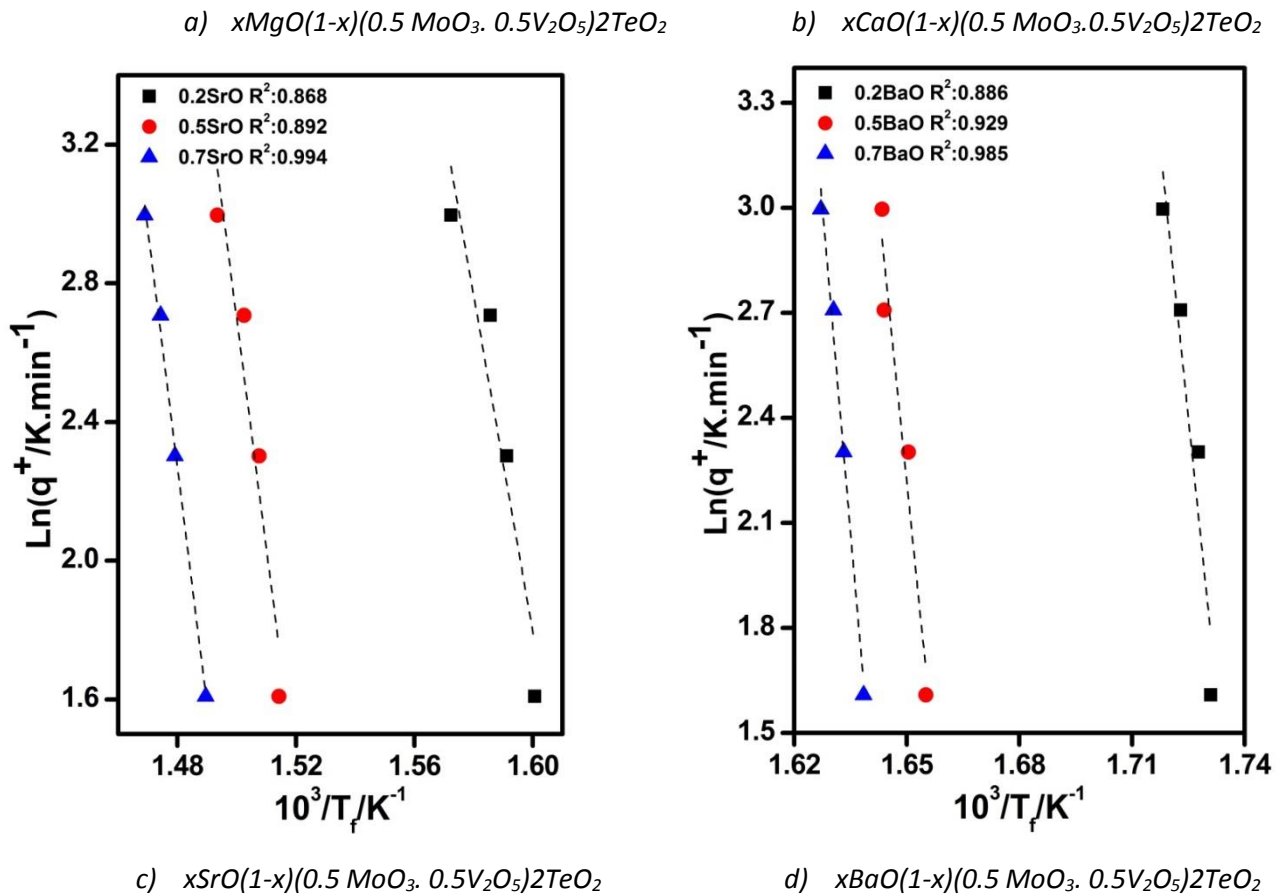


Fig.3: a), b), c) y d): Logaritmo de  $q^+$  en función de  $10^3(T_f)^{-1}$ .

$X=0$		$\Delta H^* = -694 \text{ kJ.mol}^{-1}$	
$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ba^{2+}$
X=0.2	X=0.2	X=0.2	X=0.2
$\Delta H^* = 527 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 591 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 403 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 860 \text{ kJ.mol}^{-1}$
X=0.5	X=0.5	X=0.5	X=0.5
$\Delta H^* = 532 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 560 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 550 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 872 \text{ kJ.mol}^{-1}$
X=0.7	X=0.7	X=0.7	X=0.7
$\Delta H^* = 568 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 63 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 552 \text{ kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^* = 1028 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Tabla 7.5.4.1:** Entalpía de relajación para todos los sistemas.

### 7.5.5 Discusión

Moynihan et al. describen muy bien en su trabajo [2] que cuando la velocidad de calentamiento es lenta el valor de la  $T_g$  disminuye y esto es lo que podemos observar en la mayoría de los termogramas de las Fig. 7.5.4.1) a-d. Luego, cuando el fundido es enfriado pasando a través de la región de transición vítrea, se genera un gran aumento en el tiempo de relajación para una dada velocidad de enfriamiento ( $q$ ) dando como resultado una estructura que se encuentra “fija o congelada” formando ahora un sistema sólido. Luego, cuando recalentamos el sistema, el flujo de calor es proporcional a la capacidad calorífica  $C_p$  (Fig. 7.5.4.1) y la temperatura característica  $T_g$  (o  $T_f$ ) refleja de alguna manera las características de la estructura anteriormente congelada. Esta dependencia con el tiempo de relajación se puede explicar a través de la ecuación de Tool-Narayanaswamy (ec.2, [2]). Luego, de la relación entre la dependencia de la temperatura con el tiempo de relación estructural y la velocidad de calentamiento o enfriamiento, podemos obtener los valores de entalpía de activación  $\Delta H^*$  para la relajación estructural como vemos en la (ec.3).  $\Delta H^*$  es una magnitud importante que refleja la estabilidad relativa de la matriz vítrea, en nuestro caso  $(0.5V_2O_5.0.5MoO_3)2TeO_2$ .

De acuerdo con Moynihan [2] si limitamos los ciclos de calentamiento – enfriamiento a una pequeña región alrededor de la  $T_g$  podemos obtener la dependencia de la temperatura, donde se observa el salto en el  $C_p$  ( $T_f$ ), con las velocidades de calentamiento en una forma tipo Arrhenius (ec.4). A partir de la pendiente podemos estimar la entalpía de activación asumiendo que en este

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Estudio calorimétrico

pequeño rango se comporta de manera lineal, como observamos en las Fig. 7.5.4.3 para una misma matriz modificada con cuatro cationes divalentes diferentes. Por otro lado, podemos ver los valores de  $\Delta H^*$  en la Tabla 7.5.4.1, donde también hemos agregado el valor para la matriz pura de manera de poder realizar una mejor comparación.

De la Fig. 7.5.4.3 pudimos ver que, cuando el contenido de óxido modificador es bajo ( $x=0.2$ ) existen grandes diferencias en los valores de  $\Delta H^*$  con respecto a la matriz pura para todos los sistemas estudiados, que van desde aproximadamente 15% para el sistema modificado con  $\text{Ca}^{2+}$  hasta aproximadamente 41% para el sistema modificado con  $\text{Sr}^{2+}$ . Luego, cuando la concentración de modificador aumenta ( $x=0.7$ ) el catión más pequeño ( $\text{Mg}^{2+}$ ) no presenta cambios notables mientras que el sistema con  $\text{Ca}^{2+}$  muestra una brusca disminución (63kJ/mol) mostrando ser el sistema con menor estabilidad con respecto a la matriz pura, lo cual podría justificar las dificultades que tuvimos para evitar que cristalizara durante su síntesis (se requirieron aproximadamente 200°C más de temperatura para lograr la fusión que para el resto de las muestras sintetizadas). Por otro lado, podemos ver que para los sistemas modificados con cationes de mayor tamaño, el sistema modificado con  $\text{Sr}^{2+}$  muestra un considerable aumento en los valores de  $\Delta H^*$  de aproximadamente un 27% mientras que el sistema modificado con  $\text{Ba}^{2+}$  solo muestra un aumento aproximadamente del 16% con respecto a la matriz pura.

En comparación con los resultados obtenidos por E. Cardillo et al. [3] donde estudiaron la misma matriz vítrea que en nuestro trabajo pero modificada con cationes monovalentes, cuando la concentración de modificador monovalente es pequeña no observan cambios significativos en los valores de  $\Delta H^*$  con respecto a la matriz pura. Luego, podemos decir que la modificación con cationes divalentes (mayor carga) causa a la matriz vítrea una modificación mucho más evidente pero a la vez deja en todos los casos (excepto para el sistema modificado con  $\text{Ba}^{2+}$ ) una matriz con una estabilidad relativa menor que la matriz pura.

A partir de los resultados anteriores, podemos observar que la estabilidad de la matriz

vítrea en este trabajo depende de la naturaleza y del tamaño del catión del óxido modificador aun cuando los valores de  $T_g$  se ven afectado de una manera diferente principalmente en el caso de los cationes  $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$ :  $T_{g\text{Sr}} \gg T_{g\text{Mg}} > T_{g\text{Ba}} > T_{g\text{Ca}}$  cuando la concentración de modificador  $x \rightarrow 1$ .

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Estudio calorimétrico

Luego, es evidente que menores valores de  $T_g$  no siempre conlleva a menores valores de  $\Delta H^*$ , por lo menos en los sistemas vítreos estudiados en este trabajo.

### 7.5.6 Conclusiones

Hemos estudiado la relajación de una matriz vítrea de teluro modificada con cuatro cationes divalentes diferentes ( $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$ ) y pudimos observar que la estabilidad de la matriz vítrea depende del tamaño y de la naturaleza del catión del óxido modificador. Por otro lado, dado que los valores de  $\Delta H^*$  para el sistema modificado con BaO son mayores que para el resto de los sistemas, podemos decir que dicho sistema tiene menor tendencia al *aging* (envejecimiento).

### Referencias

[1] Cornelius.T. Moynihan, "Correlation between the width of the glass transition región and the temperatura dependence of the viscosity of high-Tg glasses", J. Am. Ceram. Soc. 76 /5/ 1081-87 (1993).

[2] C.T. Moynihan, S.K. Lee, M. Tatsumisago, T. Minami. "Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from DTA and DSC experiments", Thermochemica Acta 280/218 (1996) 153-162.

[3] E.C. Cardillo, S. Terny, M.A. Frechero, Thermochemica Acta 566 (2013) 10– 14.

## 7.6 Formalismos de la Impedancia.

Las propiedades dieléctricas son de especial interés cuando vidrios o cerámicas son usados como elementos capacitivos o aislantes para aplicaciones electrónicas. La constante dieléctrica ( $\epsilon$ ), el factor de pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) y la fuerza dieléctrica usualmente determinan la idoneidad de un material en especial para estas aplicaciones. Las variaciones de las propiedades dieléctricas con a frecuencia ( $f$ ), el campo de fuerza ( $E$ ) y alguna otra variable del circuito influencia su performance. Factores medioambientales como la temperatura ( $T$ ), humedad y niveles de radiación también influyen en las aplicaciones dieléctricas. [1]

### 7.6.1 Funciones relacionadas a la impedancia

Hay otra variedad de medidas o cantidades derivadas relacionadas con la impedancia que generalmente juegan un papel importante en la espectroscopia de impedancia.

Las medidas de la relajación eléctrica en vidrios conductores iónicos y fundidos son usualmente llevadas a cabo en el dominio de las frecuencias. Típicamente se mide, o la conductancia paralela ( $G$ ) y la capacitancia ( $C$ ) de la muestra usando un puente de admitancia o la magnitud de la impedancia de la muestra  $|Z|$  y el ángulo de fase  $\theta$  entre la señal de entrada y la de salida usando un impedancímetro. Estos resultados pueden luego ser expresados en términos de las partes reales de la permitividad compleja  $\epsilon'$  y la conductividad compleja  $\sigma'$ :

$$\epsilon' = Cl/a\epsilon_0 = l \cos\theta/a\omega \epsilon_0 |Z| \quad (\text{ec.1})$$

$$\sigma' = Gl/a = l \sin\theta/a |Z| \quad (\text{ec.2})$$

Donde  $l$  es el espesor de la muestra,  $a$  la sección transversal de la muestra,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $\omega$  la frecuencia angular. A partir de  $\epsilon'$  y  $\sigma'$  se pueden calcular cuatro cantidades eléctricas complejas diferentes que han sido utilizados de diversas maneras para caracterizar la respuesta eléctrica dependiente de la frecuencia de vidrios conductores iónicos y fundidos [2]:

- **Permitividad compleja:**  $\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon' - i\sigma' / \omega \epsilon_0$  (ec.3)

- **Conductividad compleja:**  $\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' = i\omega\epsilon_0 \epsilon^*$  (ec.4)

- **Módulo eléctrico complejo:**  $M^* = M' + iM'' = 1 / \epsilon^*$  (ec.5)

- **Resistividad compleja:**  $\rho^* = \rho' - i\rho'' = 1 / \sigma^* = M^* / i\omega\epsilon_0$  (ec.6)

Dos propiedades características del material, definidas en términos de las cantidades presentes en la (ec.4) son la conductividad dc que implica el desplazamiento a largo alcance de los portadores de carga móviles,  $\sigma_{dc}$  (cuando  $\omega \rightarrow 0$ ) y la constante dieléctrica a alta frecuencia,  $\epsilon_\infty$  (cuando  $\omega \rightarrow \infty$ ). Sin embargo, hoy en día, el análisis de este tipo de datos tiende a enfocarse en la dependencia con la frecuencia de la parte real de la conductividad o del módulo complejo.

El formalismo del módulo eléctrico,  $M^*$ , fue desarrollado por primera vez por Macedo et al. [3-4] quien consideró a la respuesta eléctrica como función de la frecuencia de una manera análoga a la relajación mecánica de la tensión de cizallamiento en líquidos, donde un sistema que se encuentra inicialmente en equilibrio es perturbado. La cinética del acercamiento hacia un nuevo estado de equilibrio se describe en términos de una función de relajación en el dominio del tiempo  $\phi(t)$ . En el dominio del tiempo, la relajación (a cero para tiempos largos) del campo eléctrico  $E(t)$  en un conductor iónico bajo la influencia del vector de desplazamiento constante  $D$  a tiempo cero está dado por:

$$E(t) = E(0) \int_0^\infty g(\tau) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (ec.7)$$

Donde  $\phi(t)$  es la función de relajación del campo eléctrico,  $\tau$  es el tiempo de relajación del campo eléctrico y  $g(\tau)$  es la función de probabilidad de densidad normalizada para  $\tau$ . En el dominio de la frecuencia, la relajación del campo eléctrico se describe en términos del módulo eléctrico  $M^*$ :

$$M^* = M' + iM'' = M_\infty \int_0^\infty g(\tau) \left[ \frac{i\omega\tau}{(1+i\omega\tau)} \right] d\tau \quad (ec.8)$$



7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia

La escala de tiempo para la relajación del campo eléctrico es parametrizada por el tiempo de relajación  $\langle\tau\rangle$ , cuyo valor está dado por:

$$\langle\tau\rangle = \int_0^{\infty} g(\tau)\tau d\tau = \epsilon_0 \epsilon_{\infty} / \sigma = \epsilon_0 / M_{\infty} \sigma \quad (\text{ec.9})$$

La mayor parte de la relajación del campo eléctrico se espera que ocurra a ciertas frecuencias cercanas a la frecuencia donde  $\omega\langle\tau\rangle=1$ . Esta frecuencia característica se corresponde directamente con la frecuencia del máximo de  $M''$  y con el rango de frecuencias donde  $M'$  cambia rápidamente.

La característica más importante del análisis de los datos de la relajación eléctrica para vidrios conductores, la cual se centra en la dependencia con la frecuencia de  $\sigma'$ , es que generalmente da una interpretación muy literal: la medida del flujo de carga eléctrica debida a la movilidad de portadores de carga móviles (iones, polarones o ambos).

Sin embargo, si se realiza un análisis completo (con todos los formalismos anteriormente descritos) del comportamiento de la relajación eléctrica de los sistemas es posible entender con más profundidad la forma en que el sistema responde ante la aplicación de un campo eléctrico externo.

Debido a lo expresado anteriormente, el objetivo del presente capítulo es estudiar las diferencias provocadas sobre las propiedades estructurales y eléctricas generadas por cuatro óxidos alcalino térreos (MgO, CaO, SrO y BaO) sobre la misma matriz vítrea de telurio  $(0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5)_2\text{TeO}_2$ .

## 7.6.2 Resultados y discusión

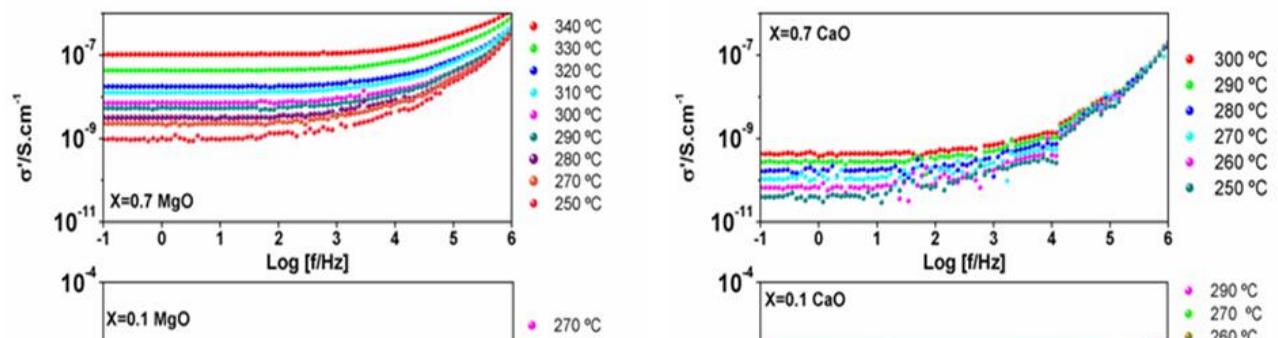
La Fig.7.6.2.1 muestra los espectros de conductividad de la parte real de la conductividad compleja ( $\sigma'$ ) de todos los sistemas para los extremos de concentración ( $x=0.1$  y  $x=0.7$ ) de óxido alcalino terreo, para un rango similar de temperaturas. Este es un método bien establecido para la caracterización de la dinámica de hopping de los portadores de carga. La respuesta eléctrica muestra cambios significativos en ambos extremos de las composiciones ( $x=0.1$  y  $x=0.7$ ), no solo

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia en magnitud sino también en la forma de los espectros.

Para la composición  $x=0.1$  de todos los sistemas se observa que la  $\sigma_{dc}$  se extiende a lo largo de 6 órdenes de magnitud o más dependiendo de la composición, sobre el eje de las  $x$  ( $\text{Log [f/Hz]}$ ) en el rango de las bajas frecuencias. Mientras que para  $x=0.7$ , los espectros se ven considerable ruidosos y son bastante diferentes entre los sistemas en estudio. Adicionalmente, si prestamos atención al rango de altas frecuencias, las diferencias que se observan son aún mayores que las observadas a bajas frecuencias.

Luego, se observa que las composiciones con bajo contenido de óxido modificador muestran una gran dependencia de la conductividad con la temperatura mientras que las composiciones con alto contenido de óxido modificador muestran una pequeña y casi imperceptible dependencia. Pero donde sí notamos una diferencia es en la pendiente de la conductividad a altas frecuencias. Mientras que la muestra modificada con  $\text{Ca}^{2+}$  muestra una pendiente con un valor de aproximadamente 1, las muestras modificadas con cationes de mayor tamaño muestran una pendiente con valores decrecientes, lo cual es signo de las interacciones entre los iones o de un mecanismo cooperativo.

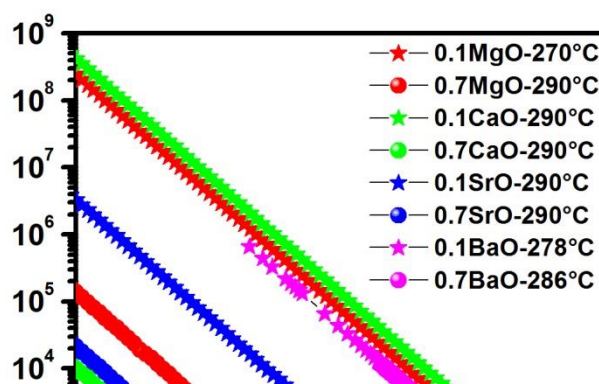
En este caso las muestras modificadas con  $\text{Mg}^{2+}$  quedan fuera de la discusión debido a que como ya hemos demostrado anteriormente [5], este sistema en ningún momento alcanza una conductividad iónica y en todo el rango de composiciones la respuesta eléctrica se debe a los polarones. A partir de dichos resultados, deducimos que no debe ser posible para el catión  $\text{Mg}^{2+}$  moverse libremente dentro de la matriz vítrea de telurio para poder actuar como un portador de cargas.



**Fig. 7.6.2.1:** Parte real de la conductividad compleja ( $\sigma'$ ) para las composiciones  $x=0.1$  y  $x=0.7$  de todos los sistemas en función de  $\text{Log } f$ .

A su vez, de la Fig.7.6.2.2 se puede observar que la parte imaginaria de la constante dieléctrica  $\epsilon''$ , no muestra ningún tipo de relación directa con el radio del catión. Una vez más, al igual que en los espectros de conductividad, el comportamiento del catión  $\text{Sr}^{2+}$  es diferente en comparación a los demás cationes alcalinos térreos.

Lic. C. S. 7



**Fig.7.6.2.2:** Parte imaginaria de la constante dieléctrica en función de la frecuencia para cada composición en estudio para temperaturas similares.

Para las composiciones con bajo contenido de óxido modificador ( $x=0.1$ ) no se observa ningún pico de pérdida. No obstante, para altas concentraciones de óxido modificador ( $x=0.7$ ) aparece un incipiente pico de pérdida a altas frecuencias (por encima de  $10^5$  Hz). Sin embargo, esto se hace menos evidente cuando se trata del catión de mayor tamaño ( $Ba^{2+}$ ).

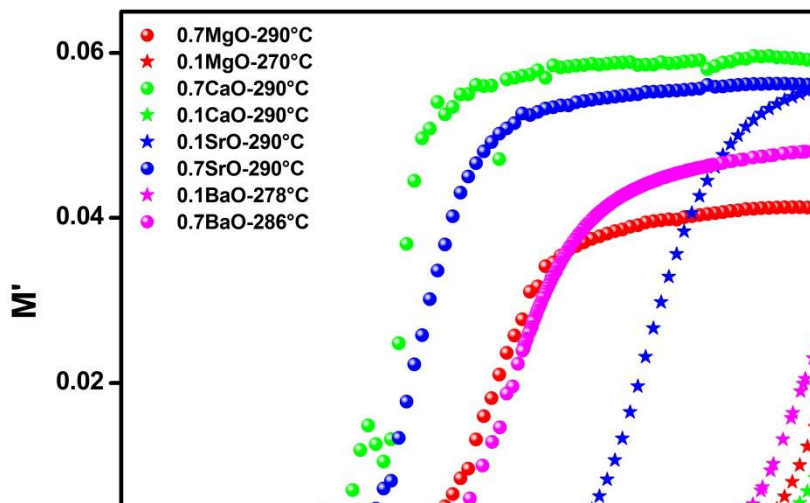
En esta figura notamos que todas las composiciones con  $x=0.7$  alcanzaron menores valores de  $\epsilon''$  para cada frecuencia, comparado con las composiciones con  $x=0.1$  (alrededor de 4 órdenes de magnitud). Pero cuando el óxido modificador era SrO, el comportamiento fue un tanto diferente. Para  $x=0.7$ , el valor de  $\epsilon''$  fue similar al correspondiente al sistema modificado con CaO para la misma composición, mientras que para  $x=0.1$  de SrO su valor fue dos órdenes de magnitud menor que para los demás cationes.

A pesar de la presencia de pequeños picos de pérdida, los datos obtenidos no son los suficientes como para obtener información acerca del comportamiento de la distribución de los tiempos de relajación de la permitividad. Sin embargo, cuando la concentración de óxido modificador es alta un régimen de pérdida constante surge para los cationes de mayor tamaño.

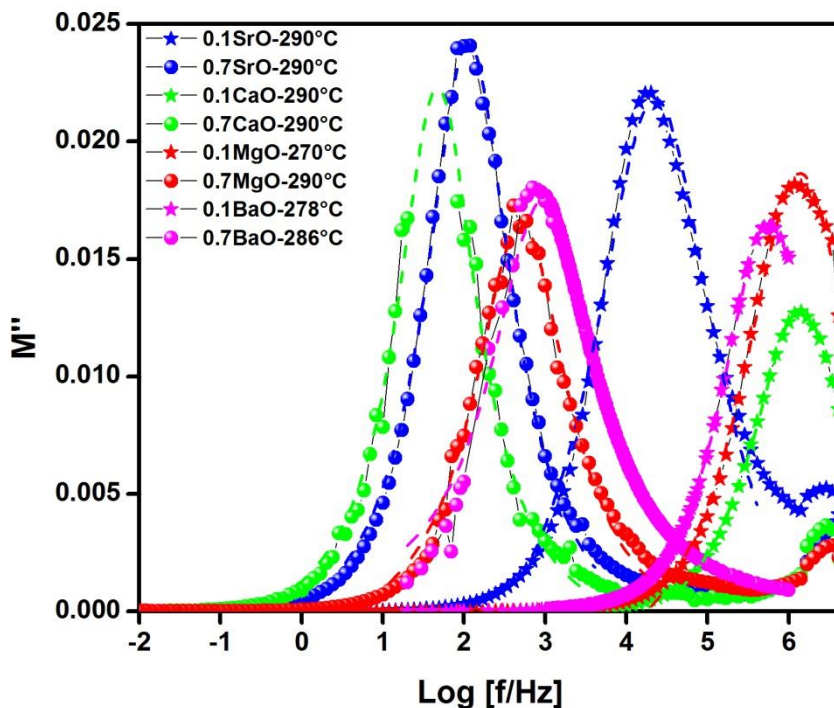
## 7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia

Luego, como hemos discutido previamente, el módulo eléctrico  $M^*$  corresponde a la relajación del campo eléctrico en el material cuando el desplazamiento eléctrico permanece constante [6]. Este tipo de espectros nos permiten obtener información acerca del mecanismo de relajación cuando el pico de pérdida dieléctrica no se observa lo suficientemente claro en el espectro.

La dependencia con la frecuencia de las partes real ( $M'_{(f)}$ ) e imaginaria ( $M''_{(f)}$ ) del módulo eléctrico calculadas se muestran en las *Figs.7.6.2.3* y *7.6.2.4* para temperaturas seleccionadas similares de cada sistema estudiado. En la *Fig. 7.6.2.3* vemos que las curvas de  $M'_{(f)}$  tienden a cero a bajas frecuencias y a altas frecuencias tienden a ser constantes e independientes de la frecuencia, indicando que la dispersión inicial en  $M'$  y  $M''$  se deben a la relajación en la conductividad. El hecho de que  $M'$  tienda a cero a bajas frecuencias también indica que la polarización del electrodo tiene un efecto insignificante sobre el análisis de los datos cuando estos se presentan como el módulo eléctrico. Por otro lado, las curvas de  $M''_{(f)}$  en la *Fig.4* son bien simétricas mostrando la presencia de un único proceso de relajación. Además, los máximos de dichos picos simétricos se mueven hacia menores frecuencias cuando la concentración de óxido modificador es alta. Nuevamente, la muestra con  $x=0.1$  de SrO posee un comportamiento diferente al de los otros cationes alcalino térreos, el máximo en la curva de  $M''_{(f)}$  se observa a menores frecuencias (alrededor de dos órdenes de magnitud).

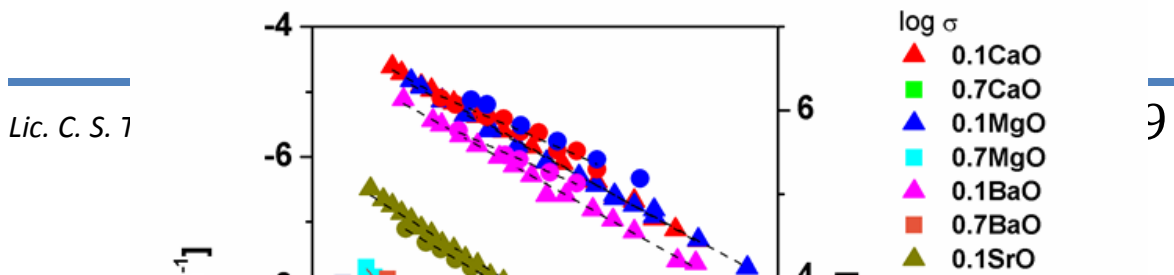


**Fig. 7.6.2.3:** Dependencia con la frecuencia de la parte real del módulo eléctrico calculada para cada sistema estudiado a temperaturas similares.

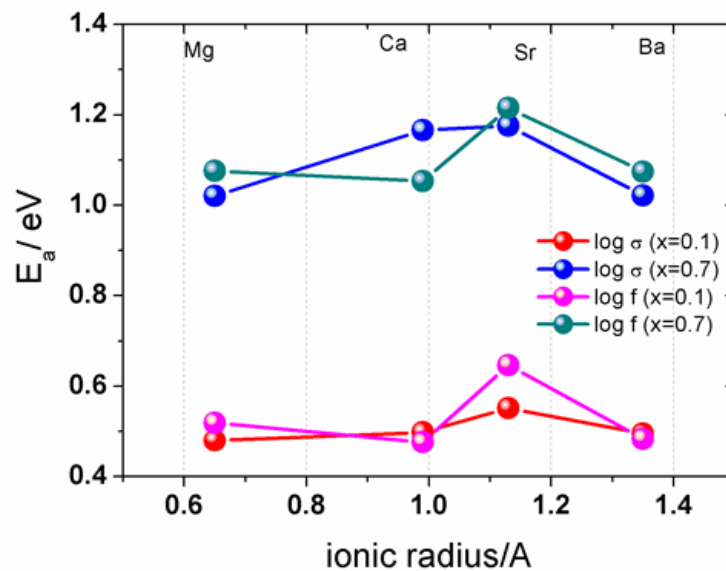


**Fig. 7.6.2.4:** Dependencia con la frecuencia de la parte imaginaria del módulo eléctrico calculada para cada sistema estudiado a temperaturas similares.

La dependencia con la temperatura de la conductibilidad  $dc$  mostrada en la Fig.7.6.2.1 se puede describir de buena manera por la ley de Arrhenius, la cual refleja el proceso de hopping es activado térmicamente para cada composición. La energía de activación para el hopping del portador de carga para cada composición se obtiene de la pendiente de la Fig.7.6.2.5 y se grafica en la Fig.7.6.2.6 como función del radio del catión alcalino terreo.



**Fig. 7.6.2.5:** Dependencia con la temperatura de la conductividad dc y de la frecuencia de relajación ( $\tau^{-1}$ ), obtenida del máximo de la parte imaginaria calculada a partir del espectro del módulo eléctrico.



**Fig. 7.6.2.6:** *Energía de activación del hopping del portador de carga para cada composición como función del radio de los cationes alcalino térreos.*

Considerando que la conductividad  $ac$  del ion o salto del polaron se puede expresar a través de la transformada de Fourier de la derivada con el tiempo de  $\Phi(t)$  [7-8]:

$$\sigma^*(\omega) = \frac{1}{\epsilon_\infty} \left[ 1 - \int_0^\infty \left( -\frac{d\phi}{dt} \right) e^{-j\omega t} dt \right] \quad (\text{ec.10})$$

La cual se puede ajustar perfectamente con la función de relajación exponencial de Kohlraush, que tiene la forma:  $\Phi(t) = \exp(-(t/\tau)^{1-n})$  con  $0 < (1-n) \leq 1$ . El tiempo de relajación característico  $\tau$  se encuentra térmicamente activado a través de la energía de activación de la conductividad dc. El Modelo de Acoplamiento (Coupling Model) [9-10] representa la dependencia exponencial extendida con el tiempo de la función de relajación como consecuencia del cooperativismo entre los portadores de carga (iones o polarones) [11] en proceso de difusión de las partículas. Inicialmente, comienza con saltos independientes de los portadores hacia sitios vecinos disponibles con una función de correlación exponencial:  $\Phi(t) = \exp(-t/\tau_0)$  cuyo tiempo de relajación es  $\tau_0$ . Los portadores no pueden realizar dichos saltos al mismo tiempo, debido a sus interacciones y correlaciones. Dichas interacciones son las responsables del descenso en la

velocidad de relajación para tiempos largos y debido a esto, la función de correlación cambia de una función tipo Debye a una función de Kohlraush, donde  $n$  es una medida de los efectos de cooperación. Un resultado importante del Modelo de Acoplamiento es que el tiempo de relajación efectivo  $\tau$  se relaciona con  $\tau_0$  mediante la siguiente ecuación:

$$\tau = [t_c^{-n} \tau_0]^{1/(1-n)} \quad (\text{ec.11})$$



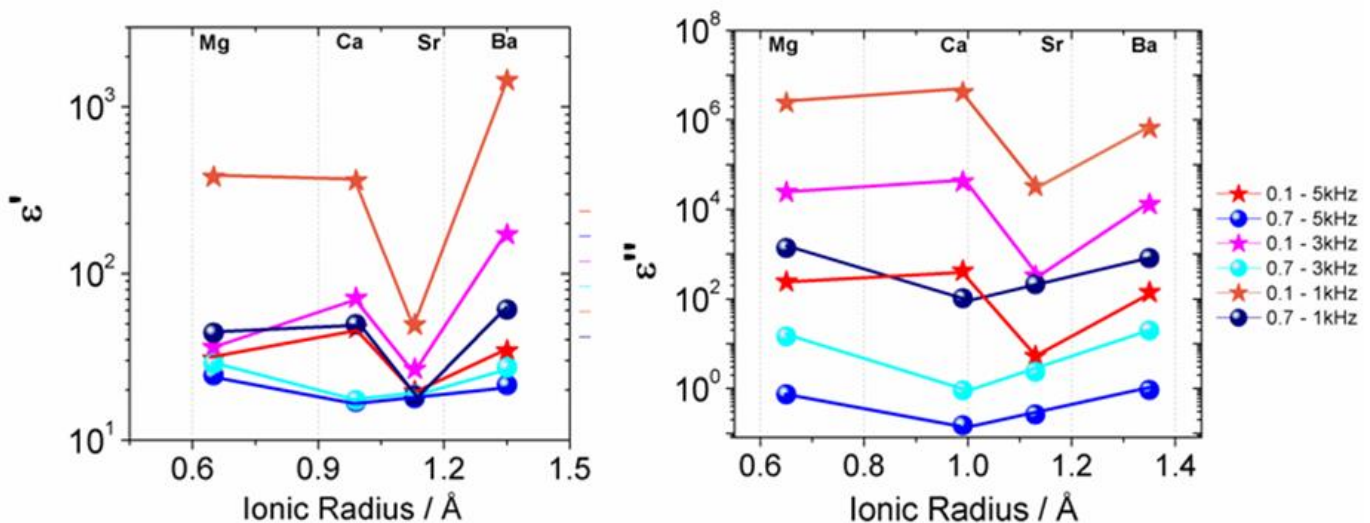
7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia

Para portadores de carga vibrando en sus sitios y saltando hacia sitios vecinos a través de barreras de energía  $E_a$ , el tiempo de relajación para un salto independiente está dado por:  $\tau_o(T) = \tau_\infty \exp(E_a / kT)$ . Donde la reciproca de  $\tau_\infty$  es la frecuencia del intento del portador de carga. Luego, podemos ver que la energía de activación para la conductividad  $dc$  o  $\tau$  puede ser mayor que la barrera de energía dada por la siguiente ecuación:

$$E_{dc} = E_a / (1 - n) \tag{ec.12}$$

El aumento en la magnitud de la interacción conlleva un mayor grado de cooperativismo en el proceso de hopping que se corresponde con un mayor valor en el parámetro de acoplamiento  $n$  y consecuentemente, una mayor energía de activación para el transporte iónico de largo alcance [12]. Luego, a partir de nuestros resultados presentados en las Fig. 7.6.2.5 y 7.6.2.6 podemos asumir que las interacciones entre los portadores de carga son escasas ( $n \approx 0$ , como se esperaba a partir de la forma de la curva de  $M''(f)$ ).

Con el fin de hacer más exhaustivo nuestro análisis sobre los 4 sistemas en estudio, se graficaron en las Fig. 7.6.2.7 a y b la parte real e imaginaria de  $\epsilon^*$  respectivamente, para valores de frecuencias seleccionados.



**Fig.7.6.2.7: a)** parte real y **b)** parte imaginaria de  $\epsilon^*$  para valores de frecuencias seleccionados de todas las composiciones en estudio, a una temperatura similar.

A partir de las figuras podemos ver que el cambio observado en los valores de  $\epsilon^*$  no tiene un comportamiento monótono con la variación del radio del catión alcalino terreo. Pero es importante notar que, para bajas concentraciones de óxido modificador ( $x=0.1$ ) el sistema modificado con SrO es el que posee un comportamiento diferente al de los demás sistemas. Para las frecuencias graficadas, dicha composición alcanza los menores valores tanto en la parte real como en la parte imaginaria de  $\epsilon^*$ . Mientras que, para altas concentraciones de óxido modificador ( $x=0.7$ ) aparece un mínimo para el sistema modificado con CaO.

Luego, como mencionamos anteriormente, mediante este trabajo de tesis no se encontró una estricta relación entre los cambios en la respuesta eléctrica de dichos vidrios de teluro y el radio iónico del óxido modificador incorporado. Algo que había sido extensamente estudiado para el comportamiento inducido por la incorporación de óxidos monovalentes como modificadores [13-18], pero nunca en forma sistemática para modificadores alcalino térreos.

Este resultado nos fuerza a repensar en la primitiva expresión para la conductividad iónica:  $\sigma = q.N.\mu$ , asumiendo que esta ecuación para ser equivalente tanto para cationes monovalentes

como para cationes divalentes, debería ser corregida y/o modificada.

### 7.6.3 Conclusiones

En este capítulo se han estudiado las propiedades dieléctricas de cuatro sistemas vítreos de teluro modificados con cuatro óxidos alcalinos térreos diferentes (MgO, CaO, SrO y BaO). Se han

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia  
graficado los diferentes formalismos de la impedancia para los extremos de composición a diferentes temperaturas en función de la frecuencia.

Como se menciona en el texto, no se encontró una relación directa entre el comportamiento de las propiedades eléctricas y el radio del catión modificador. Por otro lado, por primera vez se ha realizado un estudio sistemático y comparativo, para los efectos de los cationes alcalinos térreos en la respuesta eléctrica de esta matriz vítrea.

### Referencias

- [1] Raouf A.H. El-Mallawany, "Tellurite glasses handbook: physical properties and data", CRC Press LLC. ISBN 0-8493-0368-0.
- [2] C.T. Moynihan, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 175-183.
- [3] P.B. Macedo, C.T. Moynihan, R. Bose, *Phys. Chem. Glasses* 13 (1972) 171.
- [4] V. Provenzano, L.P. Boesch, V. Volterra, C.T. Moynihan, P.B. Macedo, *J. Am. Ceram. Soc.* 55 (1972) 492.
- [5] S. Terny; M.A. De la Rubia; R. Alonso; J. de Frutos; M. A. Frechero, "Electrical conductivity dependence on the incorporation of MgO in Vanadium-Tellurite glasses". Enviado: SOLID STATE IONICS. 2014
- [6] A. Dutta, T.P. Sinha, P. Jena, S. Adak, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 3952–3957.
- [7] Rosario A. Gerhardt, *J. Phys. Chem. Solids*, **55**, (1994), 1491.
- [8] C. T. Moynihan, L. P. Boesch, N. L. Laberge, *Phys. Chem. Glasses*, **14**, (1973), 122.
- [9] B. V. R Chowdari, R. G. Krishnan, S. H. Goh, K. L. Tan, *J. Mater. Sci.*, **23**, (1988), 1248.
- [10] A. Ghosh, A. Pan, *Phys. Rev. Lett.*, **84**, (2000), 2188.
- [11] S. Szu, S.-G. Lu, *Physica B* 391 (2007) 231–237.
- [12] C. León. *Physical Review B* 75, (2007), 184303.

7 Parte I: Modificación con cationes divalentes: Formalismos de la Impedancia

[13] D. L. Sidebottom, PHYSICAL REVIEW B **71**, 134206 (2005).

[14] D. L. Sidebottom, PHYSICAL REVIEW B, VOLUME 63, 024301 (2000).

[15] D L Sidebottom, J. Phys.: Condens. Matter **15** (2003) S1585–S1594.

[16] E.Cardillo, R. Montani, M.A. Frechero, Journal of Non-CrystallineSolids, 356, 50-51 (2010) 2760-2763.

[17]R.A. Montani, M.A. Frechero, Solid State Ionics 158 (2003) 327– 332.

[18]R.A. Montani, M.A. Frechero, Solid State Ionics 177 (2006) 2911–2915.

## 7.7 Conclusiones generales: Parte I

Se han sintetizado 4 sistemas vítreos modificados con cationes divalentes del grupo de los metales Alcalino-térreos ( $Mg^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$ ,  $Sr^{+2}$  y  $Ba^{+2}$ ). Dicha modificación se realizó con el objeto de estudiar el efecto que ejercen tanto la carga como el tamaño del modificador sobre las propiedades eléctricas y la estructura de cada sistema, manteniendo durante todo el estudio sin modificaciones a la matriz vítrea ( $0.5MoO_3 \cdot 0.5V_2O_5 \cdot 2TeO_2$ ).

A modo de resumen se destacan dos figuras que contienen dos de las propiedades que mejor comparan a los cuatro sistemas; en las mismas se muestran los valores de OPD (*Fig.7.7.1*) y la isoterma de conducción (*Fig.7.7.2*) a 500 K para cada uno de los sistemas modificados.

A partir de la *Fig.7.7.1* se puede notar que los valores de OPD disminuyen en todos los casos con el aumento del contenido de óxido modificador. A partir de estos resultados podemos suponer que una disminución en los valores de OPD nos habla de una matriz vítrea más abierta o menos empaquetada debido a que tenemos menor cantidad de moles de O por unidad de volumen. Asimismo, para igual concentración de óxido modificador ( $x \rightarrow 1$ ) podemos observar que el efecto de re-polimerización para el sistema modificado con MgO es mayor que para los sistemas modificados con BaO, CaO y SrO, similar a lo sugerido por Sidebottom [1] para cationes pequeños.

Por otra parte, las isotermas de conductividad mostradas en la *Fig.7.7.2* muestran que en los sistemas modificados con BaO, CaO y SrO, para valores de  $x \geq 0.6$  un leve aumento en los valores de conductividad mientras que en el sistema modificado con MgO ocurre lo contrario, sus valores de conductividad continúan disminuyendo a lo largo de toda la composición. Asimismo, como ya se ha mencionado en los capítulos anteriores, el sistema modificado con MgO se ajusta perfectamente a los modelos de conducción electrónica, luego el MgO no se puede considerar como un potencial portador de carga para el sistema en estudio.

Por otro lado, todos los cationes presentan valores de conductividad a 500K en el rango de  $10^{-5}$  y  $10^{-11} S \cdot cm^{-1}$ , no acercándose a los valores normales de conductores iónicos conocidos. Además, de los estudios de espectroscopia Raman y espectroscopia FT-IR fuimos capaces de localizar las bandas fundamentales de los poliedros correspondientes a  $TeO_2$ ,  $MoO_3$  Y

8 Partell: Efecto Alcalino Térreo Mixto

$V_2O_5$ . A partir de aquí pudimos corroborar que la estructura vítrea depende considerablemente de la presencia de ( $MoO_3$  y  $TeO_2$ ) y que el vanadio no se mezcla de manera homogénea con la estructura del  $TeO_2$  en la misma manera que lo hace el  $MoO_3$  en ninguno de los sistemas aquí estudiados. De aquí comprendemos que las modificaciones inducidas, si bien tienen particularidades propias de cada catión son de alguna forma similares.

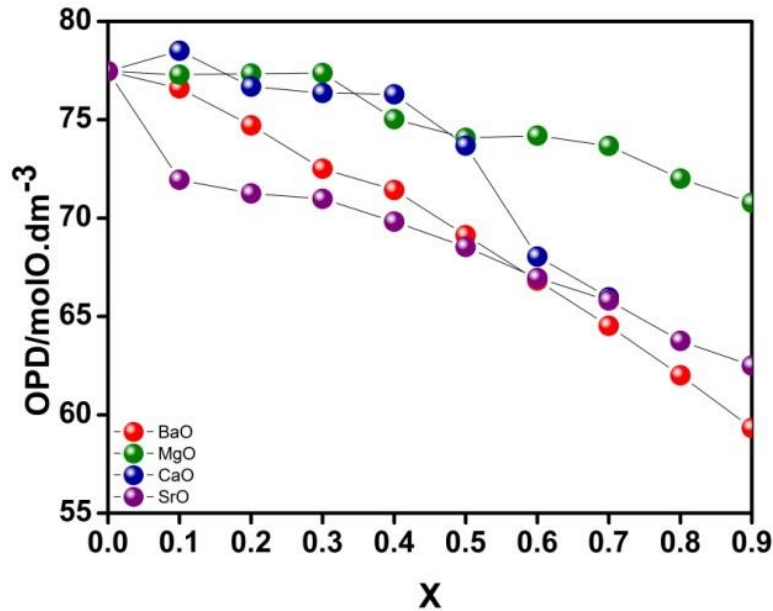


Fig.7.7.1: Valores de OPD en función de la composición para cada sistema.

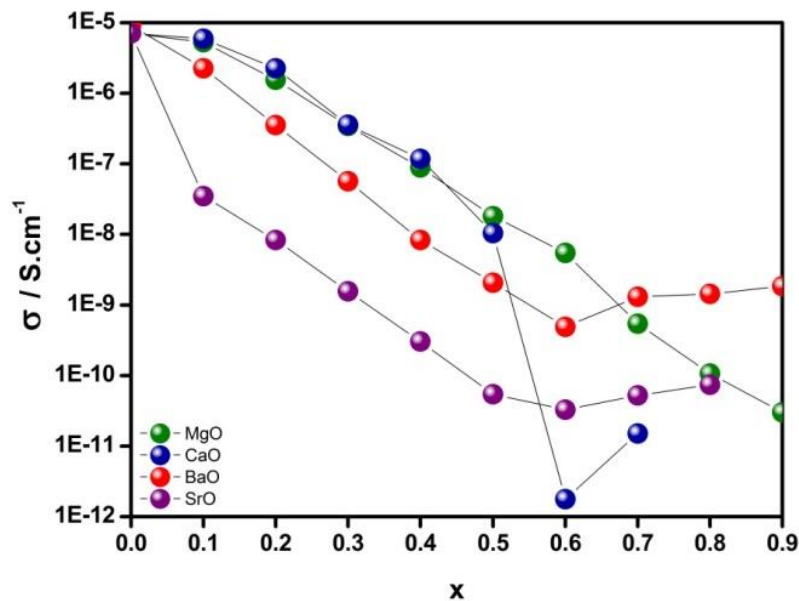


Fig.7.7. 2: Isotherma de conducción a 500 K en función de la composición.

Referencias

8 Partell: Efecto Alcalino Térreo Mixto

[1] D. L. Sidebottom. J. Phys. Condens. Matter 15 (2003) S 1585- S1594.

## **8 Parte II: Efecto Alcalino Térreo Mixto**

La mayoría de los vidrios que contienen óxidos de metales alcalinos exhiben variaciones no aditivas en ciertas propiedades cuando un catión alcalino es substituido por otro. Este fenómeno es conocido como el “efecto alcalino mixto” (EAM) y es uno de los fenómenos más intrigantes y no resueltos en la ciencia de los vidrios. Dicho efecto se manifiesta especialmente en discrepancias no aditivas en propiedades de transporte como difusión, conductividad o viscosidad. Por ejemplo, se manifiesta provocando una disminución en los valores de conductividad de sistemas alcalino mixtos (comparados con los sistemas con un único óxido alcalino) que puede ser de 3 o 4 órdenes de magnitud. El mínimo en los valores de conductividad suele ocurrir alrededor de la región donde la relación de concentración entre ambos álcalis es de aproximadamente 0.5. La magnitud del EAM también depende de la concentración total del álcali y de la temperatura a la que se realizó la medida. Generalmente el efecto disminuye a altas temperaturas y con baja concentración total de álcali [1]. Estas propiedades son llamadas comúnmente “propiedades dinámicas”, al contrario de las “propiedades estáticas” como la densidad, índice de refracción o volumen molar, las cuales presentan pequeñas desviaciones a la linealidad, a veces imperceptibles [2-3].

Dicho efecto ha sido conocido por décadas y aún sigue recibiendo mucha atención. En contraste, el “efecto alcalino térreo mixto” ha recibido relativamente poca atención. Se supone que el EATM es fenomenológicamente análogo al EAM, concierne la sustitución de un catión alcalino térreo por otro. La influencia del EATM sobre las propiedades de los vidrios es análoga al del EAM, se observan desviaciones de la linealidad de ciertas propiedades cuando un ion es substituido por otro [4-7]. Debido a que el EATM puede afectar las propiedades de los vidrios de una manera no predictiva, es importante estudiar dicho efecto desde un punto de vista tanto científico como tecnológico.

En la literatura, el EATM se ha observado como no linealidades en ciertas propiedades de varios silicatos [4, 5, 8, 9, 12-15], fosfatos [4, 11, 16] y boratos [10], pero no hay información disponible acerca de vidrios de telurio.

En esta segunda parte de la tesis tenemos como objetivo estudiar el Efecto Alcalino Térreo Mixto presente en cuatro sistemas vítreos de telurio de fórmula:  $0.8 [x\text{BaO} (1-x)]$



8 Partell: Efecto Alcalino Térreo Mixto

$MgO \bullet 0.2MT \bullet 2TeO_2$  siendo  $MT$ :  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $MoO_3$  o  $WO_3$ . Asi como también verificar la inmensa generalidad presentada en la literatura respecto al efecto sobre la respuesta eléctrica de estos materiales dada por los óxidos de metales de transición.

En los posteriores capítulos se desarrollaran los métodos experimentales y los resultados en cada caso por separado. La discusión y conclusiones de todos los capítulos se llevara a cabo de manera conjunta en un único apartado sobre gráficos comparativos ya que de este modo los resultados pueden ser expuestos de forma más sencilla.

### Referencias

- [1] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books (2002) ISBN: 0080439586.
- [2] Y. Gao, C. Cramer. Mixed cation effects in glasses with three types of alkali ions. Solid State Ionics 2005; **176**: 921.
- [3] A. Mohajerani, J.W. Zwanziger. Mixed Alkali Effect On Vickers Hardness And Cracking. J. Non-Cryst. Solids 2012; **358**: 1474.
- [4] K. Hirao, M. Yoshimoto, N. Soga, K. Tanaka. Densification of magnesium and calcium metaphosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids 199; **130**: 78.
- [5] K.-D. Kim. Influence of  $BaO/(SrO+BaO)$  on some thermal properties of  $R_2O-RO-SiO_2$  glasses for plasma display panel substrate. Glastechn. Ber. Glass. Sci. Technol. 1999; **72**: 393.
- [6] M. Solvang, Y.Z. Yue, S.L. Jensen. The effects of Mg–Ca and Fe–Mg substitution on rheological and thermodynamic properties of aluminosilicate melts. J. Non-Cryst. Solids 2004; **345 & 346**:782.
- [7] J. Kjeldsen, M. Smedskjaer, J. Mauro, R. Youngman, L. Huang, Y. Yue. Mixed alkaline earth effect in sodium aluminosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids 2013; **369**:61–68.
- [8] M.M. Smedskjaer, L. Huang, G. Scannell, J.C. Mauro. Elastic interpretation of the glass transition in aluminosilicate liquids. Phys. Rev. 2012; **B85**:144203.
- [9] S. Yoshida, J.-C. Sanglebæuf, T. Rouxel. Quantitative evaluation of indentation-induced densification in glass. J. Mater. Res. 2005; **20**:3404.
- [10] B.Z. Pevzner, V.P. Klyuev. Manifestation of the mixed-cation effect in dilatometric properties of  $RO (R_2O) \cdot 2B_2O_3$  borate glasses upon replacement of  $Na_2O$  by  $BaO$ ,  $Na_2O$  by  $MgO$ , and  $BaO$  by  $MgO$ . Glass Phys. Chem. 2004; **30**:506.

8 Partell: Efecto Alcalino Térreo Mixto

- [11] L. Pavic, A. Moguš-Milankovic, P. Raghava, A. Šantic, V. Ravi, N. Veeraiah. Effect of alkaliearth modifier ion on electrical, dielectric and spectroscopic properties of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  doped  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -MO- $\text{P}_2\text{O}_5$  glass system. J. Alloys and Compounds 2014; **604**:352–362.
- [12] S. Liu, G. Zhao, H. Ying, J. Wang, G. Han. Effects of mixed alkaline earth oxides additive on crystallization and structural changes in borosilicate glasses. J. Non-Cryst. Solids 2008; **354**: 956–961.
- [13] R. Kirchheim. On the mobility of alkaline earth ions in mixed alkali alkaline earth silicate glasses. J. Non-Cryst. Solids 2003; 328:157–163.
- [14] B. Roling, M.D. Ingram. Mixed alkaline-earth effects in ion conducting glasses. J. Non-Cryst. Solids 2000; 265:113±119.
- [15] M. Garza, J. López-Cuevas, C. A. Gutierrez-Chavarría, J. C. Rendón-Angeles and J. F. Valle-Fuentes. Study of a Mixed Alkaline–Earth Effect on Some Properties of Glasses of the  $\text{CaO}$ - $\text{MgOAl}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$  System. Bol. Soc. Esp. Ceram. 2007; **46**:153-162.
- [16] U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, A. Barz. X-Ray-Diffraction study on the mixed alkali-alkaline earth effect in Ba, Na metaphosphate glasses. J. Non-Cryst. Solids 1998; **224**:153-162.

### 8.1 Sistema: $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{MoO}_3\cdot 2\text{TeO}_2$

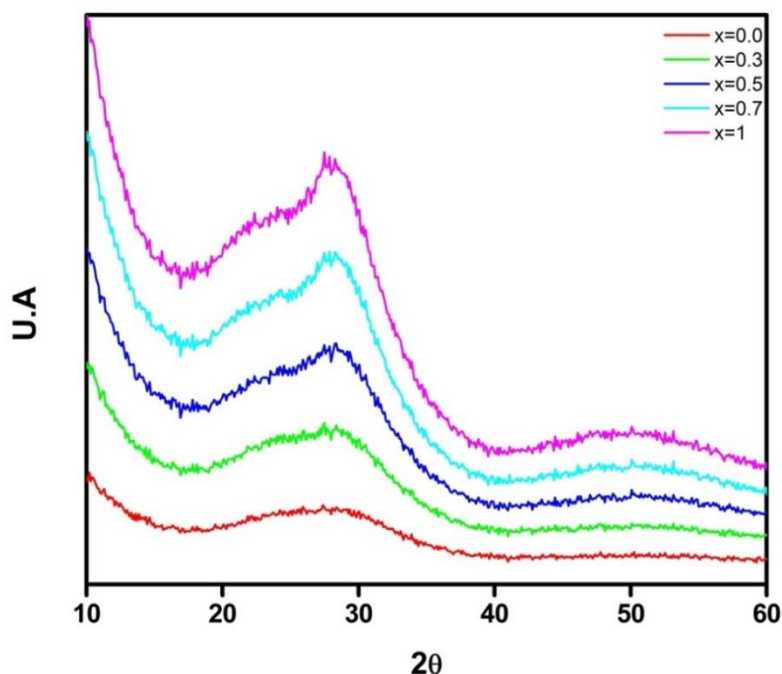
En este capítulo tenemos como objetivo general estudiar las propiedades estructurales y la respuesta eléctrica del sistema con fórmula general:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{MoO}_3\cdot 2\text{TeO}_2$ .

Por otro lado, pretendemos corroborar la presencia del Efecto Alcalino Térreo Mixto en este sistema vítreo. La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalló en el apartado *Síntesis*.

La naturaleza estructural de las muestras se analizó realizando sobre las mismas DRX (Difracción de rayos X) y DSC (Calorimetría diferencial de Barrido). La difracción de rayos X se llevó a cabo tal como se describe en el apartado *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la *Fig.8.1.1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a cada composición donde no se observaron picos agudos en ningún caso. Estos resultados permiten que clasifiquemos a estos materiales como vítreos.

Por otro lado, los difractogramas muestran la aparición progresiva de dos regiones a medida que aumenta el contenido de BaO y disminuye el contenido de MgO, poniendo de manifiesto la presencia de algún tipo de arreglo estructural de rango intermedio dentro de la matriz vítreo. Ambas regiones se encuentran en la región  $[20^\circ\text{-}30^\circ]$  de  $2\theta$ .



**Fig.8.1.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada una de las composiciones.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{MoO}_3.2\text{TeO}_2$

Las curvas de DSC se realizaron siguiendo el procedimiento detallado en el apartado *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*. Luego, el cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) se obtuvo a partir de los termogramas obtenidos para cada composición.

Por otro lado, también se calculó la fragilidad termodinámica usando la siguiente relación:

$$F = (0.151 - y/0.151 + y) \tag{ec.1}$$

Donde  $y = \Delta T_g/T_g [1]$ , donde  $\Delta T_g$  se obtiene como se muestra en el inset de la Fig.8.1.2.

En la Fig.8.1.2 se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra, mientras que en la Fig.8.1.3 se grafican los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del termograma, el cual es característico de la transición vítrea. En los valores de  $T_g$  se puede observar un descenso de 5.51 % (con respecto a  $x=0$ ) para la composición con mayor contenido de BaO (cuando  $x \rightarrow 1$ ). Cabe destacar la presencia de una *desviación positiva* de la linealidad lo cual podría ser un primer indicio de la manifestación del Efecto alcalino - térreo mixto.

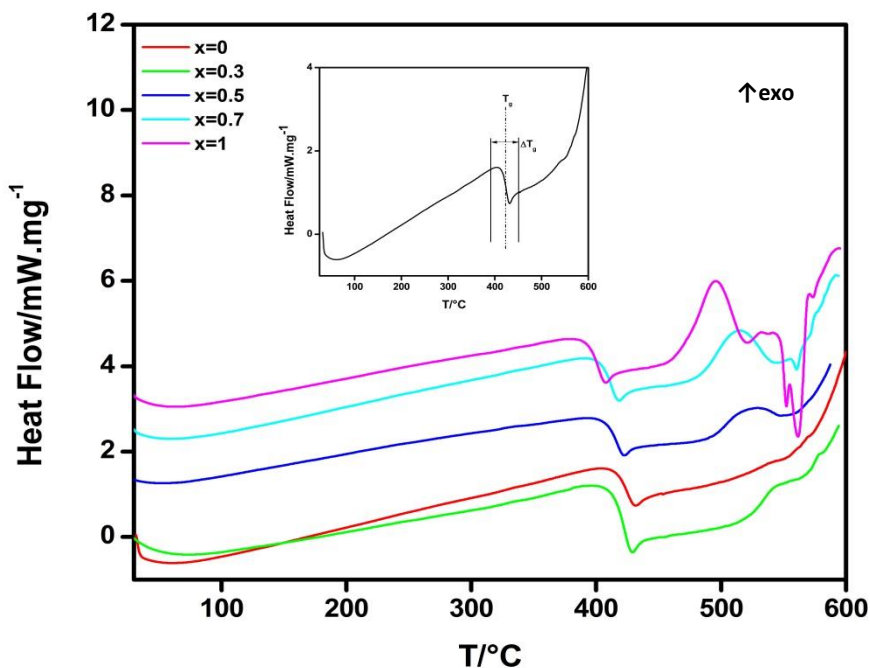
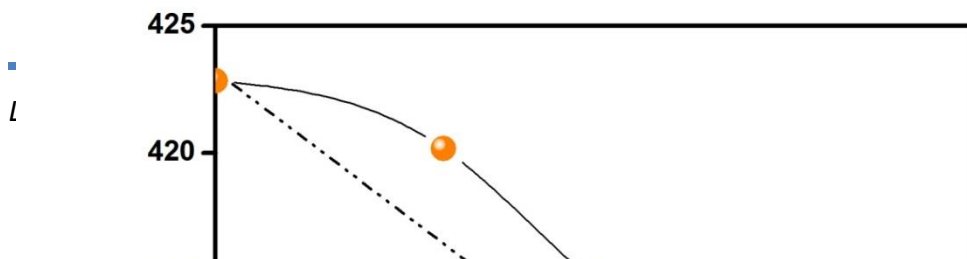


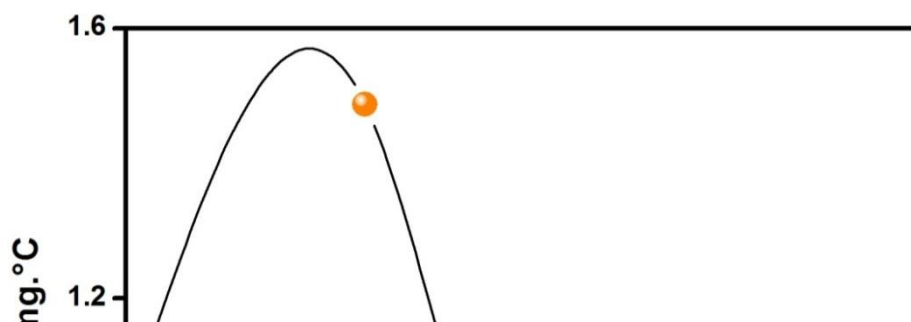
Fig.8.1.2: Termogramas correspondientes a cada composición realizados. Inset: determinación de  $T_g$  y  $\Delta T_g$ .

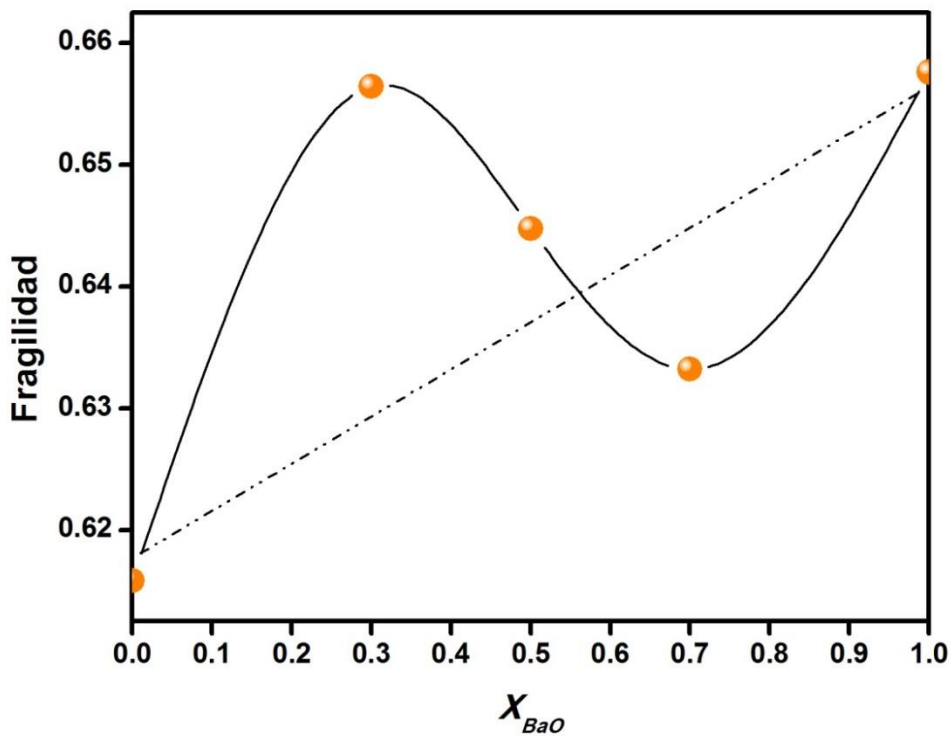


**Fig.8.1.3:** Valores de  $T_g$  en función de  $X$ .

En la Fig.8.1.4 se muestra la variación de los valores del  $\Delta C_p$  con la composición. Se puede observar cómo, a medida que aumenta el contenido de BaO, se genera un mínimo bien pronunciado alrededor de  $x=0.5$ , luego los valores aumentan cuando  $X \rightarrow 1$ .

Por otro lado, en la Fig.8.1.5 se graficaron los valores de fragilidad termodinámica en función de la composición. De ella, se puede notar cómo los valores aumentan y luego alcanzan un valor mínimo cuando  $x=0.7$ , volviendo a aumentar cuando  $X \rightarrow 1$ . Una vez más, los valores se desvían de la linealidad sugiriendo la presencia del Efecto Alcalino Tereo Mixto en esta propiedad.



**Fig.8.1.4:** Valores de  $\Delta C_p$  en función del contenido de BaO.**Fig.8.1.5:** Fragilidad termodinámica en función del contenido de BaO.

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{MoO}_3.2\text{TeO}_2$

En la Fig.8.1.6 se representan los valores de densidad en función de la composición. Se observa que los valores de densidad aumentan en un 5.72 % (con respecto a  $x=0$ ) con el incremento en el contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). Además, se puede percibir una pequeña *desviación negativa* de la linealidad como ya hemos notado en las anteriores propiedades estudiadas.

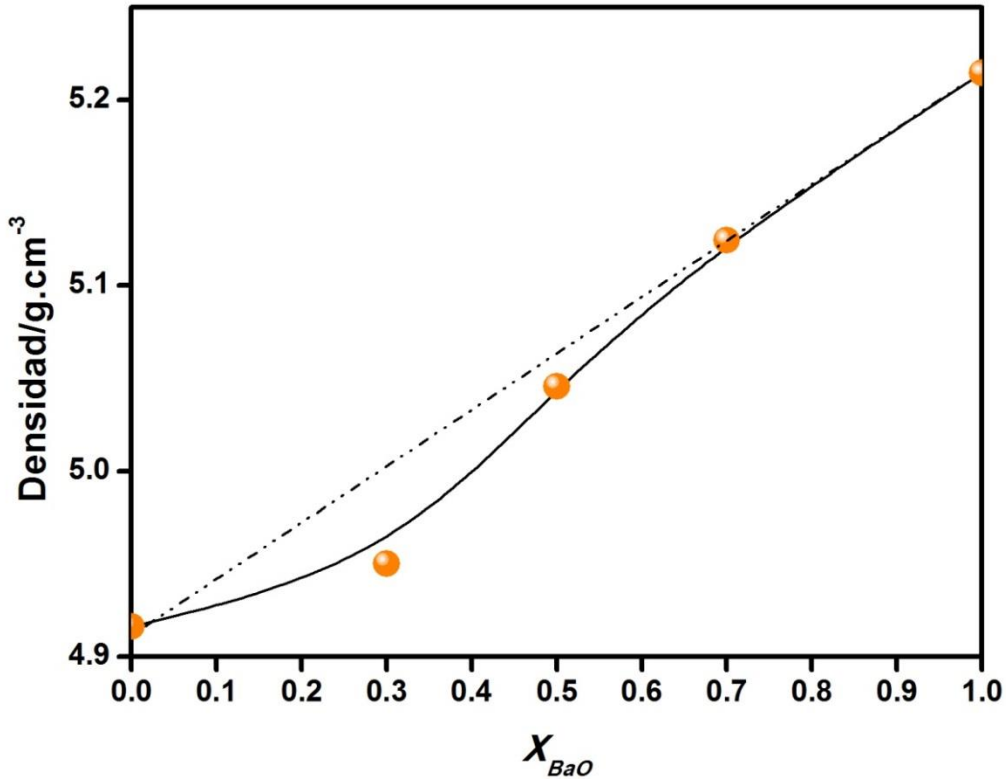
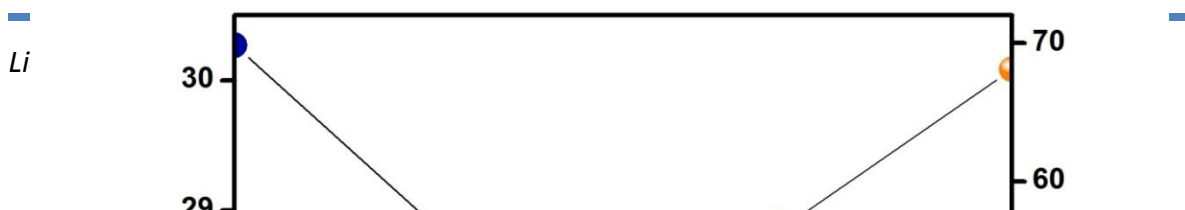


Fig.8.1.6: Valores de densidad en función de X (contenido de BaO).

En la Fig.8.1.7 se muestran estos valores en función del incremento del contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). A partir de la figura surge que los valores de  $V_M$  aumentan mientras que los valores de OPD disminuyen con el aumento en el contenido de BaO. De aquí se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la

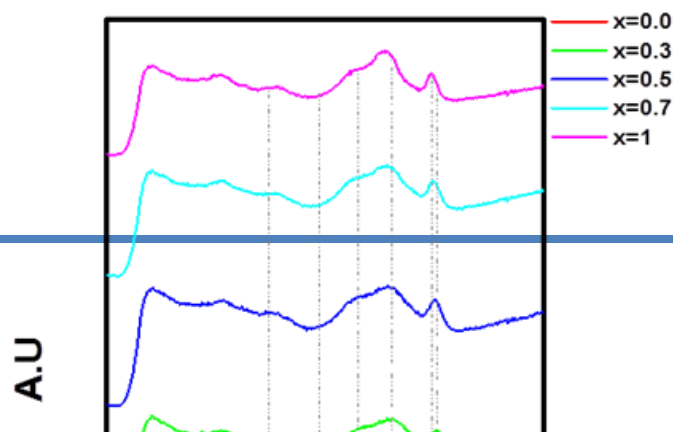
matriz vítrea.



**Fig.8.1.7:** Volumen Molar y OPD en función de X (contenido de BaO).

Con el objetivo de seguir profundizando en el estudio comparativo de estos sistemas, se realizaron espectroscopias Raman e Infrarroja para cada composición tal y como se muestra en las Fig.8.1.8 y Fig.8.1.9 respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se puede ver en las Tablas 8.1 1 y 8.1.2.

Los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se indica en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se indica en el apartado *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. La posición de las bandas se determinó como se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.





**Fig.8.1.8:** Espectros Raman de cada composición.

**Tabla 8.1.1:** Asignación de bandas Raman ( $cm^{-1}$ ).

De la Fig.8.1.8 se distinguen 6 bandas fundamentales correspondientes a los poliedros que conforman la estructura del sistema en estudio. Dichas bandas Raman se ubican en la región de:  $433-454\text{ cm}^{-1}$ ,  $583-598\text{ cm}^{-1}$ ,  $676-690\text{ cm}^{-1}$ ,  $767-791\text{ cm}^{-1}$ ,  $807-894\text{ cm}^{-1}$  y  $892-917\text{ cm}^{-1}$ .

La banda ubicada entre  $433-454\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración de flexión del enlace Te-

X	$\nu(\text{Te-O-Te})$ [3]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [3]	$\nu_s(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [3]	$\nu_s(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [3]	$\nu_{\text{as}}(\text{MoO}_4)$ [2]	$\nu_s(\text{MoO}_4)$ [2]
0	434	590	681	791	894	917
0.3	433	583	690	785	838	909
0.5	446	589	676	773	807	903
0.7	454	598	676	772	848	898
1	454	594	680	767	845	892

O-Te o O-Te-O. Las bandas que se encuentran en las regiones de  $583-598\text{ cm}^{-1}$  y  $676-690\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las vibraciones de estiramiento de unidades  $[\text{TeO}_4]_{\text{tbp}}$ , las cuales aumentan su intensidad a medida que aumenta el contenido de BaO. Alrededor de  $767-791\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de unidades de  $[\text{TeO}_3]_{\text{tp}}$  que también crece en intensidad a medida que  $x \rightarrow 1$ .

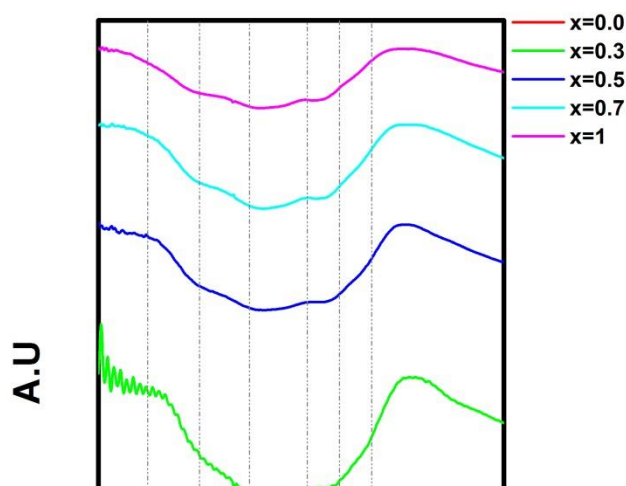
8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{MoO}_3.2\text{TeO}_2$

Es sabido que los poliedros  $\text{MoO}_n$  ( $\text{MoO}_4$  tetraedro y  $\text{MoO}_6$  octaedro) generan fuertes bandas Raman [3-6]. Generalmente, las bandas Raman correspondientes a los modos de estiramiento asimétricos ( $\nu_1$ ) y simétricos ( $\nu_3$ ) se observan en la región de  $700\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , y las bandas Raman asignadas a los modos de flexión simétricos ( $\nu_2$ ) y asimétricos ( $\nu_4$ ) se sitúan en la región de  $300\text{-}520\text{ cm}^{-1}$ . En más detalle, en compuestos derivados del  $\text{MoO}_3$  que consisten en unidades octaédricas  $\text{MoO}_6$ , los doble enlaces  $\text{Mo}=\text{O}$  son estabilizados y la vibración de estiramiento que generan dan como consecuencia bandas Raman alrededor de  $960\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, se conoce que las vibraciones de estiramiento simétricas y asimétricas de unidades tetraédricas  $\text{MoO}_4$  muestran bandas Raman en  $895\text{-}950\text{ cm}^{-1}$  y  $810\text{-}880\text{ cm}^{-1}$  respectivamente.

Generalmente, la distancia de los 4 enlaces  $\text{Mo-O}$  en unidades tetraédricas  $\text{MoO}_4$  son diferentes. Debido a esto, las unidades tetraédricas están distorsionadas y en consecuencia se generan nuevas bandas Raman correspondientes a las vibraciones de estiramiento de los enlaces  $\text{Mo-O}$  alrededor de  $600\text{ cm}^{-1}$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  [7].

Por otra parte, en nuestro sistema en estudio se observaron dos bandas Raman alrededor de  $807\text{-}894\text{ cm}^{-1}$  y  $892\text{-}917\text{ cm}^{-1}$ . En este caso podemos decir que las bandas corresponden a los modos de estiramiento asimétrico y simétrico respectivamente de unidades tetraédricas  $\text{MoO}_4$ . Debido a que en el sistema en estudio no se observa ninguna banda Raman en la región de  $960\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , se considera que el poliedro  $\text{MoO}_6$  conteniendo enlaces dobles  $\text{Mo}=\text{O}$  no está presente en este vidrio, al menos dentro del rango de detección.



**Fig.8.1.9:** Espectros FT-IR para cada composición.

X	$\nu(\text{Te-O-Mo})$ [8]	$\nu(\text{Te-O}^-)_{\text{nbo}}$ [10]	$\nu(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [11]	$\nu(\text{Te-O})$ en $\text{TeO}_4$ o $\text{TeO}_3 + \nu(\text{Mo-O})$ en $\text{MoO}_4$ [8]	$\nu(\text{Mo-O-Mo})$ [9]	$\nu(\text{Mo}_2\text{O}_8)$ en $\text{MoO}_6$ [9]
0	498	598	682	818	879	940
0.3	485	597	716	825	869	924
0.5	475	593	719	786	859	926
0.7	502	588	721	780	852	918
1	508	587	721	774	846	910

**Tabla 8.1.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.8.1.9 pudimos localizar 6 bandas fundamentales que se ubican en las siguientes regiones:  $475\text{-}508\text{ cm}^{-1}$ ,  $587\text{-}598\text{ cm}^{-1}$ ,  $682\text{-}721\text{ cm}^{-1}$ ,  $774\text{-}825\text{ cm}^{-1}$ ,  $846\text{-}879\text{ cm}^{-1}$  y  $910\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ .

Salwan K.J. Al-Ani et al. [12] proponen que cuanto mayor contenido de  $\text{MoO}_3$  hay en el sistema, más posibilidades existen que el enlace  $\text{Te-O-Te}$  sea atacado y el número de enlaces  $\text{Te-O-Mo}$  aumente. Luego, la banda ubicada entre  $475\text{-}508\text{ cm}^{-1}$  se le asigna a la frecuencia de vibración

del enlace  $\text{Te-O-Mo}$  [8]. Asimismo, la banda ubicada alrededor de  $587\text{-}598\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la absorción provocada por un oxígeno no puente unido a un poliedro  $[\text{Te-O}^-]$  [10].

Las absorciones en el rango de  $600\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  en estos vidrios se corresponden con las vibraciones de estiramiento del enlace  $\text{Te-O}$  en grupos  $\text{TeO}_3$  y  $\text{TeO}_4$ . La absorción de los grupos  $\text{TeO}_3$  ocurre a mayores frecuencias que la de los grupos  $\text{TeO}_4$ , luego, el rango de absorción de los grupos

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{MoO}_3.2\text{TeO}_2$   
 $\text{TeO}_3$  se va a dar alrededor de  $650\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  y la de los grupos  $\text{TeO}_4$  alrededor de  $600\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ . El corrimiento de dichas bandas depende principalmente de los cambios en la composición de la matriz vítrea. Analizando los resultados obtenidos del sistema en estudio es claro que los grupos  $\text{TeO}_3$  están presentes debido a la presencia de la banda que se ubica alrededor de  $682\text{-}721\text{ cm}^{-1}$ , la cual se debe a las vibraciones de flexión del enlace Te-O en unidades  $\text{TeO}_3$  y  $\text{TeO}_6$  [11]. La banda ubicada alrededor de  $846\text{-}879\text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones del enlace puente Mo-O-Mo. Mientras que, la aparición de una banda en la región de  $910\text{-}940\text{ cm}^{-1}$  se debe a la vibración del grupo  $\text{Mo}_2\text{O}_8$  formado como resultado de la destrucción de la red de unidades octaédricas  $\text{MoO}_6$  [9].

Para el estudio de la respuesta eléctrica, se siguió el procedimiento descrito en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*.

Se midieron para cada composición la impedancia Z y el ángulo  $\phi$  de desfase en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra, utilizando los diagramas de Nyquist.

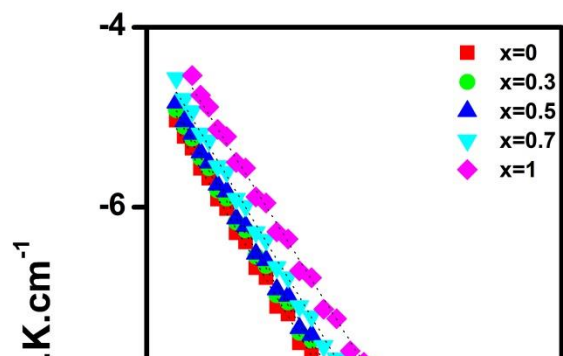
A partir del valor de la resistencia para cada temperatura y utilizando un circuito equivalente determinamos los valores de conductividad. La respuesta del sistema se corresponde bien con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/k.T} \quad (\text{ec.2})$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción, A es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

En la Fig.8.1.10 se representan los valores de  $\log [\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste lineal de dichos valores se obtiene para cada composición una única pendiente, lo cual permite establecer la existencia de sólo una energía de activación, indicando que en cada composición un

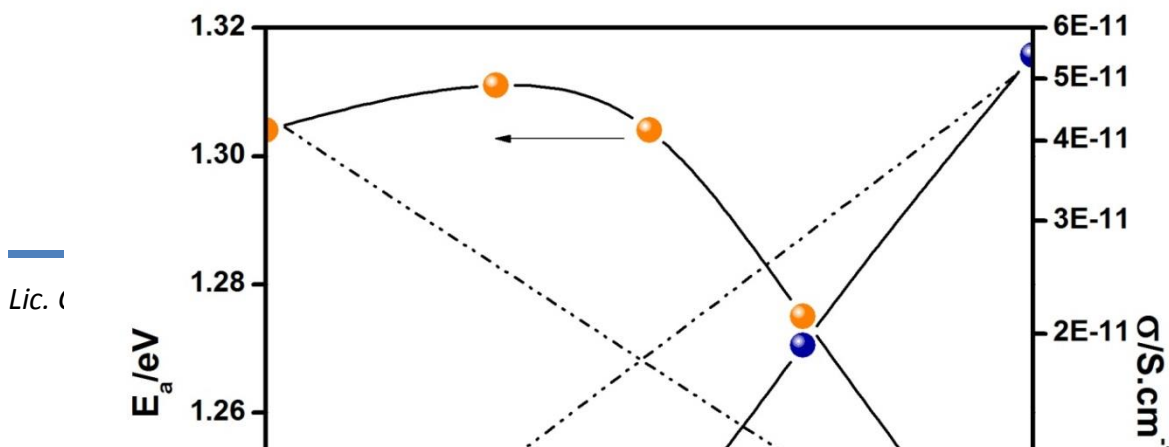
único proceso de conducción es dominante en el rango de temperaturas estudiado.



**Fig.8.1.10:** Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

En la Fig.8.1.11 se muestran los valores de la energía de activación y la isoterma de conducción a 500 K en función de la composición. En esta figura se puede notar los valores de  $E_a$  disminuyen rápidamente con el aumento en el contenido de BaO.

En la isoterma se puede ver que la sustitución progresiva de MgO por BaO da lugar a un aumento en los valores de conductividad. Considerando que son conocidos los valores de conductividad de ambos sistemas cuando solo uno de los cationes está presente, y teniendo en cuenta que tanto los valores de la  $T_g$  como de OPD disminuyen, podemos decir que el incremento en el contenido de BaO genera una matriz con menor re-polimerización y menos empaquetada permitiendo una mayor movilidad al catión más grande y dando lugar a una conductividad mayormente iónica.



**Fig.8.1.11:** *Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X (contenido de BaO).*

### Referencias

- [1] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0080439586. Chapter 3.
- [2] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Journal of Physics and Chemistry of Solids 72 (2011) 263–268.
- [3] T. Sekiya, N. Mochida, S. Ogawa, J. Non-Cryst. Solids 185 (1995) 135.
- [4] M. Abe, Y. Benino, T. Fujiwara, T. Komatsu, R. Sato, J. Appl. Phys. 97 (2005) 123516.
- [5] P. Becker, L. Bohaty, H.J. Eichler, J. Hanuza, A.A. Kaminskii, Laser Phys. Lett. 5 (2008) 114.
- [6] L. Seguin, M. Figarz, R. Cavagnat, J.C. Lassegues, Spectrochim. Acta A 51 (1995) 1323.
- [7] L. Aleksandrov, T. Komatsu, R. Iordanova, Y. Dimitriev, Optical Materials 33 (2011) 839–845.
- [8] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2919–2925.
- [9] Y. Dimitriev, St. Yordanov, L. Lakov, Journal of Non-Crystalline Solids 293-295 (2001) 410–415.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{MoO}_3.2\text{TeO}_2$

[10] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Culea, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.

[11] P. Gayathri Pavani, K. Sadhana, V. Chandra Mouli, Physica B 406 (2011) 1242–1247.

[12] Salwan K.J. Al-Ani, Subhi S. Al-Rawi, Ayad H. Jassim, Haifaa A. Al-Hilli, Iraqi J. of Appl. Phys. , Vol. 2 , No. 1-2 , 2006 , 23-25.

## 8.2 Sistema: $0.8 [x \text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{WO}_3\cdot 2\text{TeO}_2$

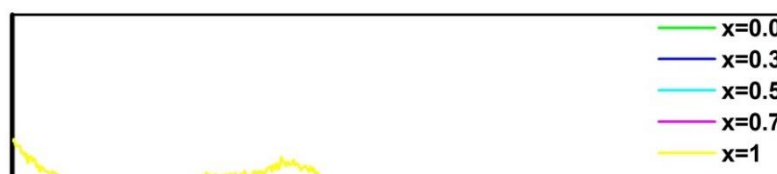
Al igual que en los capítulos anteriores pretendemos estudiar las propiedades estructurales y la respuesta eléctrica del sistema vítreo con fórmula general:  $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{WO}_3\cdot 2\text{TeO}_2$ . Asimismo, queremos evaluar la presencia del Efecto Alcalino - Térreo Mixto. La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalla en el apartado *Síntesis*.

La naturaleza estructural de las muestras se analizó realizando sobre las mismas DRX (Difracción de rayos X) y DSC (Calorimetría diferencial de Barrido).

La difracción de rayos X se llevó a cabo como se explica en el apartado *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la *Fig.8.2.1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a cada composición. En la figura no se ha observado la presencia de picos agudos, típicos de las estructuras cristalinas, por lo que podemos decir que todas las composiciones son de naturaleza vítrea.

Por otro lado, en los difractogramas se observa la formación de dos regiones, una más notoria que la otra a medida que aumenta el contenido de BaO, poniendo de manifiesto la presencia de algún tipo de arreglo estructural de rango intermedio dentro de la matriz vítrea. Ambas regiones se encuentran en la zona de  $[20^\circ\text{-}30^\circ]$  de  $2\theta$ .





**Fig.8.2.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada composición.

Las curvas de DSC se realizaron como se explica en la sección *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*. Luego, el valor del cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) se obtuvo a partir de los termogramas obtenidos para cada composición.

Por otro lado, también se calculó la fragilidad termodinámica usando la siguiente relación:

$$F = (0.151 - y/0.151 + y) \quad (\text{ec.1})$$

Donde  $y = \Delta T_g/T_g [1]$  y  $\Delta T_g$  se obtiene como se muestra en el Capítulo VII.

En la *Fig.8.2.2* se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra, mientras que en la *Fig.8.2.3* se grafican los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición.

Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

del termograma, el cual es característico de la transición vítrea. En los valores de  $T_g$  se puede observar un descenso de 4.78 % (con respecto a  $x=0$ ) para la composición con mayor contenido de BaO (cuando  $x \rightarrow 1$ ). Cabe destacar la presencia de una *desviación positiva* de la linealidad lo cual podría ser un indicio de la manifestación del Efecto alcalino - térreo mixto tal como estamos buscando.

De los termogramas se puede observar que cuando  $x \rightarrow 1$ , no sólo podemos ver los picos de cristalización sino también los de fusión. Por otro lado, en comparación con el sistema modificado con  $\text{MoO}_3$  (Capítulo 8.1), éste sistema presenta más modificaciones estructurales que son visibles por medio de los termogramas y mayores valores de  $T_g$ . Lo que nos dice que el comportamiento de ambos metales de transición en la misma matriz vítrea y para iguales composiciones es diferente.

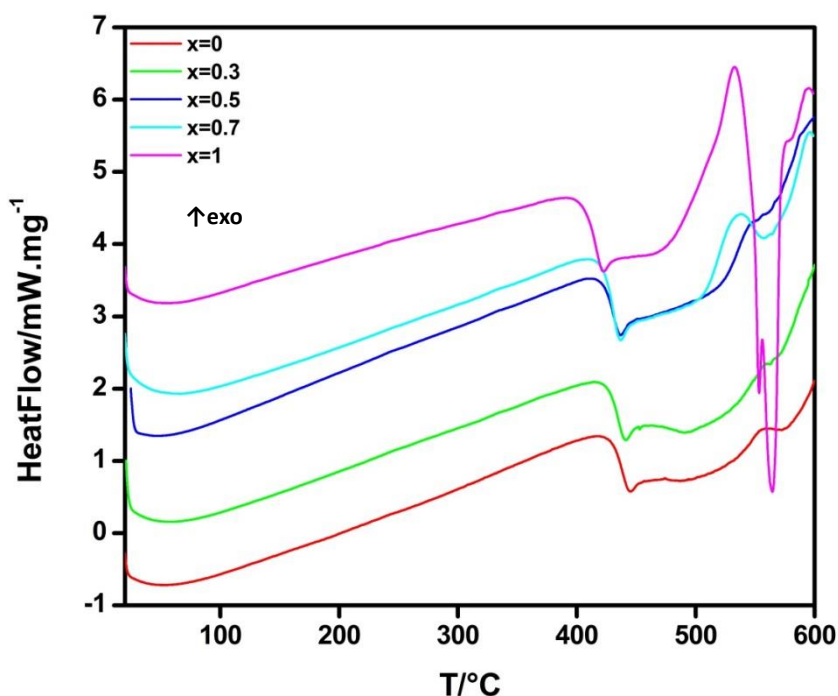
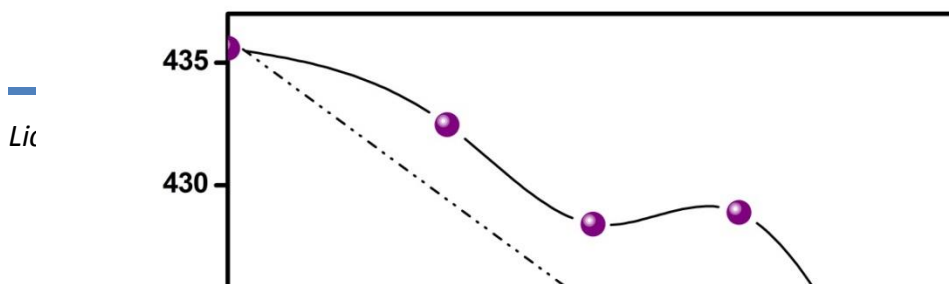


Fig.8.2.2: Termogramas correspondientes a cada composición.



**Fig.8.2.3:** Valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $X$  (contenido de BaO).

En la Fig.8.2.4 se muestra la variación de los valores del  $\Delta C_p$  con la composición. Se puede observar como a medida que aumenta el contenido de BaO se genera un mínimo en  $x \approx 0.5$ , luego cuando  $X \rightarrow 1$  los valores tienden a aumentar.

Por otro lado, en la Fig.8.2.5 se graficaron los valores de fragilidad termodinámica en función de la composición. De aquí se puede notar que los valores disminuyen a medida que aumenta el contenido de BaO. Además, dichos valores alcanzan un valor mínimo cuando  $x=0.5$ . Claramente los valores se desvían de la linealidad de manera que refuerza la presencia del Efecto Alcalino- Térreo Mixto.



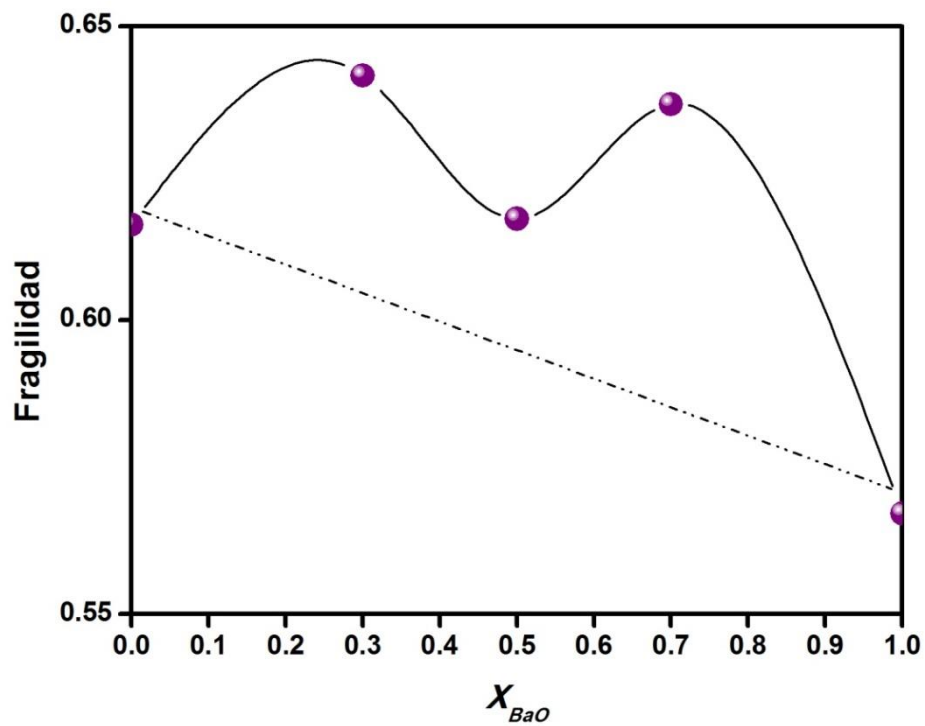
Fig.8.2.4: Valores de  $\Delta C_p$  en función del contenido de BaO.

Fig.8.2.5: Fragilidad termodinámica en función del contenido de BaO.

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

En la Fig.8.2.6 se representan los valores de densidad en función de la composición. En la figura se observa que los valores de densidad aumentan en un 6.79 % (con respecto a  $x=0$ ) con el incremento en el contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). Por otro lado, se puede percibir una *desviación positiva* de la linealidad como ya hemos notado en las anteriores propiedades estudiadas.

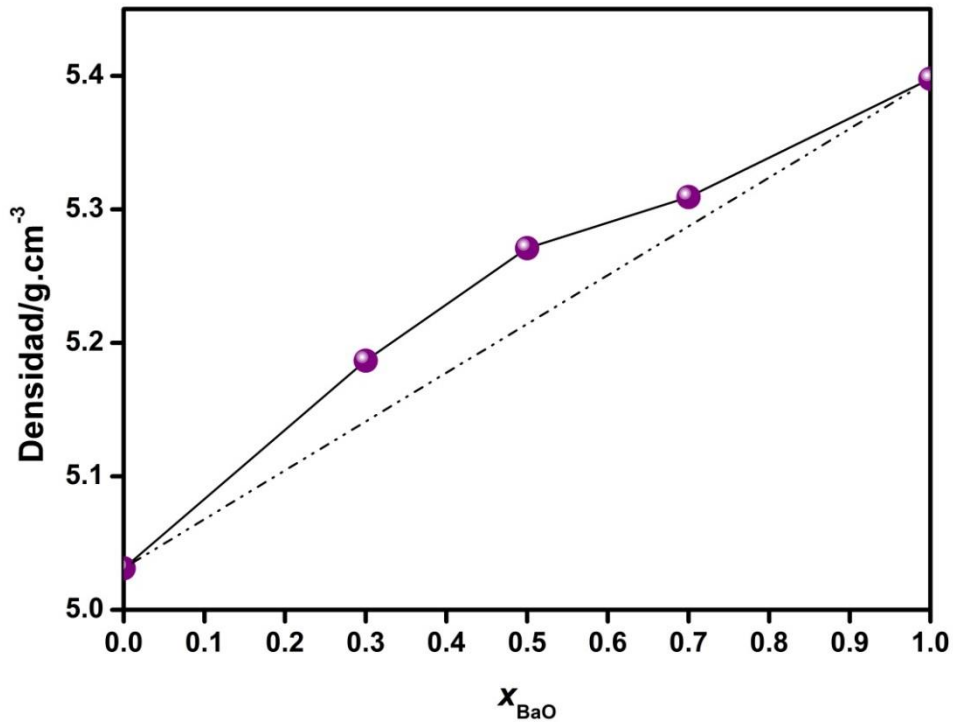
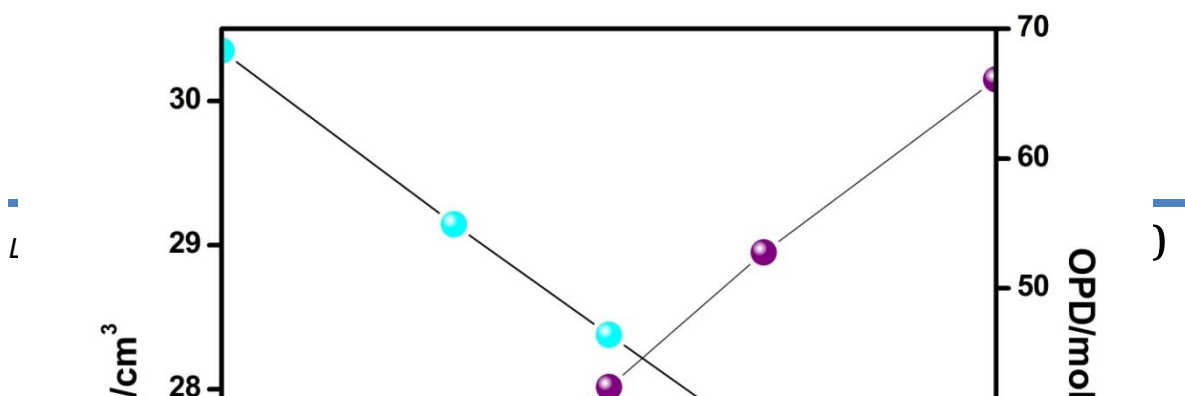


Fig.8.2.6: Valores de densidad en función de X (contenido de BaO).

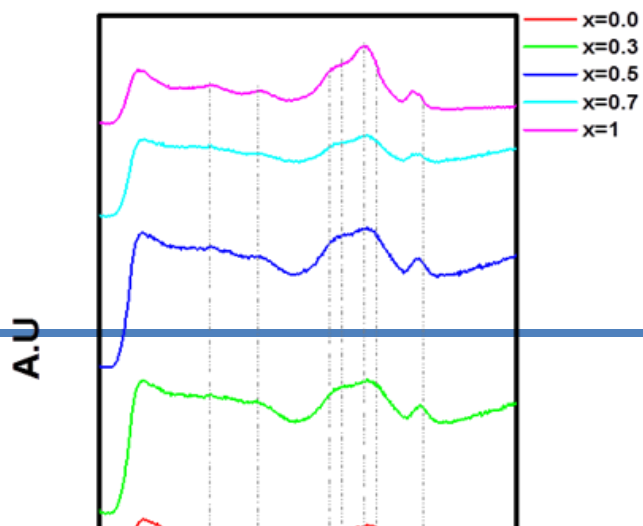
En la Fig.8.2.7 se muestran estos valores en función del incremento del contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). A partir de la figura surge que los valores de  $V_M$  aumentan mientras que los valores de OPD disminuyen con el aumento en el contenido de BaO. De aquí se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la matriz vítrea.



**Fig.8.2.7:** Volumen Molar y OPD en función de X (contenido de BaO).

Con el objetivo de seguir profundizando en el estudio de este sistema, se obtuvieron los espectros de espectroscopia Raman y espectroscopia Infrarroja para cada composición del sistema tal y como se muestra en las Fig.8.2.8 y Fig.8.2.9 respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura que se detallan en la Tabla 8.2.1 y Tabla 8.2.2.

Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. La posición de las bandas se obtiene como se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.



**Fig.8.2.8:** Espectros Raman realizados a temperatura ambiente para cada composición.

X	bv(W-O-W) en $\text{WO}_6$ [2]	sv(Te-O-W) [3]	sv( $\text{TeO}_4$ ) <sub>tbp</sub> [2]	sv( $\text{TeO}_4$ ) <sub>tbp</sub> [2]	sv( $\text{TeO}_3$ ) <sub>tp</sub> [2]	sv(W-O-W) en $\text{WO}_6$ [4]	sv(W=O) en $\text{WO}_4$ [3]
0	335	463	657	692	762	800	933
0.3	356	471	618	685	783	854	924
0.5	351	460	590	683	779	844	917
0.7	353	463	598	688	775	839	914
1	319	469	575	679	769	842	906

**Tabla 8.2.1:** Asignación de bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.8.2.8 se pueden distinguir 7 bandas fundamentales del sistema en estudio. Las mismas están centradas alrededor de:  $350 \text{ cm}^{-1}$ ,  $460 \text{ cm}^{-1}$ ,  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $770 \text{ cm}^{-1}$ ,  $840 \text{ cm}^{-1}$  y  $920 \text{ cm}^{-1}$ . La pequeña banda que se ubica alrededor de  $350 \text{ cm}^{-1}$  representa el enlace

característico de los vidrios con W y se le puede atribuir a la vibración de flexión del enlace W-O-W de unidades  $[\text{WO}_6]$ . La banda alrededor de  $460 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna a las vibraciones de estiramiento del enlace Te-O-W, la formación de este enlace es de esperarse debido a que tanto los átomos de Te como los de W tienen valores de electronegatividad similares y por lo que pueden sustituirse uno por el otro en los enlaces con los átomos de O [3]. Por otro lado, se distingue alrededor de  $600 \text{ cm}^{-1}$  y  $680 \text{ cm}^{-1}$  las cuales corresponden a las vibraciones de estiramiento de unidades  $[\text{TeO}_4]_{\text{tbp}}$ . Alrededor de  $770 \text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de unidades de  $[\text{TeO}_3]_{\text{tp}}$ . La banda intensa que se ubica alrededor de  $840 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna a las

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

vibraciones de estiramiento del enlace W-O-W en unidades de  $\text{WO}_4$  o  $\text{WO}_6$ . Luego, la pequeña banda que se encuentra alrededor de  $920\text{ cm}^{-1}$  se corresponde con las vibraciones simétricas del enlace W=O en unidades tetraédricas  $\text{WO}_4$ .

Por otro lado, cabe destacar la diferencia que se puede observar en las bandas a medida que  $x \rightarrow 1$ . Aquí se puede ver que especialmente el espectro de la composición  $x=1$  es la que presenta mayor intensidad en sus bandas poniendo en evidencia las grandes modificaciones estructurales que se producen en la matriz cuando existe un alto contenido de BaO.

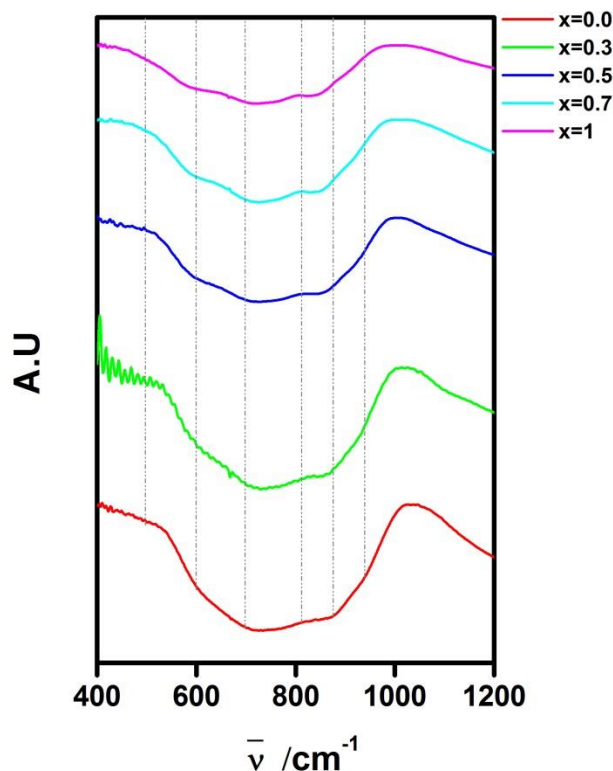


Fig.8.2.9: Espectros FT-IR para cada composición.

X	sv(Te-O-W) [3]	sv(TeO <sub>4</sub> ) <sub>tbp</sub> [5]	sv(TeO <sub>3</sub> ) <sub>tp</sub> [5]	v(W-O-W) en WO <sub>4</sub> o WO <sub>6</sub> [6]	v(W-O) en WO <sub>4</sub> o WO <sub>6</sub> [6]
0	468	609	710	863	958
0.3	464	603	722	867	947
0.5	458	599	728	862	935
0.7	561	592	731	856	924
1	501	588	726	844	913



8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

**Tabla 8.2.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.8.2.9 se pudieron identificar 5 bandas fundamentales correspondientes a los modos de vibración de los poliedros que componen la estructura de nuestro sistema. Las bandas se localizaron aproximadamente en las siguientes posiciones:  $490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $720 \text{ cm}^{-1}$ ,  $860 \text{ cm}^{-1}$  y  $930 \text{ cm}^{-1}$ .

La absorción que se observa alrededor de  $490 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna al enlace Te-O-W los cuales van a aumentar la conectividad de la red vítrea. Por otro lado, mientras que la absorción que se ubica alrededor de  $590 \text{ cm}^{-1}$  se debe a un oxígeno no puente unido al poliedro Te-O<sup>-</sup>, la banda que se encuentra alrededor de  $720 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a la absorción de las unidades estructurales [TeO<sub>3</sub>] [5]. Además, se observa un pico en la región de  $860 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al enlace W-O-W en unidades WO<sub>4</sub> o WO<sub>6</sub> y un pico alrededor de  $930 \text{ cm}^{-1}$  que se le asigna a las vibraciones de estiramiento de los enlaces W-O y WO asociados a unidades estructurales WO<sub>4</sub> o WO<sub>6</sub> [6].

Por último, cabe destacar que no todos los elementos de transición se comportan del mismo modo como cabría esperar. Si bien se esperaban semejanzas entre éste sistema y el modificado con MoO<sub>3</sub> dada su ubicación en la tabla periódica, los resultados del estudio estructural muestran diferencias considerables indicando un efecto importante, quizás relacionado con sus diferentes tamaños.

Para el estudio de la respuesta eléctrica, se acondicionaron las muestras como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*.

Se midió para cada composición la impedancia Z y el ángulo  $\phi$  de desfase en función de

la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra, utilizando los diagramas de Nyquist.

A partir del valor de la resistencia para cada temperatura y utilizando un circuito equivalente determinamos los valores de conductividad. La respuesta del sistema se corresponde bien con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/kT} \quad (\text{ec.2})$$

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción,  $A$  es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

En la Fig.8.2.10 se representan los valores de  $\log[\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste lineal de dichos valores se obtiene para cada composición una única pendiente, lo cual permite establecer la existencia de solo una energía de activación, indicando que en cada composición un único proceso de conducción es el dominante en el rango de temperaturas estudiado.

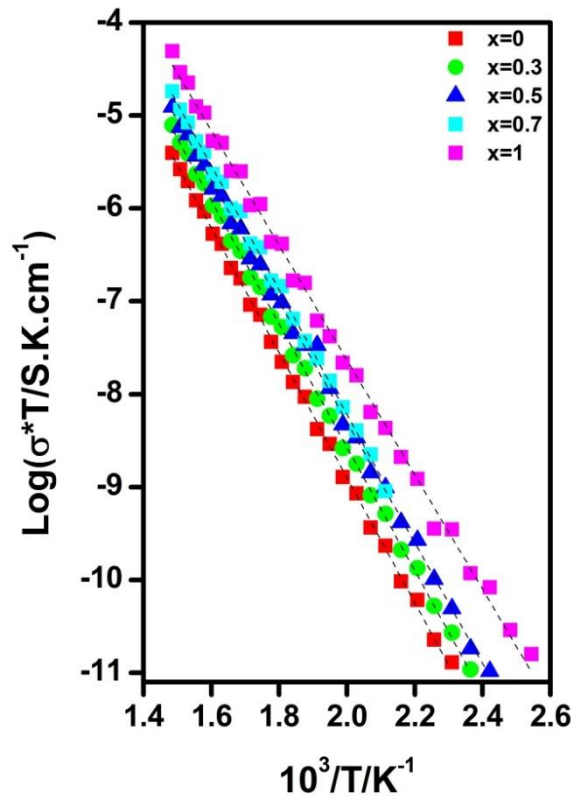


Fig.8.2.10: Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

En la Fig.8.2.11 se muestran los valores de energía de activación y la isoterma de conducción a 500K en función de la composición. En esta figura se puede notar que todos los valores de  $E_a$  disminuyen con el aumento en el contenido de BaO, excepto  $x=0.7$  donde se observa un aumento notable.

Por otro lado, en la isoterma de conductividad se puede ver que la sustitución progresiva de MgO por BaO da lugar a un aumento en los valores de conductividad. Considerando que son conocidos los valores de conductividad de ambos sistemas cuando sólo uno de los cationes está presente [7-8], y teniendo en cuenta que tanto los valores de la  $T_g$  como de OPD disminuyen,

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

podemos decir que el incremento en el contenido de BaO genera una matriz con menor re-polimerización y menos empaquetada permitiendo una mayor movilidad al catión más grande y dando lugar a una conductividad mayormente iónica, similar a la que encontramos en el capítulo anterior cuando el metal de transición es  $\text{MoO}_3$ .

*Fig.8.2.11: Isotherma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X.*

### **Referencias**

- [1] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0080439586. Chapter 3.
- [2] B.V.R. Chowdari and P. Pramoda Kumari, Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, pp. 327–342, **1999**.
- [3] G. Upendar, Suresh Bharadwaj, A.M. Awasthi, V. Chandra Mouli, Materials Chemistry and Physics 118 (**2009**) 298–302.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{WO}_3.2\text{TeO}_2$

[4] G. Upender, VasantG.Sathe, V.ChandraMouli, Physica B 405 (2010) 1269–1273.

[5] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Culea, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.

[6] A.E. Ersundu, M. Çelikkilek, S. Aydin, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 641–647.

[7] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175.

[8] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, Journal of Non-Crystalline Solids 387 (2014) 107–111.

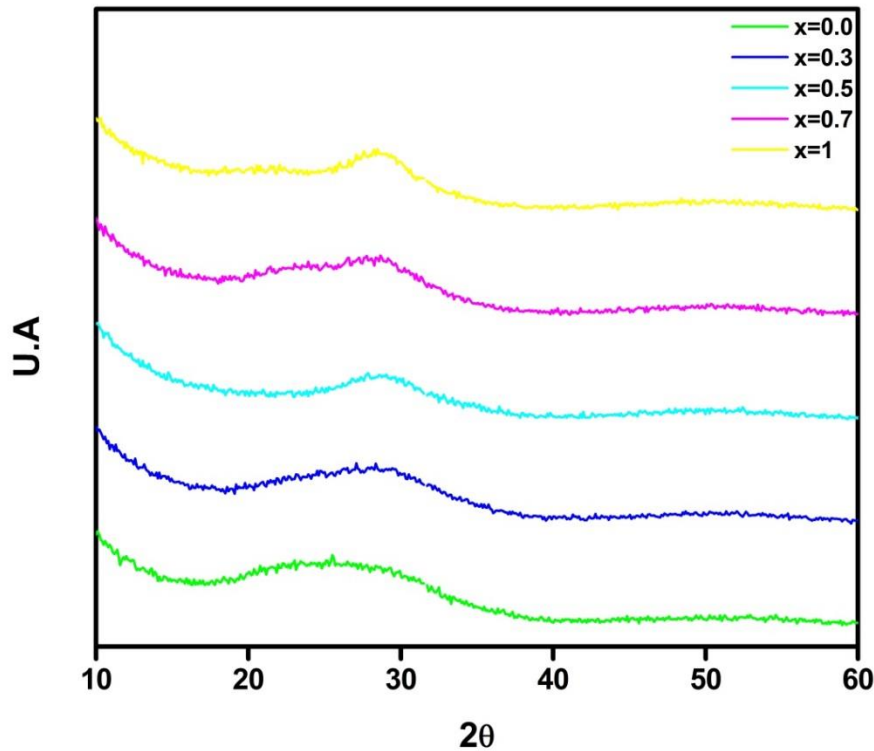
### 8.3 Sistema: $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 2\text{TeO}_2$

Al igual que en los anteriores capítulos de la parte II, nos proponemos estudiar las propiedades estructurales y la respuesta eléctrica del sistema con fórmula general:  $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{Nb}_2\text{O}_5\cdot 2\text{TeO}_2$ . Buscando nuevamente ver si es que se manifiesta el EATM y si la incorporación de este metal de transición con diferente configuración electrónica induce diferencias en la respuesta eléctrica del sistema.

La naturaleza estructural de las muestras se analizó realizando sobre las mismas DRX (Difracción de rayos X) y DSC (Calorimetría diferencial de Barrido). La difracción de rayos X se llevó a cabo tal como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la *Fig.8.3. 1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a cada composición donde no se observaron picos agudos en ningún caso. Estos resultados permiten que clasifiquemos a estos materiales como vítreos.

Por otro lado, los difractogramas muestran la aparición progresiva de dos regiones a medida que aumenta el contenido de BaO y disminuye el contenido de MgO (mostrando una zona más pronunciada que la otra), poniendo de manifiesto la presencia de algún tipo de arreglo estructural de rango intermedio dentro de la matriz vítrea. Ambas regiones se encuentran en la región  $[20^\circ - 30^\circ]$  de  $2\theta$ . Además, se puede ver que este comportamiento es similar al observado para los sistemas modificados con  $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$  aunque comparativamente con menor intensidad.



**Fig.8.3.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada composición.

Las curvas de DSC se realizaron siguiendo el procedimiento que se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*. Luego, el cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) se obtuvo a partir de los termogramas obtenidos para cada composición.

Por otro lado, también se calculó nuevamente la fragilidad termodinámica usando la siguiente relación:

$$F = (0.151 - y/0.151 + y) \quad (\text{ec.1})$$

Donde  $y = \Delta T_g/T_g [1]$  y calculando  $\Delta T_g$  como se indica en el Capítulo VII.

En la *Fig.8.3.2* se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra donde podemos observar en algunos casos los picos de recristalización, mientras que en la *Fig.8.3.3* se grafican los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del

termograma, el cual es característico de la transición vítrea. De la figura se puede observar un descenso de 2.57 % en el valor de  $T_g$  (con respecto a  $x=0$ ) para la composición con mayor contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). Por otro lado, se puede percibir una *desviación positiva* de la linealidad lo cual podría ser un indicio de la manifestación del Efecto alcalino - térreo mixto. Sin embargo, si comparamos estos valores con los correspondientes a los del sistema  $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}]\cdot 0.2\text{V}_2\text{O}_5\cdot 2\text{TeO}_2$  (que analizaremos en el capítulo siguiente), se puede ver que el sistema modificado con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  presenta mayores valores de  $T_g$  para las mismas composiciones y que en este caso apenas pueden localizarse los picos de recristalización mientras que en el sistema modificado con  $\text{V}_2\text{O}_5$  se pueden observar fácilmente para la mayoría de las composiciones.

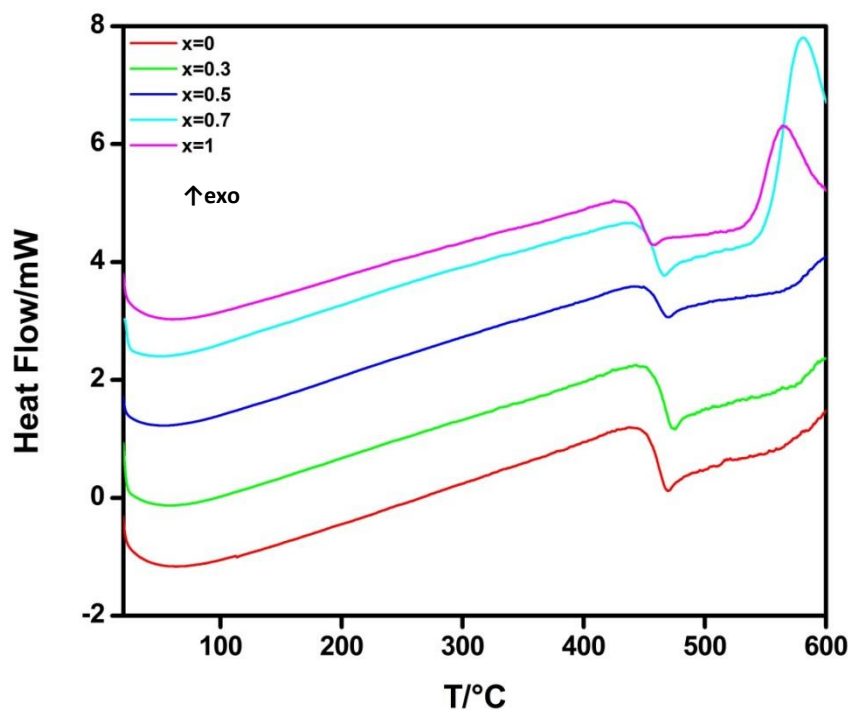


Fig.8.3.2: Termogramas correspondientes a cada composición.

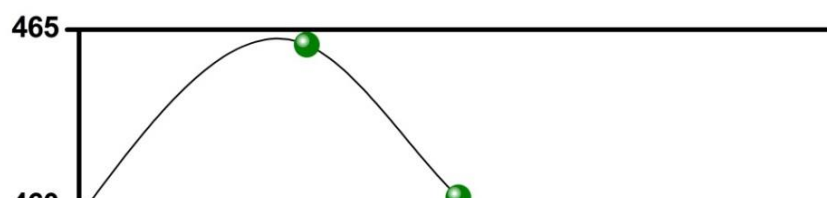


Fig.8.3.3: Valores de  $T_g$  (temperatura de transición vítrea) en función de  $X$  (contenido de BaO).

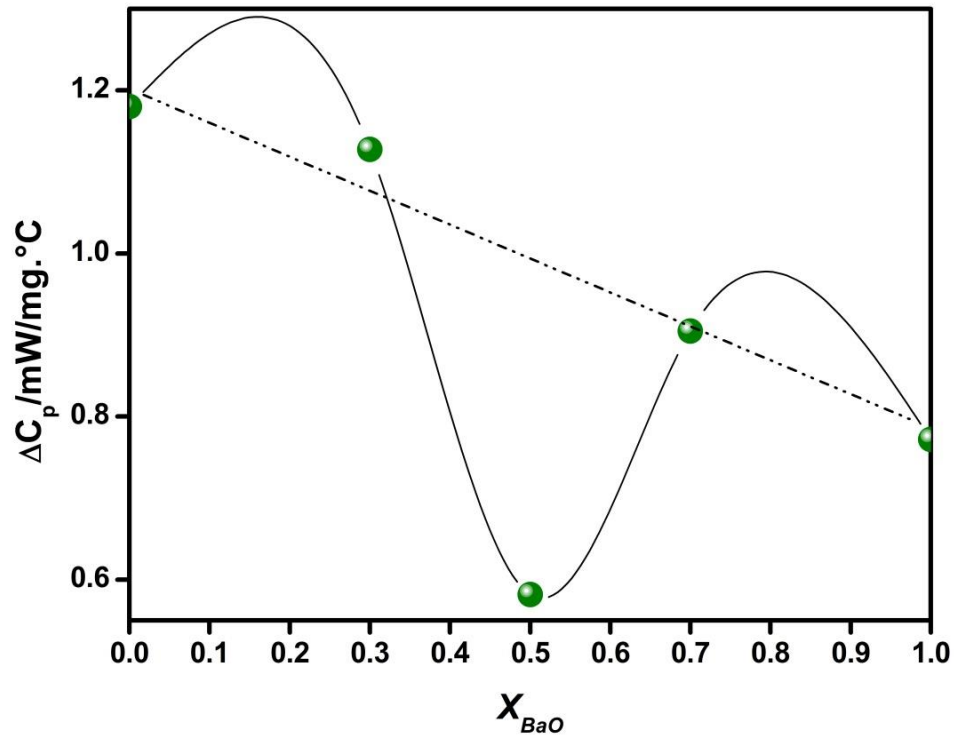
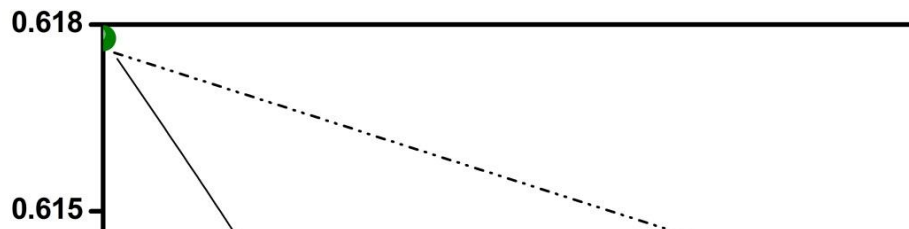


Fig.8.3.4: Valores de  $\Delta C_p$  en función del contenido de BaO.





**Fig.8.3.5: Fragilidad termodinámica en función del contenido de BaO.**

En la Fig.8.3.4 se muestra la variación de los valores del  $\Delta C_p$  con la composición. Se puede observar como a medida que aumenta el contenido de BaO se genera un mínimo bien pronunciado alrededor de  $x=0.5$ , luego los valores aumentan cuando  $X \rightarrow 1$ .

Por otro lado, en la Fig.8.3.5 se graficaron los valores de fragilidad termodinámica en función de la composición. De aquí, se puede notar como los valores alcanzan un valor mínimo cuando  $x=0.5$ , luego los mismo tienden a aumentar a medida que  $X \rightarrow 1$ .

Claramente los valores de las Fig.8.3.4 y 8.3.5 se desvían de la linealidad de manera que podemos suponer de nuevo la presencia del Efecto alcalino- térreo mixto.

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

En la Fig.8.3.6 se representan los valores de densidad en función de la composición. En la figura se observa que los valores de densidad aumentan en un 6.99 % (con respecto a  $x=0$ ) con incremento en el contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). Por otro lado, se puede percibir una pequeña

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$   
 desviación positiva de la linealidad como ya hemos notado anteriormente.

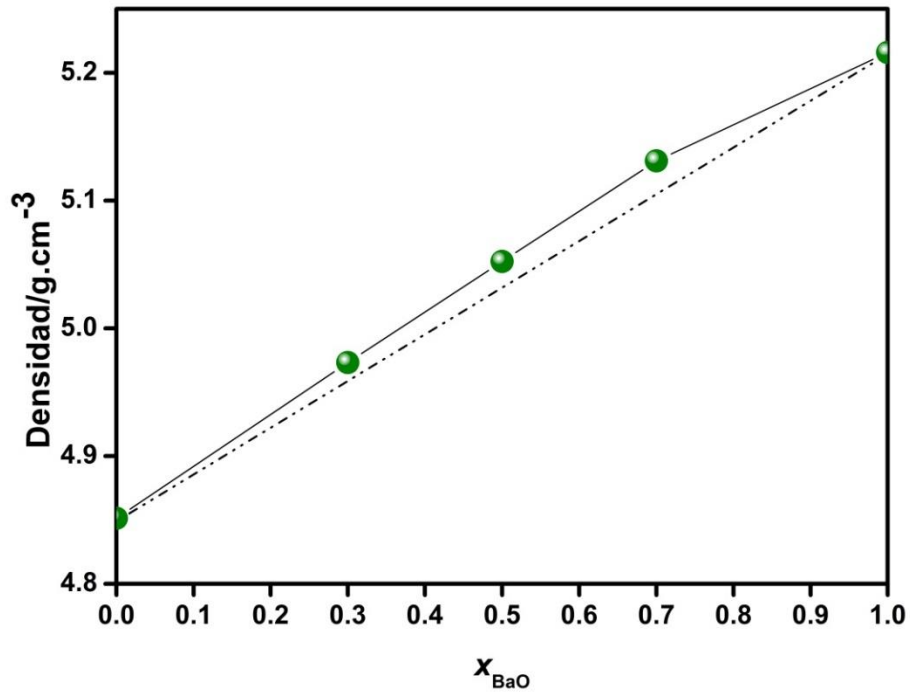
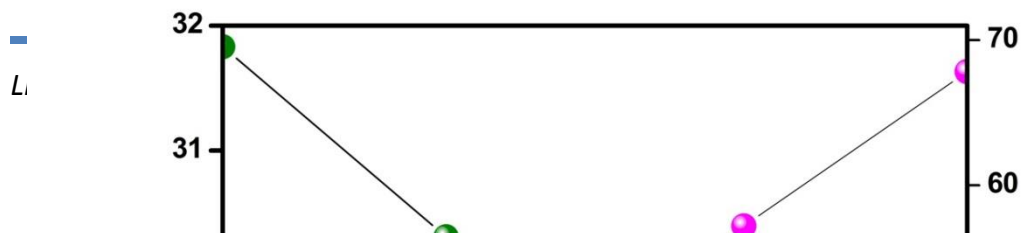


Fig.8.3.6: Valores de densidad en función de X (contenido de BaO).

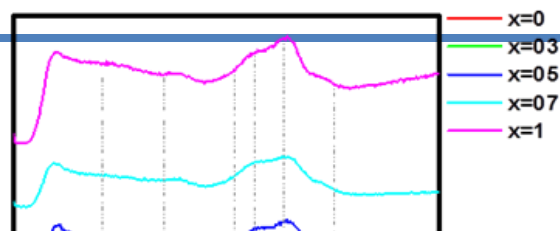
En la Fig.8.3. 7 se muestran dichos valores en función del incremento en el contenido de BaO. A partir de la figura surge que los valores de  $V_m$  aumentan mientras que los valores de OPD disminuyen cuando  $X_{\text{BaO}} \rightarrow 1$ . De aquí se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la matriz vítrea.



**Fig.8.3.7:** Volumen Molar ( $V_M$ ) y OPD en función de X (contenido de BaO).

Nuevamente, se obtuvieron los espectros de espectroscopia Raman y espectroscopia Infrarroja para cada composición del sistema tal y como se muestra en las Fig.8.3.8 y Fig.8.3.9, respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se puede ver en la Tabla 8.3.1 y Tabla 8.3.2.

Los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia FT-IR*. La posición de las bandas se determinó a partir como se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.



*Fig.8.3.8: Espectros Raman para cada composición.*

X	$\nu(\text{Nb-O-Nb})$ of corner shared $\text{NbO}_6$ [2]	$\nu_{\text{sb}}(\text{Te-O-Te})$ [3]	$\nu(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [3]	$\nu(\text{TeO}_4)_{\text{tbp}}$ [3]	$\nu(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [3]	$\nu(\text{Nb-O})$ en $\text{NbO}_6$ [2]
<b>0</b>	252	422	630	676	768	905
<b>0.3</b>	214	456	593	681	788	889
<b>0.5</b>	200	459	591	679	783	885
<b>0.7</b>	173	464	573	687	783	870
<b>1</b>	239	469	571	679	777	865

*Tabla 8.3.1: Asignación de bandas Raman ( $\text{cm}^{-1}$ ).*

En la Fig.8.3.8 hemos podido localizar 6 bandas fundamentales del sistema vítreo en estudio. Las mismas están centradas alrededor de:  $230 \text{ cm}^{-1}$ ,  $450 \text{ cm}^{-1}$ ,  $590 \text{ cm}^{-1}$ ,  $680 \text{ cm}^{-1}$ ,  $780 \text{ cm}^{-1}$

y  $880 \text{ cm}^{-1}$ .

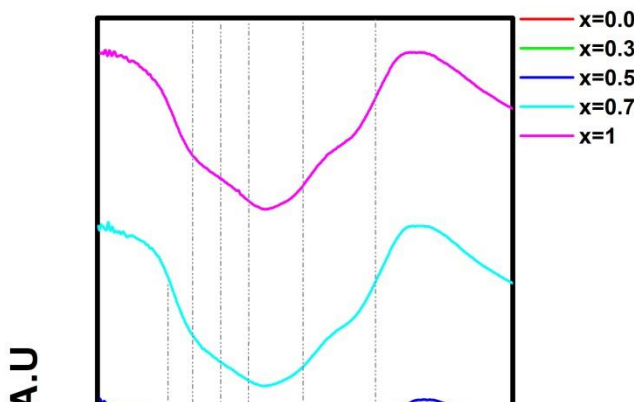
8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

La banda que se encuentra alrededor de  $450\text{ cm}^{-1}$  corresponde a la vibración simétrica de flexión del enlace Te-O-Te conectado con unidades  $[\text{TeO}_4]$ . Luego, se distingue alrededor de  $590$  y  $680\text{ cm}^{-1}$  dos bandas que corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace Te-O<sub>ax</sub> en unidades de  $[\text{TeO}_4]_{\text{tbp}}$ . Alrededor de  $780\text{ cm}^{-1}$  se encuentra la banda correspondiente a la vibración de estiramiento del enlace Te-O en unidades de  $[\text{TeO}_3]_{\text{tp}}$  [3].

Por otro lado, la banda ubicada alrededor de  $230\text{ cm}^{-1}$  es atribuida al movimiento colectivo de octaedros de  $[\text{NbO}_6]$  asociados tridimensionalmente. Luego alrededor de  $880\text{ cm}^{-1}$  se observa un modesto pico que se debe al modo de vibración unidimensional del enlace Nb-O-Nb en octaedros de  $[\text{NbO}_6]$  unidos por las esquinas. De la misma manera que ocurre en nuestro sistema, cuando el sistema  $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$  es dopado con cationes alcalino térreos con radios iónicos grandes ( $\text{Mg}<\text{Ca}<\text{Sr}<\text{Ba}$ ) [2], la banda de estiramiento del enlace Te-O de unidades de  $\text{TeO}_3$  (tp) tienen la tendencia a disminuir su intensidad mientras que el enlace Te-O<sub>ax</sub> en unidades  $\text{TeO}_4$  (tbp) aumenta.

De acuerdo con Soulis et al. [4-5], los elementos  $d^0$  como Nb o Ti pueden colocarse junto al Te en unidades  $\text{TeO}_4$  (debe convertirse a la forma tetraédrica) y reforzar la matriz vítrea de  $\text{TeO}_2$ . Cuando el  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  se incorpora al vidrio de  $\text{TeO}_2$  acompañado por iones como  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  o  $\text{Ba}^{2+}$ , se observa un aumento de las unidades de  $\text{TeO}_4$ . A partir de este resultado, se puede especular que el rol del elemento Nb en vidrios de fórmula  $\text{MO-TeO}_2$  es el de coordinarse octaédricamente  $[\text{NbO}_6]$  y conectarse preferentemente con unidades de  $\text{TeO}_4$  vecinas en lugar de hacerlo con oxígenos de alta basicidad. Como consecuencia, la incorporación simultánea de  $[\text{NbO}_6]_7$  y  $\text{M}^{2+}$  estabiliza las unidades de  $\text{TeO}_4$  seguido por el rompimiento de la conexión de  $\text{Te}_{\text{-eq}}\text{O}_{\text{ax}}\text{-Te}$ .

Lic. C. S. Terr



**Fig.8.3.9:** Espectros FT-IR para cada composición.

X	$\nu_s(\text{Nb-O})$ [7]	$\nu(\text{Nb-O})$ [7]	$(\text{Te-O})_{\text{nbo}}$ [8]	$\nu(\text{Te-O})_{3n \text{ TeO}_4}$ [8]	$\nu(\text{TeO}_3)$ [8]	$\nu(\text{TeO}_3)$ [8]	$[\text{NbO}_6]$ [6]
0	-	523	579	626	689	799	932
0.3	458	-	589	670	734	810	902
0.5	454	-	569	634	716	788	893
0.7	-	543	571	639	711	779	885
1	-	-	574	669	710	781	891

**Tabla 8.3.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.8.3.9 se pudieron identificar 7 bandas fundamentales correspondientes a los modos de vibración de los poliedros que componen la estructura de nuestro sistema. Las bandas se localizaron aproximadamente en las siguientes posiciones:  $454 \text{ cm}^{-1}$ ,  $530 \text{ cm}^{-1}$ ,  $570 \text{ cm}^{-1}$ ,  $650 \text{ cm}^{-1}$ ,  $710 \text{ cm}^{-1}$ ,  $780 \text{ cm}^{-1}$  y  $890 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda de absorción ubicada alrededor de  $454 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a las vibraciones de estiramiento del enlace O-Nb, mientras que la banda que se encuentra alrededor de  $530 \text{ cm}^{-1}$  pertenece a las vibraciones de estiramiento del enlace Nb-O de corta distancia [7]. Luego, la banda en  $890 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a los grupos octaédricos  $[\text{NbO}_6]$  [6]. Por otro lado, la banda ubicada alrededor de  $570 \text{ cm}^{-1}$  se corresponde al oxígeno no puente enlazado al poliedro Te-O, mientras que las bandas de absorción correspondientes a las unidades estructurales de  $[\text{TeO}_3]$  se las puede

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$  ubicar alrededor de  $710$  y  $780\text{ cm}^{-1}$ . Luego, la banda correspondiente a las unidades estructurales  $[\text{TeO}_4]$  se localiza alrededor de  $650\text{ cm}^{-1}$ . Se puede observar que las bandas correspondientes a los poliedros del  $\text{TeO}_2$  aumentan su intensidad de donde podemos concluir que un aumento en la concentración de  $\text{BaO}$  favorece la formación de unidades de  $[\text{TeO}_4]$  y  $[\text{TeO}_3]$  [8].

Para el estudio de la respuesta eléctrica, se siguió el procedimiento detallado en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*.

Se midió para cada composición la impedancia  $Z$  y el ángulo  $\phi$  de desfase en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra, utilizando los diagramas de Nyquist.

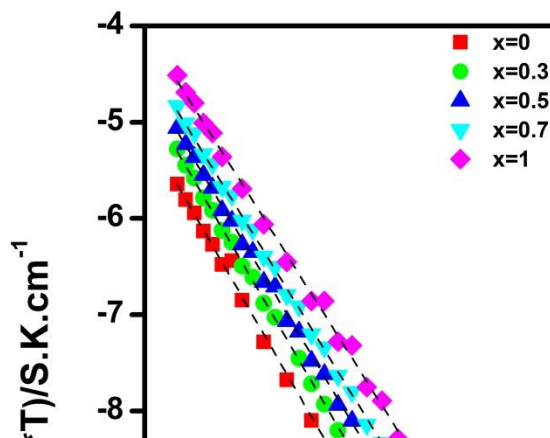
A partir del uso de los diagramas de Nyquist se puede obtener el valor de la resistencia para cada temperatura y a partir de estos valores determinamos los valores de conductividad, verificando que la respuesta del sistema se corresponde con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/kT} \tag{ec.2}$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción,  $A$  es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

En la Fig.8.3.10 se representan los valores de  $\log [\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste lineal de dichos valores se obtiene para cada composición una única pendiente, lo cual permite establecer la existencia de sólo una energía de activación, indicando que en cada composición un

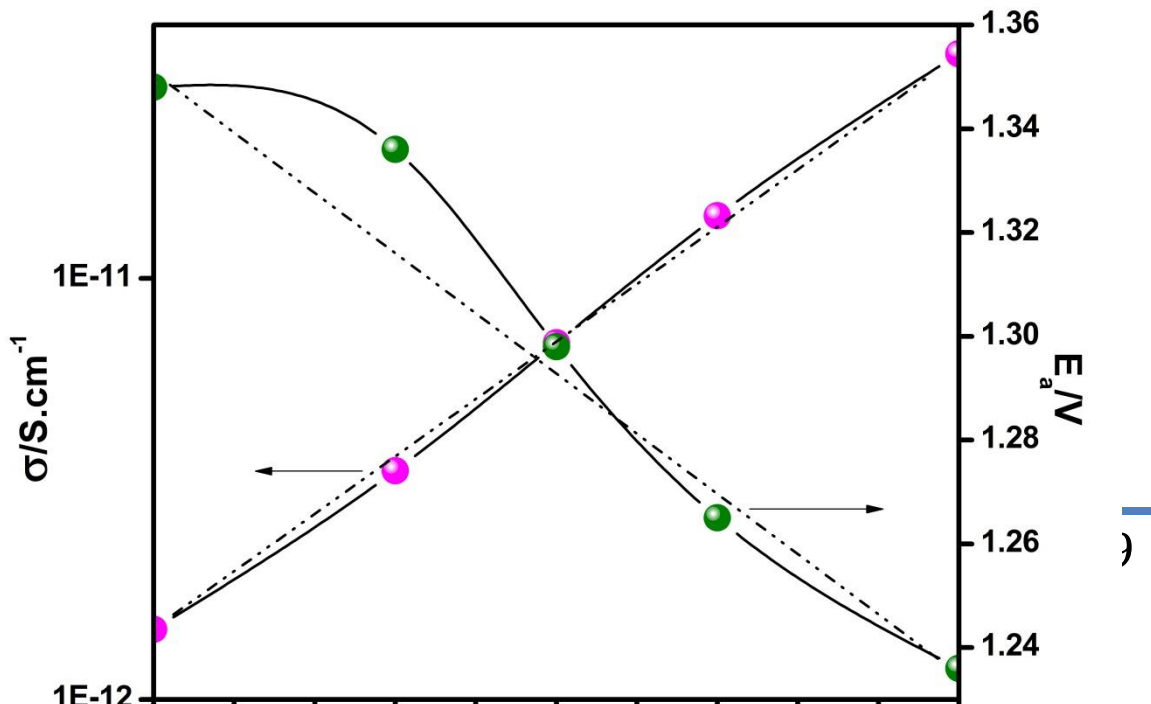
único proceso de conducción es el dominante en el rango de temperaturas estudiado.



**Fig.8.3.10:** Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

En la Fig.8.3.11 se muestran los valores de energía de activación y la isoterma de conducción a 500K en función de la composición. En esta figura se puede notar los valores de  $E_a$  disminuyen rápidamente con el aumento en el contenido de BaO.

En la isoterma se puede ver que la sustitución progresiva de MgO por BaO da lugar a un aumento en los valores de conductividad. Considerando ambos extremos, cuando solo uno de los cationes esta presente ( $x=0$  y  $x=1$ ) y teniendo en cuenta que tanto los valores de la  $T_g$  como de OPD disminuyen, podemos decir que el incremento en el contenido de BaO genera una matriz con menor re-polimerización y menos empaquetada brindando mayor movilidad al catión más grande.





*Fig.8.3.11: Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de X (contenido de BaO).*

### Referencias

- [1] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0080439586. Chapter 3.
- [2] Tomokatsu Hayakawa, Masahiko Hayakawa, Masayuki Nogami, Philippe Thomas, Optical Materials 32 (2010) 448–455.
- [3] B.V.R. Chowdari and P. Pramoda Kumari, Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, pp. 327–342, (1999).

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

[4] M. Soulis, A.P. Mirgorodsky, T. Merle-Méjean, O. Masson, P. Thomas, M. Udovic, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 143.

[5] M. Udovic, P. Thomas, A.P. Mirgorodsky, O. Masson, T. Merle-Méjean, C. Lasbruggas, J.C. Champarnaud-Mesjard, T. Hayakawa, Mater. Res. Bull. 44 (2009) 248.

[6] N.B. Mohamed, A.K. Yahya, M.S.M. Deni, S.N. Mohamed, M.K. Halimah, H.A.A. Sidek, Journal of Non-Crystalline Solids 356 (2010) 1626–1630.

[7] C.M. Chu, J.J. Wu, S.W. Yung, T.S. Chin, T. Zhang, F.B. Wu, Journal of Non-Crystalline Solids 357 (2011) 939–945.

[8] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Culea, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.

#### 8.4 Sistema: $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

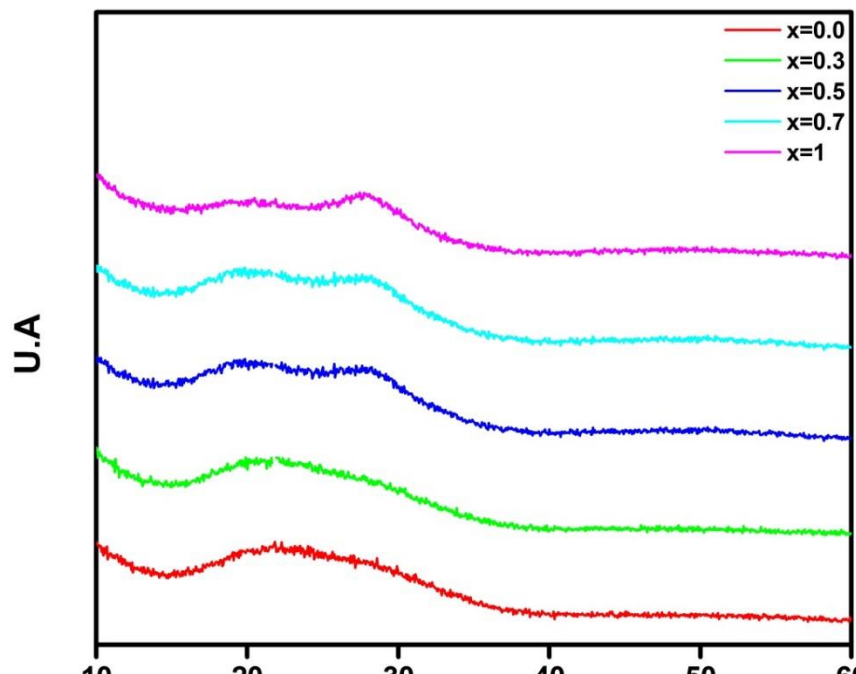
En este capítulo nos concentramos en el efecto producido por el  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre la matriz vítrea. Al igual que en los capítulos anteriores, tenemos como objetivo estudiar las propiedades estructurales y la respuesta eléctrica del sistema con formula general:  $0.8 [x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$ . Nuevamente, buscamos corroborar la presencia del Efecto Alcalino - Térreo Mixto (EATM). La síntesis de las muestras se ha realizado como se detalla en el apartado *Síntesis*.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

La naturaleza estructural de las muestras se analizó realizando sobre las mismas DRX (Difracción de rayos X) y DSC (Calorimetría diferencial de Barrido). La difracción de rayos X se llevó a cabo como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Difracción de rayos X*.

En la *Fig.8.4.1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a cada composición donde no se observaron picos agudos en ningún caso. Estos resultados permiten que clasifiquemos a estos materiales como vítreos.

Por otro lado, los difractogramas muestran la aparición progresiva de dos regiones a medida que aumenta el contenido de BaO y disminuye el contenido de MgO, poniendo de manifiesto la presencia de algún tipo de arreglo estructural de rango intermedio dentro de la matriz vítrea, similar a lo observado para el sistema modificado con  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Ambas regiones se encuentran en la región  $[20^\circ-30^\circ]$  de  $2\theta$ .



**Fig.8.4.1:** Patrones de difracción de Rayos X para cada una de las composiciones.

Las curvas de DSC se realizaron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Calorimetría Diferencial de Barrido*. Luego, el cambio en la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) se obtuvo a partir de los termogramas obtenidos para cada composición.

También se calculó la fragilidad termodinámica usando la siguiente relación:

$$F = (0.151 - y/0.151 + y) \tag{ec.1}$$

Donde  $y = \Delta T_g/T_g$  [1] y  $\Delta T_g$  se obtiene como se muestra en el Capítulo VII.

En la Fig.8.4.2 se muestran los termogramas correspondientes a cada muestra, mientras que en la Fig.8.4.3 se grafican los valores de  $T_g$  (Temperatura de transición vítrea) en función de la composición. Cada valor de  $T_g$  se obtiene a partir de la temperatura en el punto medio del salto del  $C_p$  del termograma, el cual es característico de la transición vítrea. En los valores de  $T_g$  se puede observar un descenso de 10.55 % (con respecto a  $x=0$ ) para la composición con mayor contenido de BaO (cuando  $x \rightarrow 1$ ). Cabe destacar la presencia de una *desviación negativa* de la

linealidad lo cual podría ser un indicio de la manifestación del Efecto alcalino - Térreo mixto.

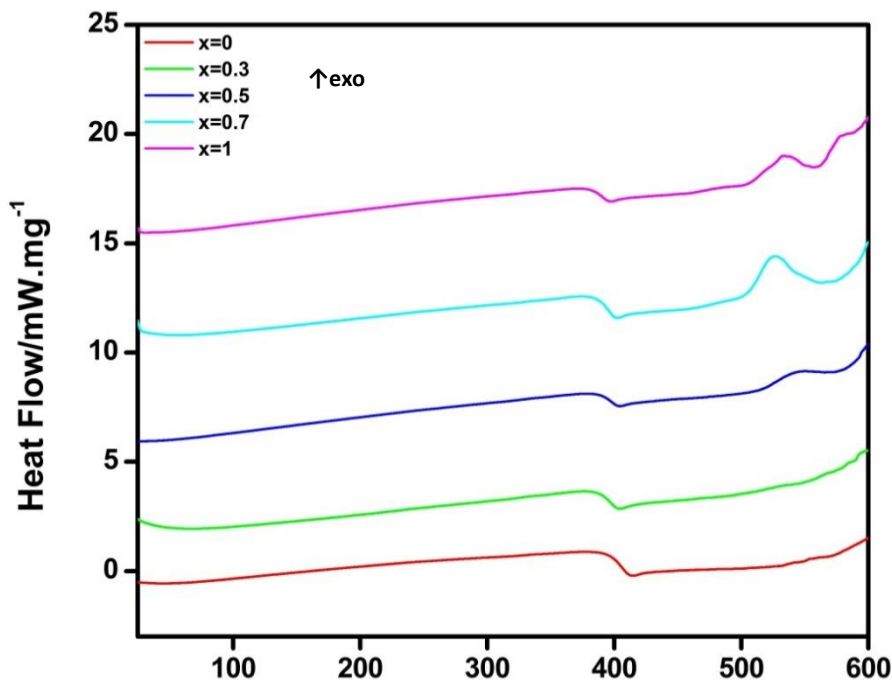


Fig.8.4.2: Termogramas correspondientes a cada composición.

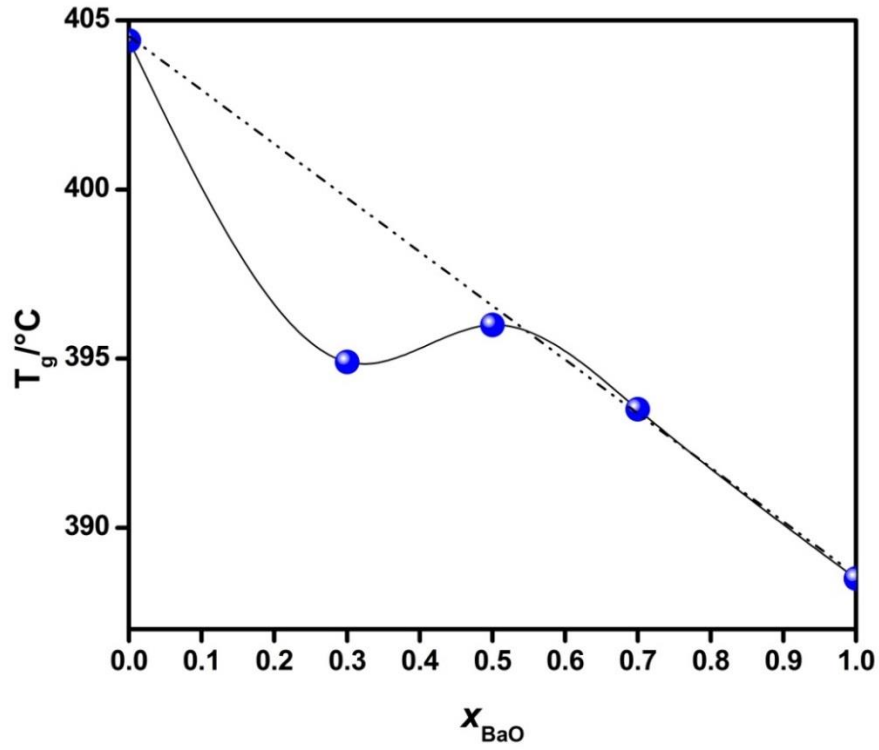
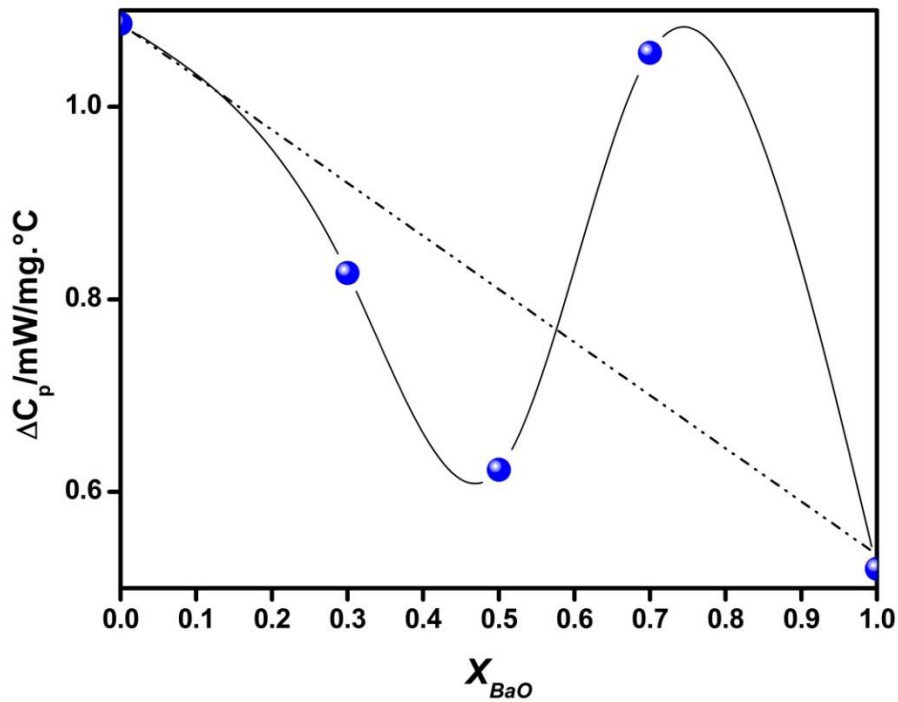
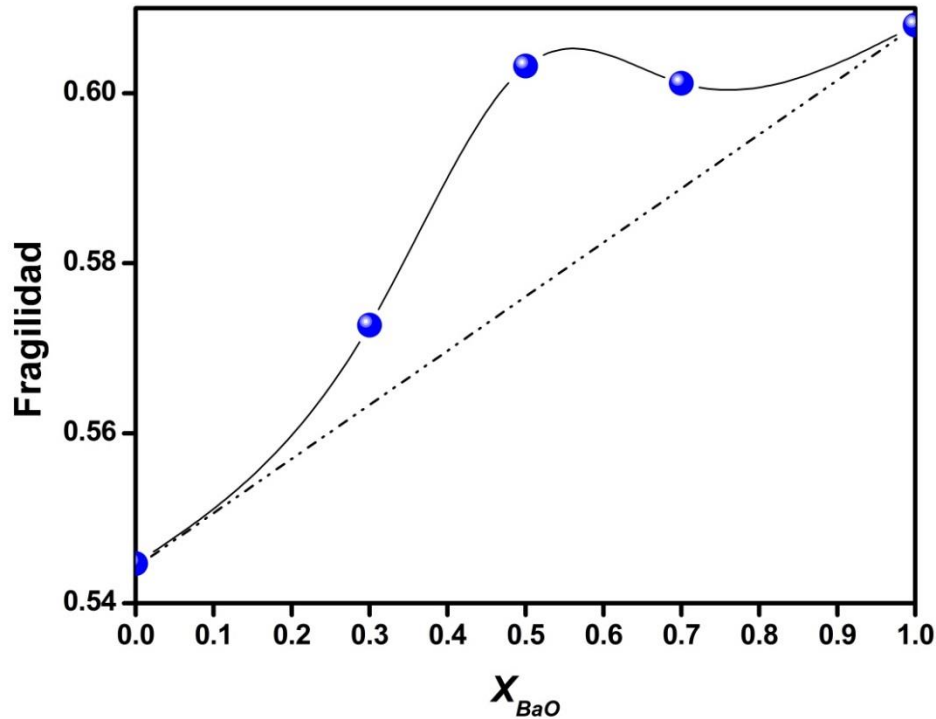


Fig.8.4.3: Valores de  $T_g$  en función de  $X$ .



**Fig.8.4.4:** Valores de  $\Delta C_p$  en función del contenido de BaO.**Fig.8.4.5:** Fragilidad termodinámica en función del contenido de BaO.

En la Fig.8.4.4 se muestra la variación de los valores del  $\Delta C_p$  con la composición. Se puede observar como a medida que aumenta el contenido de BaO se genera un mínimo alrededor de  $x=0.5$ , luego los valores aumentan cuando  $X \rightarrow 1$ .

Por otro lado, en la Fig.8.4.5 se graficaron los valores de fragilidad termodinámica en función de la composición. De aquí, se puede notar como los valores alcanzan un valor máximo cuando  $x=0.5$ , luego los mismo tienden a permanecer constante a medida que  $X \rightarrow 1$ . Claramente los valores se desvían de la linealidad de manera que podemos suponer la presencia del EATM en esta propiedad.

Los valores de densidad, volumen molar y OPD para cada muestra se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales: Densidad, Volumen molar y OPD*.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

En la Fig.8.4.6 se representan los valores de densidad en función de la composición. En la figura se observa que los valores de densidad aumentan en un 8.32 % (con respecto a  $x=0$ ) con el incremento en el contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). Por otro lado, se puede percibir una pequeña *desviación positiva* de la linealidad como ya hemos notado en las anteriores propiedades estudiadas.

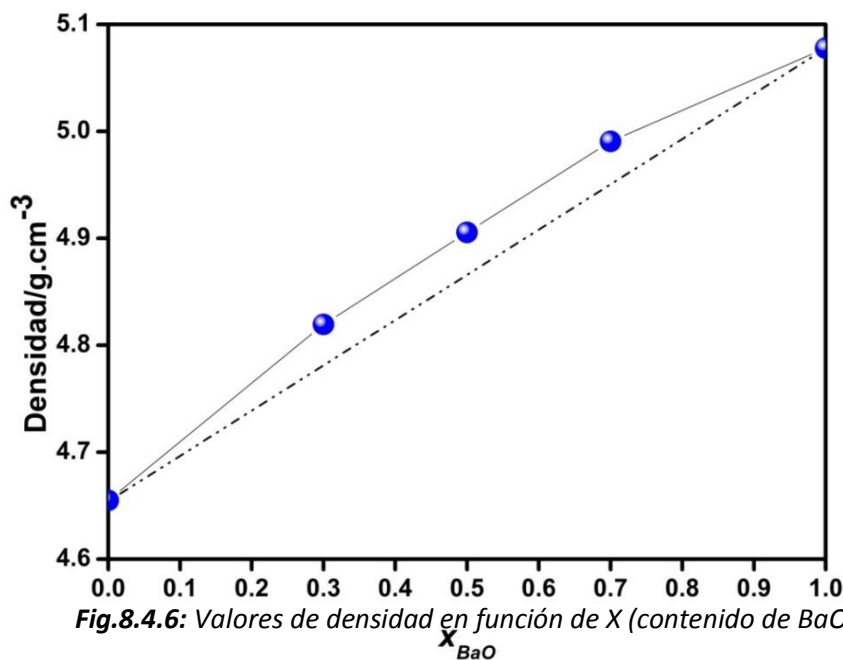
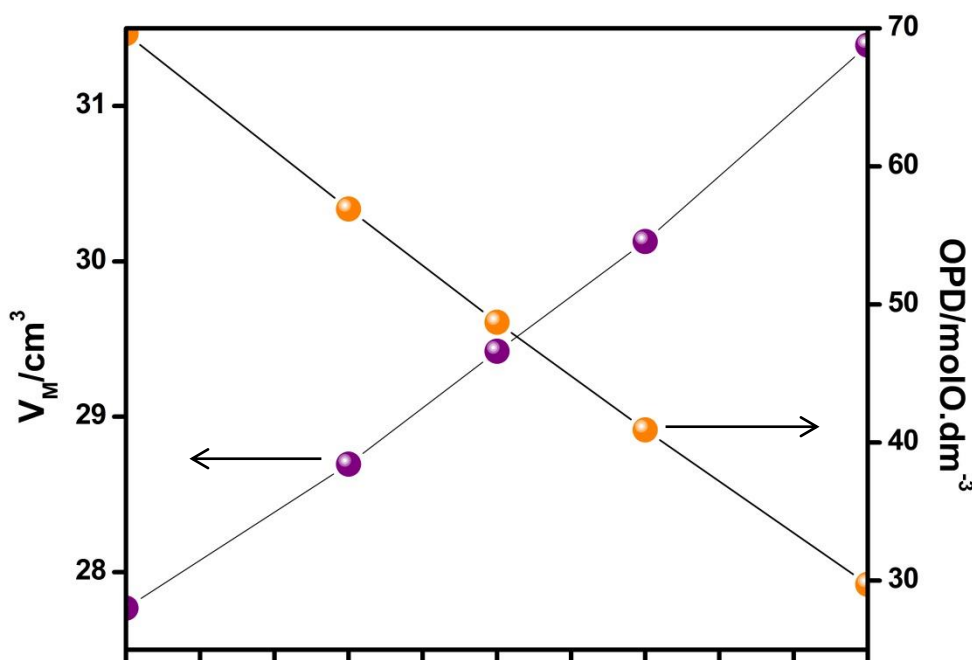


Fig.8.4.6: Valores de densidad en función de X (contenido de BaO).

En la Fig.8.4.7 se muestran estos valores en función del incremento del contenido de BaO ( $x \rightarrow 1$ ). A partir de la figura surge que los valores de  $V_M$  aumentan mientras que los valores de OPD disminuyen con el aumento en el contenido de BaO. De aquí se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la matriz vítrea.

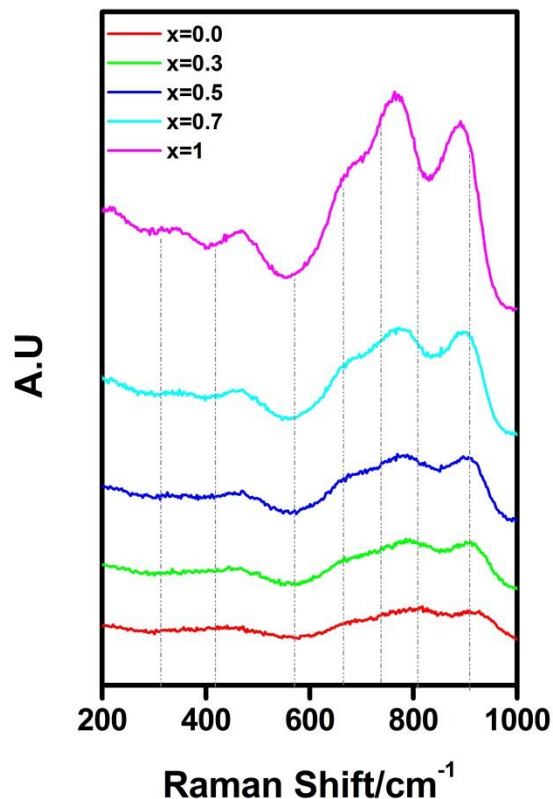


**Fig.8.4.7:** Volumen Molar y OPD en función de X (contenido de BaO).

Los espectros de espectroscopia Raman y espectroscopia Infrarroja para cada composición del sistema tal y como se muestra en las *Fig.8.4.8* y *Fig.8.4.9* respectivamente. De los mismos se pudieron reconocer las bandas fundamentales de la estructura como se puede ver en la *Tabla 8.4.1* y *Tabla 8.4.2*.

Por otro lado, los espectros Raman de cada muestra se llevaron a cabo como se describe en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia Raman*. Los espectros de FT-IR de todas las composiciones se obtuvieron como se detalla en la sección *Técnicas experimentales:*

*Espectroscopia FT-IR*. La posición de las bandas se realizó como se detalla en el apartado *Introducción: Vidrios de Teluro*.





**Fig.8.4.8:** Espectros Raman para cada composición.

X	sv(V-O-V) [2]	bv(Te-O-Te) [3]	sv(TeO <sub>4</sub> ) <sub>tbp</sub> [3]	sv(TeO <sub>4</sub> ) <sub>tbp</sub> [3]	sv(TeO <sub>3</sub> ) <sub>tp</sub> [3]	sv(V <sub>2</sub> O) ) [4]	sv(VO <sub>2</sub> ) en V-O-V [4]	v(V=O) en [VO <sub>4</sub> ] o [VO <sub>5</sub> ] [2]
0	313	438	591	677	749	807	-	926
0.3	352	457	608	683	-	794	884	921
0.5	328	478	599	665	716	781	-	910
0.7	334	475	610	668	723	772	-	902
1	322	473	657	674	-	770	868	908

**Tabla 8.4.1:** Asignación de bandas Raman (cm<sup>-1</sup>).

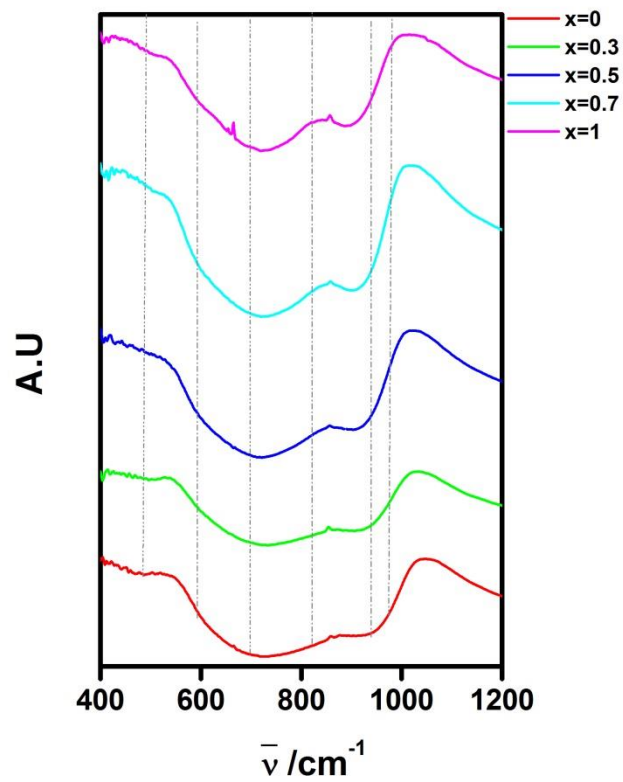
En la Fig.8.4.8 se pueden distinguir dependiendo de la composición, 6 y 7 bandas fundamentales del sistema en estudio. Las mismas están centradas alrededor de: 330 cm<sup>-1</sup>, 470 cm<sup>-1</sup>, 600 cm<sup>-1</sup>, 670 cm<sup>-1</sup>, 750 cm<sup>-1</sup>, 780 cm<sup>-1</sup>, 870 cm<sup>-1</sup> y 910 cm<sup>-1</sup>.

De acuerdo con la bibliografía, la banda ubicada alrededor de 470 cm<sup>-1</sup> corresponde a la vibración de flexión del enlace Te-O-Te u O-Te-O. Luego, se distingue alrededor de 600 y 670 cm<sup>-1</sup> una banda con un pequeño hombro a su izquierda que corresponden a las vibraciones de estiramiento de unidades [TeO<sub>4</sub>]<sub>tbp</sub> y las cuales aumentan su intensidad a medida que aumenta el contenido de BaO. Alrededor de 750 cm<sup>-1</sup> se encuentra la banda correspondiente a la vibración de estiramiento de unidades de [TeO<sub>3</sub>]<sub>tp</sub>, cabe destacar que esta banda no se observa para todas las composiciones. Además, también se pudieron localizar las bandas correspondientes a los poliedros del V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De esta manera, la banda ubicada alrededor de 330 cm<sup>-1</sup> se relaciona con la vibración del enlace V-O-V [5], mostrando la formación de enlaces directos entre dos unidades de [VO<sub>4</sub>] mediante un oxígeno puente. De acuerdo con Hubert et al. [6] la fuerte banda que se ubica alrededor de 910 cm<sup>-1</sup> se le ha asignado a las vibraciones del enlace V=O en unidades tetraédricas [VO<sub>4</sub>]. La banda en 780 cm<sup>-1</sup> corresponde a las vibraciones de estiramiento de baja energía de unidades [V<sub>2</sub>O] mientras

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

que la banda ubicada alrededor de  $870\text{ cm}^{-1}$  se le asigna a vibración de estiramiento de unidades

$[\text{VO}_2]$  en cadenas de meta vanadato.



**Fig.8.4.9:** Espectros FT-IR para cada composición.

X	$\nu(\text{Te-O-Te})$ [7]	$\nu(\text{Te-O})$ en [TeO <sub>6</sub> ] [8]	$\nu(\text{TeO}_3)_{\text{tp}}$ [8]	$\nu_{\text{as}}(\text{V-O-V})$ [9]	$\nu_{\text{s}}(\text{V-O}_2)_{\text{nb}}$ en VO <sub>4</sub> [9]	$\nu(\text{V=O})_{\text{tbp}}$ en VO <sub>5</sub> [12]
0	481	608	687	820	930	971
0.3	495	614	706	826	920	964
0.5	490	601	694	823	913	951
0.7	528	602	713	843	920	-
1	489	593	727	900	936	-

**Tabla 8.4.2:** Asignación de bandas FT-IR ( $\text{cm}^{-1}$ ).

En la Fig.8.4.9 se pudieron identificar 6 bandas fundamentales correspondientes a los modos de vibración de los poliedros que componen la estructura de nuestro sistema. Las bandas se localizaron aproximadamente en las siguientes posiciones:  $490 \text{ cm}^{-1}$ ,  $600 \text{ cm}^{-1}$ ,  $690 \text{ cm}^{-1}$ ,  $830$

$\text{cm}^{-1}$ ,  $920 \text{ cm}^{-1}$  y  $960 \text{ cm}^{-1}$ .

La banda ubicada alrededor de  $490 \text{ cm}^{-1}$  se puede atribuir a las vibraciones de estiramiento del enlace Te-O-Te u O-Te-O entre dos átomos de TeO<sub>4</sub> coordinado tetraédricamente [7]. Por otro lado, la región que se ubica alrededor de  $600 \text{ cm}^{-1}$  es caracterizada por la banda de absorción de las vibraciones del enlace Te-O correspondiente a unidades estructurales de [TeO<sub>6</sub>] [8]. Esta banda se corre hacia menores longitudes de onda a medida que ( $x \rightarrow 1$ ), esto puede estar directamente relacionado con los cambios que se suceden en la matriz vítrea debido a los cambios composicionales. Luego, las unidades estructurales de [TeO<sub>4</sub>] se ubican alrededor de  $690 \text{ cm}^{-1}$  [8].

De acuerdo con los resultados obtenidos por Dimitriev et al. [10, 11] la banda que aparece alrededor de  $920 \text{ cm}^{-1}$  se asigna a las vibraciones simétricas de dos enlaces V-O no puente de poliedros distorsionados de [VO<sub>4</sub>]. Además, alrededor de  $830 \text{ cm}^{-1}$  se observa un hombro apenas visible, que se le asigna al estiramiento asimétrico de puentes V-O-V formados por dos grupos VO<sub>4</sub> conectados por las esquinas [9]. Asimismo, la banda ubicada alrededor de  $960 \text{ cm}^{-1}$  se le asigna a la vibración de los enlaces no puente de unidades aisladas de V=O en bipirámides trigonales VO<sub>5</sub>. Según G.D. Khattak et al. [12], en su trabajo con vidrios de vanadio modificados con SrO, la adición de una pequeña cantidad de un óxido alcalino - térreo al sistema genera una disminución en la banda ubicada alrededor  $1020 \text{ cm}^{-1}$  y la aparición de una banda alrededor de  $970 \text{ cm}^{-1}$ . Luego la banda en  $1020 \text{ cm}^{-1}$  desaparece completamente cuando la concentración de óxido alcalino - terreo aumenta

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$  mientras que la banda en  $970\text{ cm}^{-1}$  permanece en su lugar. Seguido a esto, los autores concluyeron que los grupos  $\text{VO}_4$  se forman inmediatamente en el vidrio y se asocian formando cadenas cuando se introduce el óxido modificador. Por consiguiente, las vibraciones asociadas a los grupo  $\text{VO}_2$  libres de los poliedros de  $\text{VO}_4$  van a causar el corrimiento de la banda de  $\text{V=O}$  desde  $1020\text{ cm}^{-1}$  a  $970\text{ cm}^{-1}$ . Con el aumento de la concentración del óxido modificador los poliedros de  $\text{VO}_4$  forman cadenas de metavanadato y los grupos de  $\text{VO}_5$  se ven completamente destruidos. En nuestro sistema, la banda ubicada en  $1020\text{ cm}^{-1}$  no aparece, suponemos que debido a que en el sistema para todas las composiciones siempre hay óxido modificador. Luego, esto explica la aparición de la banda ubicada alrededor de  $960\text{ cm}^{-1}$ .

Para el estudio de la respuesta eléctrica, las muestras se prepararon como se indica en la sección *Técnicas experimentales: Espectroscopia de Impedancia*.

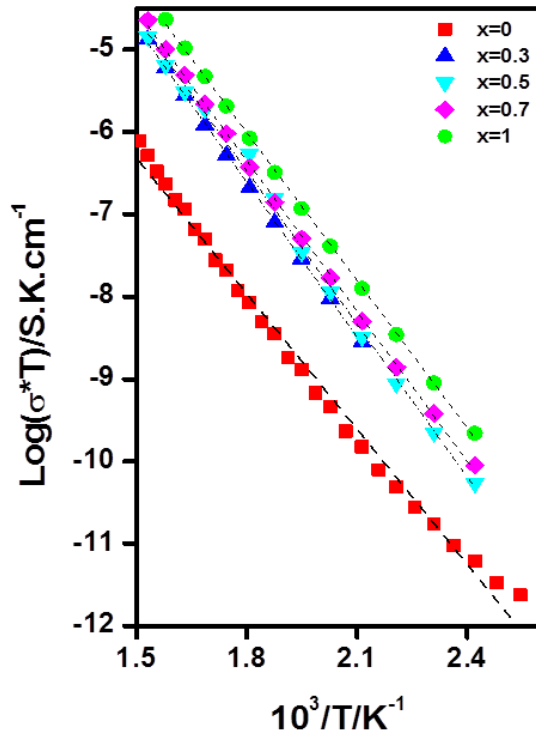
Se midió para cada composición la impedancia  $Z$  y el ángulo  $\phi$  de desfase en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra, utilizando los diagramas de Nyquist.

A partir del valor de la resistencia para cada temperatura (utilizando un circuito equivalente) determinamos los valores de conductividad. La respuesta del sistema se corresponde bien con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma \cdot T = A \cdot e^{-E_a/kT} \quad [\text{ec.1}]$$

Donde  $E_a$  es la energía de activación del proceso de conducción,  $A$  es el factor pre-exponencial y  $kT$  tiene su significado usual.

En la *Fig.8.4.10* se representan los valores de  $\log [\sigma \cdot T / (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K})]$  vs.  $T^{-1} (\text{K}^{-1})$ . Del ajuste lineal de dichos valores se obtiene para cada composición una pendiente, lo cual permite establecer la existencia de un solo valor de energía de activación, indicando que en cada composición existe un unico procesos de conducción (excepto para  $x=0$ ).



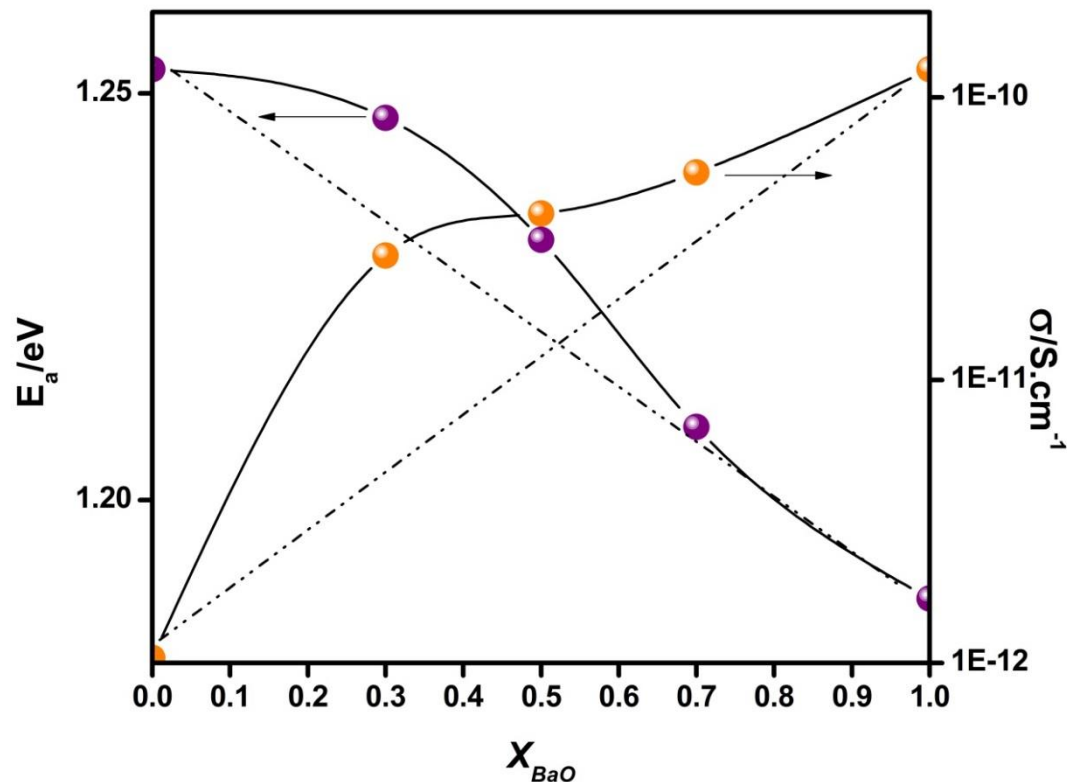
**Fig.8.4.10:** Representación de Arrhenius para todas las composiciones.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

En la Fig.8.4.11 se muestran los valores de energía de activación y la isoterma de conducción a 500K en función de la composición. En esta figura se puede notar los valores de  $E_a$  disminuyen rápidamente con el aumento en el contenido de BaO.

En la isoterma de conducción se puede ver que la sustitución progresiva de MgO por BaO da lugar a un aumento en los valores de conductividad. Considerando que son conocidos los valores de conductividad de ambos sistemas cuando sólo uno de los cationes está presente [13-14] y teniendo en cuenta que tanto los valores de la  $T_g$  como de OPD disminuyen, podemos decir nuevamente que el incremento en el contenido de BaO genera una matriz con menor re-polimerización y menos empaquetada brindando mayor movilidad al catión más grande (BaO).

Por otro lado, es importante notar que tanto los valores de conductividad como los de energía de activación muestran una desviación a la linealidad.



**Fig.8.4.11:** Isoterma de conductividad a 500K y Energía de activación en función de  $X$  (contenido de BaO).

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto:  $0.8[x\text{BaO}(1-x)\text{MgO}].0.2\text{V}_2\text{O}_5.2\text{TeO}_2$

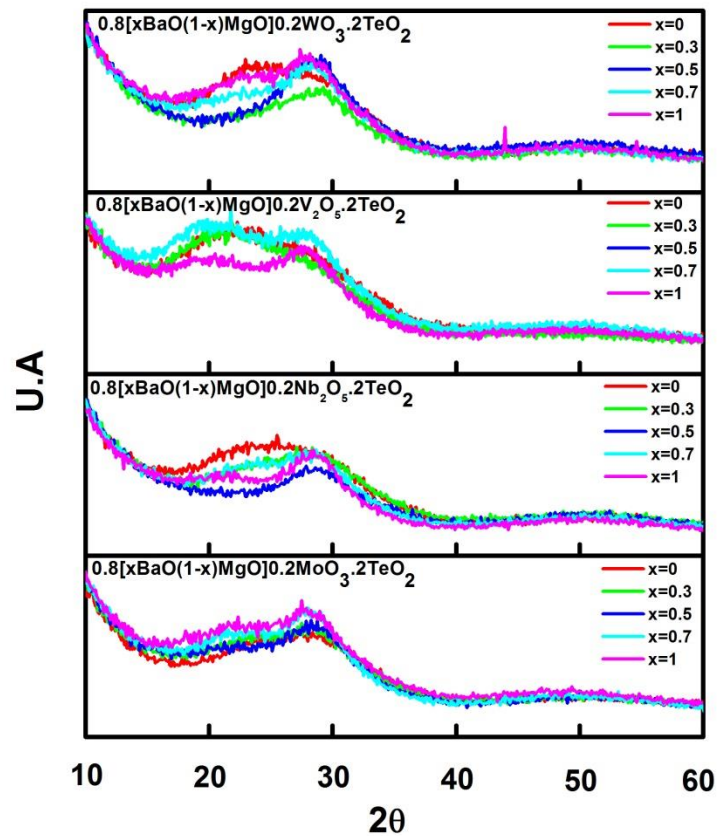
### Referencias

- [1] K. J. Rao, "Structural Chemistry of Glasses", Elsevier Science & Technology Books. ISBN: 0080439586. Chapter 3.
- [2] Huaxin Li, Huixing Lin, Wei Chen, Lan Luo, Journal of Non-Crystalline Solids 352 (2006) 3069–3073.
- [3] B.V.R. Chowdari and P. Pramoda Kumari, Materials Research Bulletin, Vol. 34, No. 2, pp. 327–342, 1999.
- [4] Gajanan V. Honnavar, Prabhava S. N, K.P. Ramesh, Journal of Non-Crystalline Solids 370 (2013) 6–9.
- [5] C. Sanchez, J. Livage, G. Lucazeau, J. Raman Spectrosc. 12 (1982) 68.
- [6] T. Hubert, G. Mosel, M. Nofz, Phys. Chem. Glasses 41 (2000) 300.
- [7] A.E. Ersundu, M. Çelikbilek, S. Aydın, Journal of Non-Crystalline Solids 358 (2012) 641–647.
- [8] A. Dehelean, S. Rada, A. Popa, E. Culea, Journal of Molecular Structure 1036 (2013) 203–208.
- [9] M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani, Journal of Non-Crystalline Solids 353 (2007) 2919–2925.
- [10] Y. Dimitriev, V.D. Dimitrov, M. Arnaudov, J. Mater. Sci. 18 (1983) 1353.
- [11] Y. Dimitriev, V.D. Dimitrov, M. Arnaudov, J. Mater. Sci. 14 (1979) 723.
- [12] G.D. Khattak, A. Mekki, M.N. Siddiqui, Solid State Ionics 211 (2012) 5–11.
- [13] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos Y M. A. Frechero. Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175.
- [14] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, Journal of Non-Crystalline Solids 387 (2014) 107–111.

## 8.5 Parte II: Discusión y Conclusiones

El objetivo de esta sección es realizar la discusión correspondiente a los capítulos de la Parte II de manera conjunta ya que de esta forma se visualizan mejor los resultados obtenidos. Como se puede observar, las figuras, en todos los casos son comparación de los 4 sistemas.

En la Fig.8.5.1 se muestran los difractogramas para cada una de las composiciones de los cuatro sistemas en estudio. En los mismos se puede observar dos regiones, sugiriendo algún tipo de reordenamiento de rango intermedio dentro de la matriz vítrea como observamos en los anteriores capítulos. Además, en la figura se puede ver que el sistema modificado con  $V_2O_5$  es el que se ve más afectado con la variación de la concentración.



**Fig.8.5.1:** Patrones de difracción de rayos X para cada sistema y composición.



La Fig.8.5.2 muestra los valores medios de densidad para cada sistema como función del contenido de BaO. En todos los casos se observa el incremento de los valores de densidad a medida que  $X \rightarrow 1$ , siendo el sistema BaMgVTe el que muestra el mayor incremento (8.32% con respecto a  $x=0$ ). Un efecto particular ya que no se corresponde a un reflejo de su masa atómica únicamente.

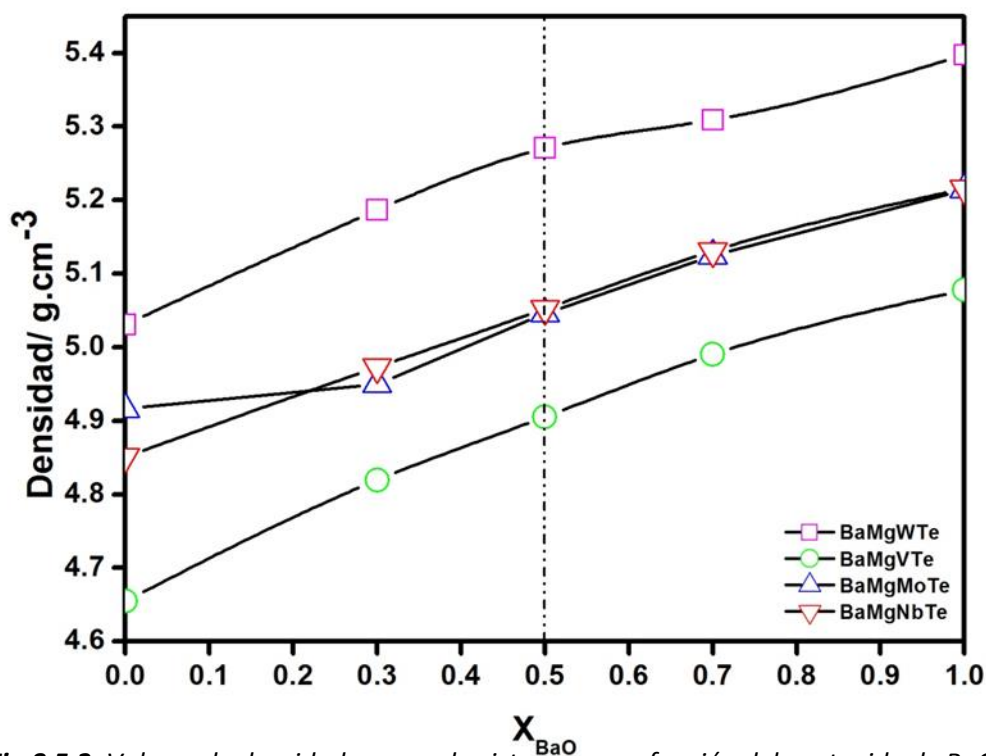


Fig.8.5.2: Valores de densidad para cada sistema como función del contenido de BaO.

En la *Tabla 8.5.1* se muestran los valores de volumen molar y OPD obtenidos a partir de los valores de densidad como ya se ha mencionado en los anteriores capítulos, para todos los sistemas en estudiados en esta segunda parte.

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto: Discusión y Conclusiones

Glass formula	Glass ID	OPD/molO.dm <sup>-3</sup>	V <sub>m</sub> /cm <sup>3</sup>
MgO.0.2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0BaMgVTe	69.61	27.7
0.3BaO.0.7MgO.0.2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.3BaVTe	56.91	28.69
0.5BaO.0.5MgO.0.2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.5BaMgVTe	48.71	29.42
0.7BaO.0.3MgO.0.2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.7BaMgVTe	40.93	30.13
BaO.0.2V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	1BaMgVTe	29.72	31.39
MgO.0.2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0BaMNBTe	69.54	27.80
0.3BaO.0.7MgO.0.2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.3BaNBTe	56.44	28.93
0.5BaO.0.5MgO.0.2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.5BaMgNBTe	48.29	29.67
0.7BaO.0.3MgO.0.2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.7BaMgNBTe	40.57	30.39
BaO.0.2Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .2TeO <sub>2</sub>	1BaMgNBTe	29.49	31.63
MgO.0.2MoO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0BaMgMoTe	69.83	25.78
0.3BaO.0.7MgO.0.2MoO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.3BaMoTe	54.69	27.43
0.5BaO.0.5MgO.0.2MoO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.5BaMgMoTe	46.26	28.10
0.7BaO.0.3MgO.0.2MoO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.7BaMgMoTe	38.13	28.85
BaO.0.2MoO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	1BaMgMoTe	26.59	30.08
MgO.0.2WO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0BaMgWTe	68.30	26.35
0.3BaO.0.7MgO.0.2WO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.3BaWTe	54.93	27.31
0.5BaO.0.5MgO.0.2WO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.5BaMgWTe	46.41	28.01
0.7BaO.0.3MgO.0.2WO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	0.7BaMgWTe	38.00	28.95
BaO.0.2WO <sub>3</sub> .2TeO <sub>2</sub>	1BaMgWTe	26.54	30.15

Tabla 8.5.1: Valores de volumen molar y OPD para todos los sistemas.

En la Fig.8.5.3 se grafican los valores de temperatura de transición (T<sub>g</sub>) en función del contenido de BaO. De aquí se puede ver que todos los sistemas muestran una disminución en los valores de T<sub>g</sub> cuando X → 1. De los cuatro sistemas, el sistema BaMgVTe es el que muestra la mayor disminución mientras que el sistema BaMgNBTe es el que presenta la menor disminución. Por otro lado, la Fig.8.5.4 muestra los valores de ΔC<sub>p</sub> a la temperature de transición vítrea como función del contenido de BaO. De esta figura se puede ver que todos los sistemas presentan un mínimo bien marcado alrededor de x=0.5.

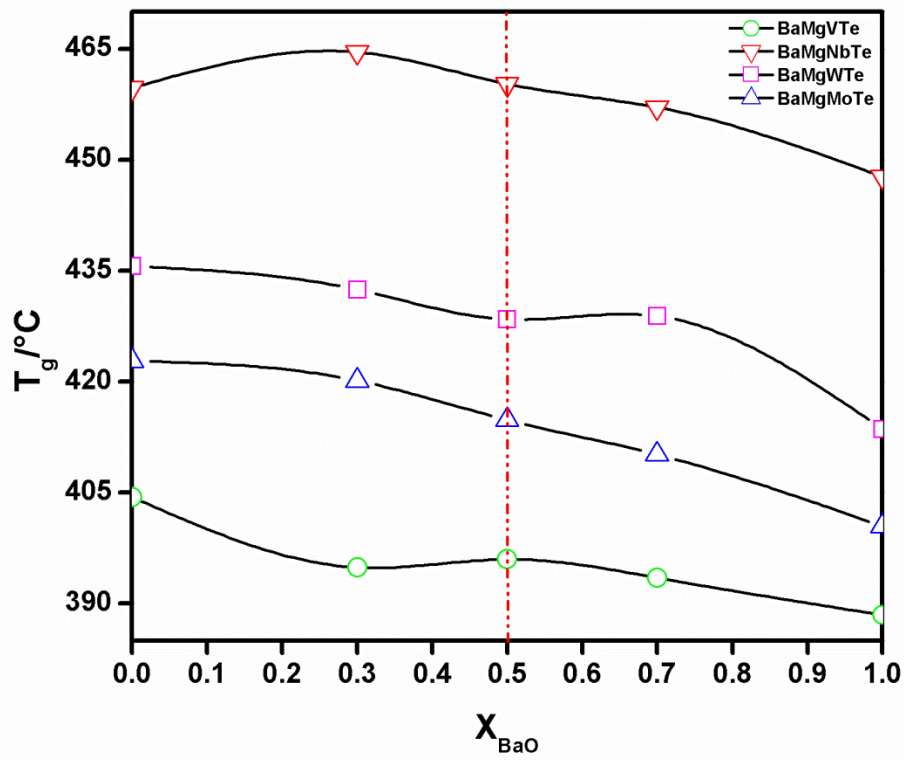


Fig.8.5.3: Valores de  $T_g$  en función del contenido de BaO para cada sistema.

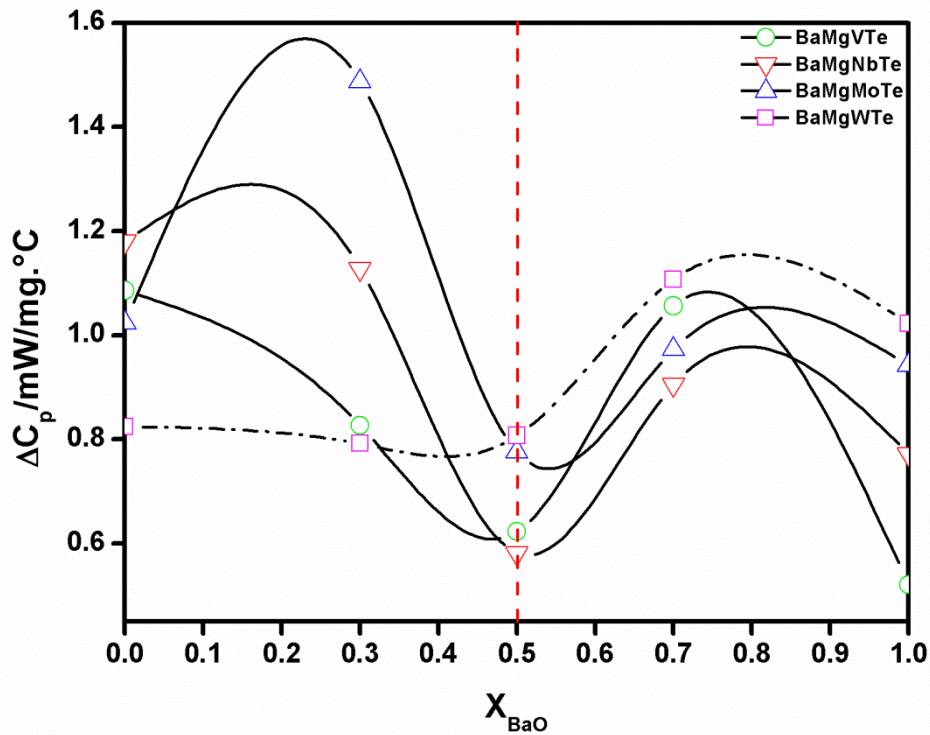
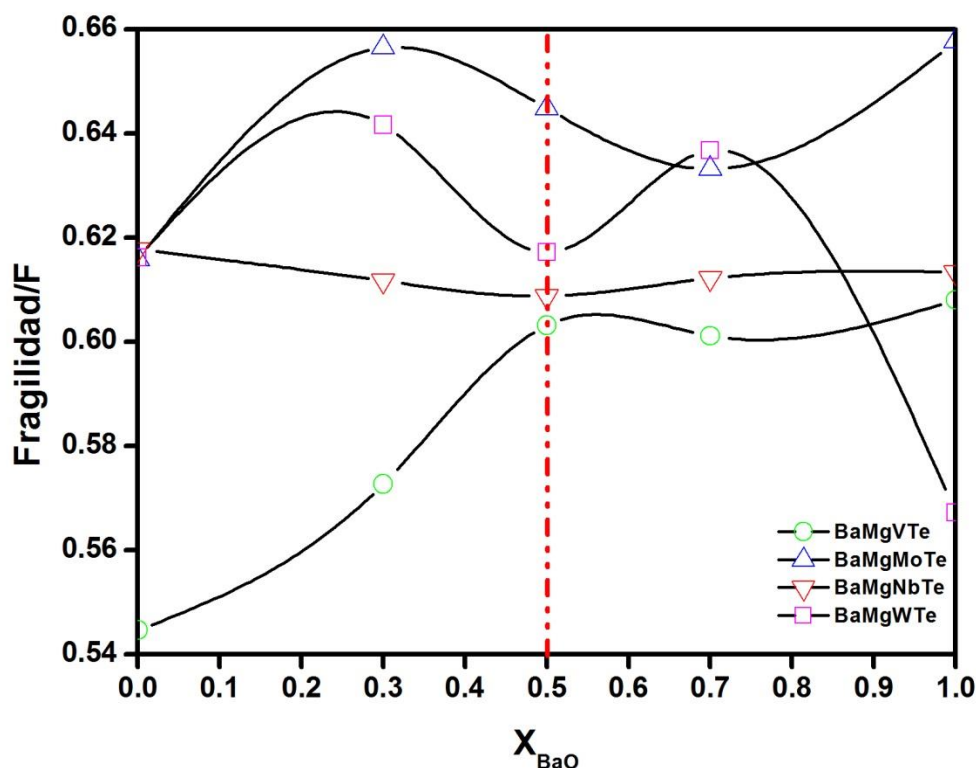


Fig.8.5.4: Valores  $\Delta C_p$  de en función del contenido de BaO.

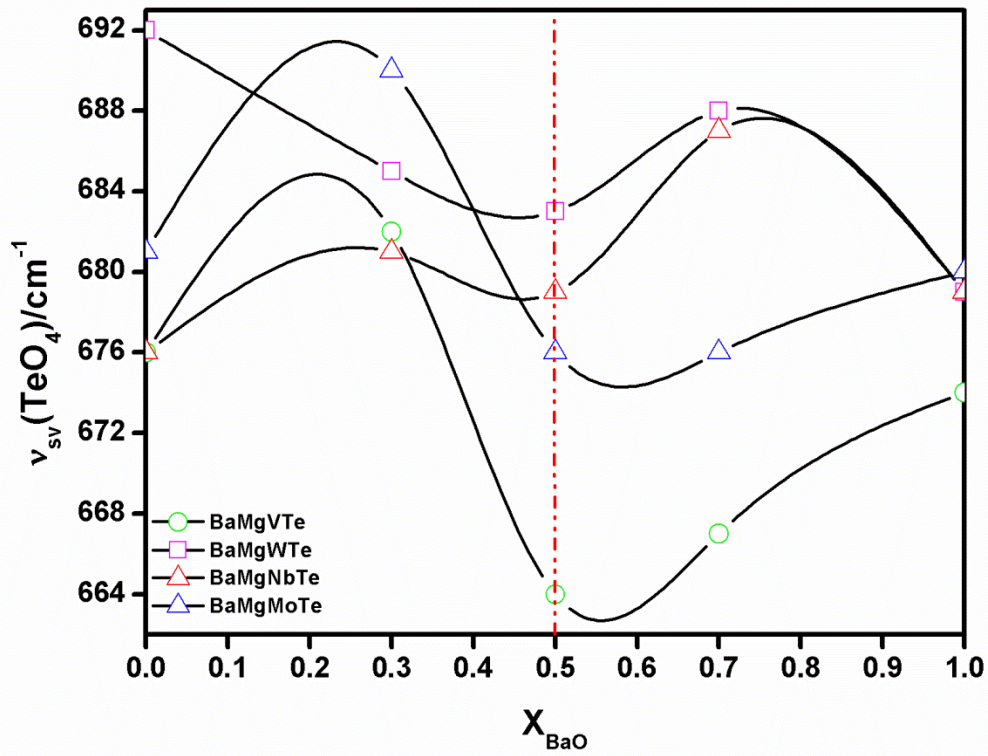
8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto: Discusión y Conclusiones

En la Fig.8.5.5 se grafican los valores de fragilidad termodinámica (obtenidos a partir de la ec.1 explicada en los capítulos anteriores) en función del contenido de BaO. Observamos que no hay un comportamiento homogéneo de acuerdo con los metales de transición estudiados de acuerdo con su ubicación relativa en la tabla periódica.



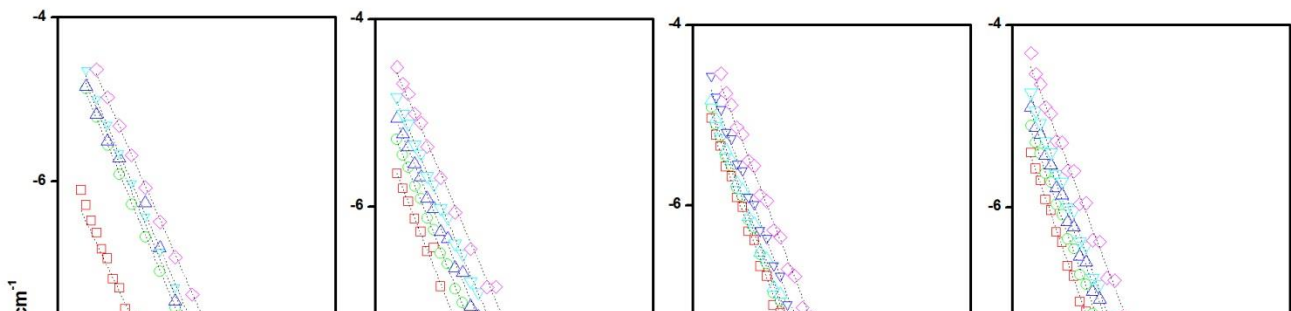
**Fig.8.5.5:** Fragilidad termodinámica en función del contenido de BaO.

Como se mostró en los capítulos anteriores se realizaron espectros Raman para todos los sistemas a temperatura ambiente. De los resultados obtenidos fue posible localizar las bandas fundamentales de la estructura para todos los sistemas. La banda ubicada alrededor de  $660\text{ cm}^{-1}$  es la que muestra la mayor variación cuando el MgO es reemplazado por BaO, y se muestra en la Fig.8.5.6. De acuerdo con la literatura [1-6], éste pico se asocia con las vibraciones de estiramiento del enlace Te-O en unidades  $\text{TeO}_4$  (tbp). En la figura podemos ver que todos los sistemas presentan desviaciones de la linealidad y un mínimo bien marcado alrededor de  $x=0.5$ .



**Fig.8.5.6:** Variación de la posición del pico Raman correspondiente a el enlace Te-O en unidades  $[TeO_4]$  en función de contenido de BaO.

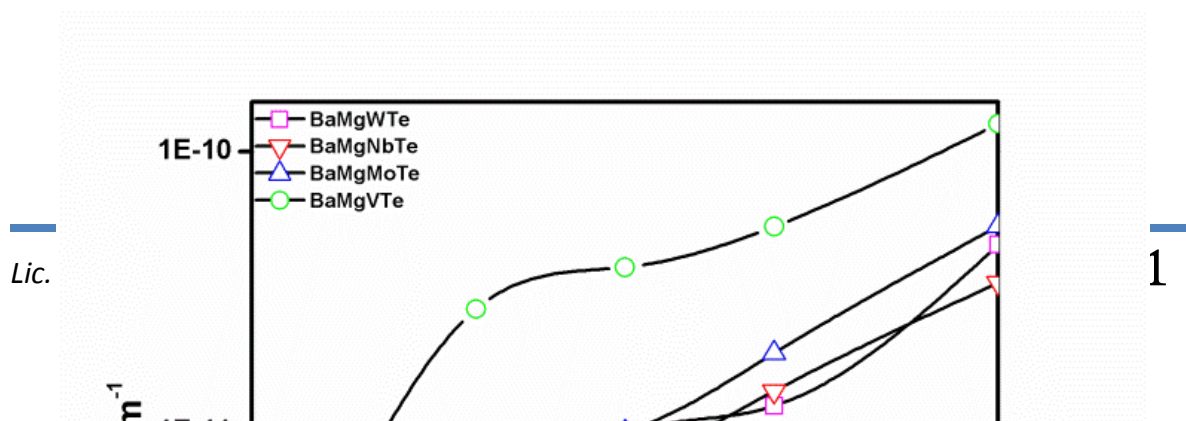
La Fig. 8.5.7 muestra la conductividad eléctrica de los cuatro sistemas en un gráfico de Arrhenius de acuerdo con la ec.2 (ver capítulos anteriores). En todos los casos las curvas tienen una única pendiente para cada composición. Esto se puede interpretar como una única energía de activación para el proceso de conducción.



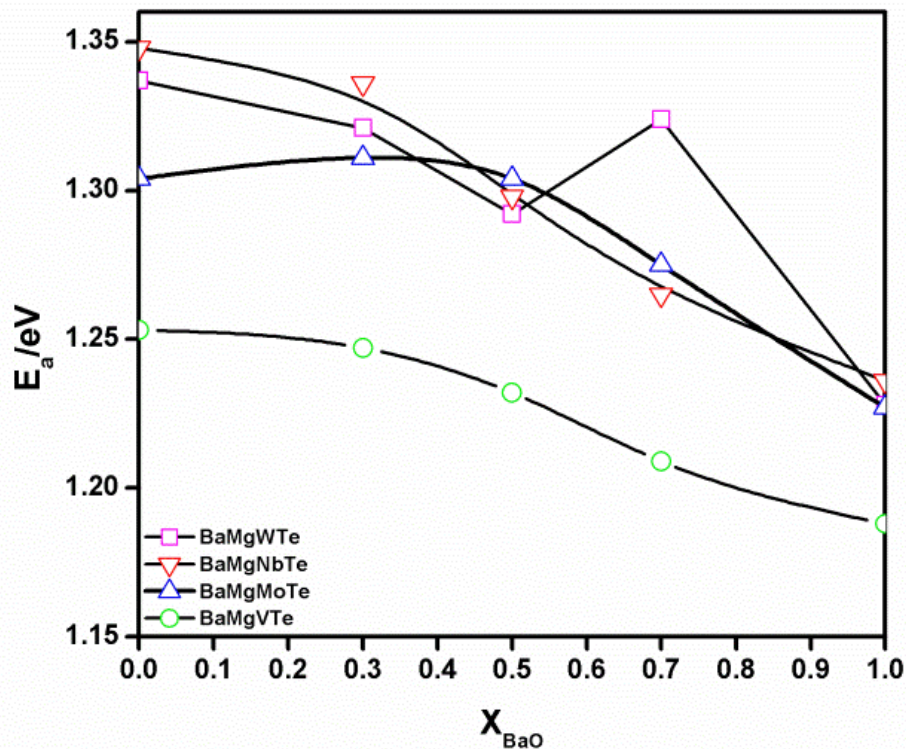
**Fig.8.5.7:** Gráficos de Arrhenius de la conductividad medida para todos los sistemas.

En la Fig.8.5.8 se grafica la isoterma de conductividad a 500K para todos los sistemas. En este caso podemos ver que los valores de conductividad aumentan a medida que aumenta el contenido de BaO y que todos los sistemas muestran desviaciones de la linealidad. El sistema que muestra la mayor desviación de la linealidad es el sistema BaMgVTe mientras que el sistema BaMgNbTe es el que muestra la menor desviación.

La Fig.8.5.9 muestra los valores de energía de activación  $E_a$  como función del contenido de BaO. De aquí se puede ver como los valores disminuyen cuando  $X \rightarrow 1$  a la vez que se desvían de la linealidad. Además, se puede observar que los valores para el sistema BaMgVTe son los menores en comparación con los demás sistemas en estudio.



**Fig.8.5.8:** Isoterma de conductividad (500K) para todos los sistemas en función de X.



**Fig.8.5.9:** Valores de energía de activación en función de X para todos los sistemas.

De la Fig.8.5.2 y la Tabla 8.5.1 se puede ver que los vidrios que contienen en mayor proporción MgO poseen menores valores de densidad y menores valores de volumen molar en comparación con los vidrios ricos en BaO. Las diferencias en los valores del volumen molar reflejan

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto: Discusión y Conclusiones

que se ha generado una fuerte modificación de la matriz vítrea. Esta disminución es causada por el fuerte enlace que existe en los átomos de oxígeno y magnesio en comparación con los de bario. Luego, cuando el catión  $Mg^{2+}$  es parcialmente sustituido por un el catión  $Ba^{2+}$  (de mayor peso atómico) la densidad del vidrio aumenta.

El comportamiento del volumen molar que se observa en la Tabla.1 indica que ocurre una expansión de la red vítrea debido a la sustitución de  $MgO$  por  $BaO$ . Esto se confirma con el comportamiento que presentan los valores de OPD, los cuales disminuyen con el aumento en el nivel de sustitución del  $MgO$ . Sin embargo, cuando el  $V_M$  aumenta como consecuencia de la expansión de la red vítrea, el OPD disminuye ocasionando un aumento en el volumen libre. Este fenómeno se relaciona con las diferencias que existen entre el poder de polarización y el campo de fuerza de los cationes intercambiados. Luego, cuando el catión  $Mg^{2+}$  es sustituido por un catión con menor campo de fuerza y poder de polarización como el  $Ba^{2+}$ , el  $V_M$  aumenta probablemente debido a la débil atracción entre el catión intercambiado y los oxígenos no puente. En otras palabras, la expansión y la disminución del empaquetamiento sufrida por la matriz es causada por el aumento en la distancia entre el catión modificador y los oxígenos no puente. El hecho de que el mayor aumento en los valores de  $V_M$  se produzca a medida que el vidrio se hace rico en  $Ba^{2+}$  (catión con menor campo de fuerza) está de acuerdo con las investigaciones de Babieri et al. [7] quienes observaron que el  $V_M$  disminuía cuando el  $Ba^{2+}$  era sustituido por cationes con mayor campo de fuerza ( $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$  y  $Mn^{2+}$ ).

Por otro lado, en la *Fig.8.5.3* se puede observar que todos los sistemas presentan un comportamiento no lineal con respecto a los valores de  $T_g$  cuando el  $MgO$  es parcialmente sustituido por  $BaO$ . De esta figura podemos ver además, una disminución en los valores de  $T_g$  a medida que  $X \rightarrow 1$ .

Adicionalmente, la concentración total de los cationes divalentes intercambiados se mantuvo constante a lo largo del estudio, solo se variaron las proporciones relativas de los mismos. Esto indica que, junto con el hecho de que la concentración de los demás elementos

constituyentes del vidrio no varía, el número de oxígenos no puente se podría asumir que se mantiene constante en nuestros vidrios. Luego, la disminución en los valores de  $T_g$  que se observan cuando el  $MgO$  es sustituido por  $BaO$  no se le puede atribuir a una disminución en el nivel de asociación de la red vítrea o a la creación de un mayor número de oxígenos no puente. Por otro



8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto: Discusión y Conclusiones

lado, las tendencias observadas en los valores de  $V_M$  y OPD indican que un cambio en el campo de fuerza de los cationes es un factor determinante para el comportamiento de los valores de  $T_g$ .

La fragilidad tal como la hemos señalado en los capítulos anteriores, está relacionada con la microestructura de vidrios y líquidos. Usualmente, para composiciones que contienen óxidos a temperaturas por encima de la  $T_g$ , en la clasificación de Angell los líquidos fuertes contienen un alto grado de conectividad mientras que aquellos que son frágiles tienen un grado menor de conectividad [12]. Precisamente, son los líquidos fuertes los que poseen una estructura de rango intermedio la cual es más estable a las fluctuaciones de la temperatura alrededor de  $T_g$ . En la *Fig.8.5.5* podemos observar que los valores de fragilidad termodinámica muestran, dependiendo del metal de transición presente, un mínimo o un máximo alrededor de  $x=0.5$  a medida que el BaO sustituye al MgO. Como ya se ha mencionado anteriormente, el gran campo de fuerza del  $Mg^{2+}$  genera un aumento en la rigidez de los enlaces a la  $T_g$  resultando en menores valores de fragilidad cuando  $x \rightarrow 0$ . Esto está en concordancia con el comportamiento observado en la *Fig.8.5.6*. El aumento de la frecuencia de los modos vibracionales Raman se asocia con una mayor conectividad dentro de la matriz vítrea debido a que mayor es la energía necesaria para inducir las vibraciones atómicas. En dicha figura se puede ver que los valores aumentan para  $x \rightarrow 0$ , luego, los enlaces más fuertes se localizan en las composiciones ricas en MgO.

La magnitud del salto de la capacidad calorífica ( $\Delta C_p$ ) a la  $T_g$  es generalmente un indicativo de la naturaleza de los enlaces dentro de la matriz vítrea [13]. Además, según N.H.March [14] los líquidos fuertes (compuestos iónicos) generalmente presentan salto de  $C_p$  muy pequeños a la  $T_g$  mientras que los líquidos frágiles (compuestos con interacciones de van der Waals) muestran grandes saltos de  $C_p$ . En la *Fig.8.5.4* podemos notar que todos los sistemas presentan un mínimo alrededor de  $x=0.5$ . Por otro lado, podemos observar que cuando  $x \rightarrow 0$  los valores de  $\Delta C_p$  son mayores que cuando  $x \rightarrow 1$ . Esto sugeriría que el átomo de magnesio se encuentra enlazado de forma covalente mientras que el bario lo hace de forma menos direccional lo que estaría de acuerdo con nuestros trabajos anteriores [8, 9]. Asimismo, la región mixta presenta valores de  $\Delta C_p$

por debajo de los que se observan cuando  $x \rightarrow 0$  comprobando que esta zona es también iónica.

En la *Fig.8.5.6* se puede observar un mínimo en los valores de la posición del pico ( $TeO_4$  (tbp)) cuando estamos en la zona mixta (igual proporción de MgO y BaO). Dado que el número de coordinación de oxígenos del  $Mg^{2+}$  es menor que el del  $Ba^{2+}$ , el número de iones oxígenos afectados en la red de  $TeO_4$  aumenta a medida que el BaO sustituye al MgO. Esto explica porque la

8 Partell: Efecto Alcalino Terreo Mixto: Discusión y Conclusiones

concentración de enlaces T-O-T (T: unidades tetraédricas) disminuye a medida que el  $Ba^{2+}$  sustituye al  $Mg^{2+}$ , haciéndose más notable alrededor de  $x=0.5$ . Asimismo, se conoce que el  $Mg^{2+}$  coordinado tetraédricamente puede actuar como formador de red, contribuyendo al aumento de enlaces T-O-T cuando la concentración de MgO es alta [10], que es lo que se observa entre  $x=0 - x=0.3$ .

En la *Fig.8.5.7* se muestran los gráficos de Arrhenius para todas las composiciones. Del ajuste de las curvas se obtienen los valores de energía de activación, que se encuentran graficadas en la *Fig.8.5.9*. Por otro lado, de la isoterma de conducción (*Fig.8.5.8*) se puede observar que el reemplazo progresivo de BaO por MgO conlleva a un aumento en los valores de conductividad cuando  $X \rightarrow 1$ . Considerando que los valores de conductividad de ambos sistemas cuando sólo uno de los cationes está presente son conocidos [8, 9] y teniendo en cuenta que tanto los valores de  $T_g$  como los de OPD disminuyen, se puede decir que aumentar el contenido de BaO genera una matriz con menor re polimerización y menos empaquetada, brindándole mayor movilidad al catión de mayor tamaño. Es importante tener en cuenta que, aunque no se observa un mínimo en la isoterma de conductividad como sí se observa por ejemplo en [11], podemos ver una desviación de la linealidad indicando la existencia del Efecto Alcalino Terreo Mixto.

### 8.5.1 Conclusiones

En la segunda parte de esta tesis se ha estudiado el efecto alcalino térreo mixto en cuatro familias de vidrios de teluro obtenidos por la sustitución progresiva de MgO por BaO. El efecto alcalino térreo mixto es similar al conocido efecto alcalino mixto pero en estos sistemas se observa menos pronunciado.

Hemos visto la presencia del Efecto Alcalino Térreo Mixto como desviaciones a la linealidad en diferentes propiedades como por ejemplo: densidad,  $T_g$ , fragilidad, posición del pico

Raman,  $\Delta C_p$ , energía de activación y conductividad.

Luego, debemos concluir también que no es de esperar que todos los óxidos de metales de transición se comporten de la misma manera en este tipo de matriz vítrea, algo que desafortunadamente se dice con mucha frecuencia en la literatura y que da lugar a confusiones.

**Referencias**

- [1] G. Upender, Vasant G.Sathe, V. Chandra Mouli, *Physica B* **2010**; 405: 1269–1273.
- [2] V. Kamalaker, G. Upender, Ch. Ramesh, V. Chandra Mouli, *Spectrochimica Acta Part A* **2012**; 89:149– 154.
- [3] Fabia C. Cassanjes, Younes Messaddeq, Luiz F.C. de Oliveira, Lilia C. Courrol, Laercio Gomes, Sidney J.L. Ribeiro, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1999**; 247: 58±63.
- [4] Tomokatsu Hayakawa, Masahiko Hayakawa, Masayuki Nogami, Philippe Thomas, *Optical Materials* **2010**; 32:448–455.
- [5] G. Upender, Suresh Bharadwaj, A.M. Awasthi, V. Chandra Mouli, *Materials Chemistry and Physics*;118: 298–302.
- [6] A.E. Ersundu, M. Celikbilek, N. Solak, S. Aydin. *Journal of the European Ceramic Society* **2011**; 31: 2775–2781.
- [7] L. Barbieri, S. Bruni, F. Cariati, C. Leonelli, G.C. Pellacani, C. Siligardi, U. Russo, *Mater. Res. Bull.* **1999**; 34: 12-13 1825-1836.
- [8] C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, *J. Non-Cryst. Solids* **2014**; 387: 107–111
- [9] S. Terny, M. A. De La Rubia, S. Barolin, R. E. Alonso, J. De Frutos and M. A. Frechero, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* **2014**; 53:1- 15-20.
- [10] S.Sen, H. Maekawa. G.N Papatheodorou, *J. Phys. Chem. B* **2009**; 113:15243.
- [11] E.C. Cardillo, R.A. Montani, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356, 50–51, 2010, 2760-2763.
- [12]C. A. Angell. *Science* 1995; 267: 1924.
- [13] K. J. Rao and Sundeep Kumar, *Current Science*, 85, 7, 2003.
- [14] N. H. March and M. P. Tosi, *Introduction to Liquid State Physics*, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. ISBN 981-02-4639-0. **2002**.

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

### 9.1 Introducción y métodos

Estudios previos de la conductividad eléctrica en vidrios con matriz de  $\text{TeO}_2$  modificados con metales alcalinos sugieren que en estos sistemas existen tanto la conductividad electrónica como la iónica dependiendo del tipo y de la concentración relativa del óxido modificador. Por ejemplo, en los trabajos de Montani et al. [1-2] se muestra que la conductividad presenta un mínimo en las composiciones intermedias de los sistemas  $x\text{M}_2\text{O} \cdot (1-x)(\text{V}_2\text{O}_5) \cdot 2(\text{TeO}_2)$ ,  $\text{M} = \text{Li}, \text{Ag}$ . Se propuso que el proceso de transporte iónico es activado por el modificador haciendo de estos materiales buenos candidatos para aplicaciones como conductores iónicos. Luego, resulta importante extender el estudio de los vidrios con base de  $\text{TeO}_2$  con otros modificadores para analizar y optimizar las propiedades de transporte. Con este objetivo, en este trabajo se realizaron medidas de conductividad sobre vidrios de teluro con modificadores alcalino térreos.

Como se mostro en los capítulos anteriores, el comportamiento de la conductividad para los sistemas  $x\text{MO} \cdot (1-x)[0.5\text{MoO}_3 \cdot 0.5\text{V}_2\text{O}_5] \cdot 2\text{TeO}_2$  con  $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$  y  $\text{Ba}$  en función de  $X$ , resulta diferente al observado para modificadores alcalinos. La energía de activación para el proceso de conducción iónica pareciera estar bloqueada para modificadores alcalino térreos o al menos ser energéticamente desfavorable.

Hasta la actualidad, el estudio de la movilidad iónica se ha analizado casi exclusivamente en términos del radio iónico de los átomos constituyentes sin tener en cuenta la estructura electrónica. Se han usado modelos simples como el método de potencial de pares aunque la mayoría de ellos necesita de parámetros externos para ajustar los resultados a la información experimental. Por otro lado, las diferencias observadas en el comportamiento de la conductividad en función de la composición para modificadores alcalinos y alcalino térreos claramente no se puede relacionar sólo con el radio del modificador. Obviamente, los electrones de valencia juegan un papel importante en la capacidad del modificador para difundir dentro de la matriz. Por otro lado, la conductividad electrónica, que domina a valores pequeños de  $x$ , va a estar absolutamente determinada por la estructura electrónica del sistema. De esta manera, el análisis del rol de los electrones en ambos procesos de transporte se vuelve de gran importancia.

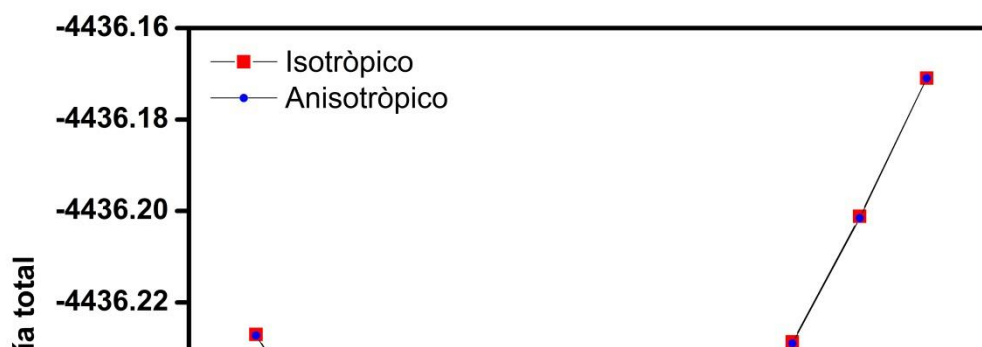
## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

En el presente trabajo presentamos por primera vez un estudio de primeros principios de la conductividad iónica y electrónica en vidrios de matriz  $V_2O_5$ - $TeO_2$  modificados con metales alcalinos. Para ello hemos seguido el procedimiento detallado mas adelante para simular estructuras vítreas desordenadas haciendo uso de la Teoría de la Densidad Funcional (DFT) y la Aproximación Local de la Densidad (LDA) para los potenciales de correlación-intercambio. Principalmente utilizamos el método de los pseudo potenciales por medio del código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousands of Atoms) [3] para los cálculos autoconsistentes y la evolución a temperaturas finitas por Dinámica Molecular (MD). Algunos test y comparaciones se llevaron a cabo con la versión WIEN2k del método Augmented Plane Waves- FP-LAPW [4-5].

## 9.2 $\alpha$ - $TeO_2$ puro

Como primer paso para comprobar la confiabilidad de los pseudo potenciales calculamos el modulo de bulk del sistema cristalino  $\alpha$ - $TeO_2$ . Debido a la simetría tetragonal de la celda llevamos a cabo dos formas diferentes para las variaciones del volumen: relación a/c fija y a, b y c libre. En el último caso la distorsión a/b obtenida resulta despreciable. Para los cálculos de la energía total para cada volumen, las posiciones atómicas fueron relajadas.

En la *Fig. 9.2.1* se muestra la curva obtenida para la energía total versus  $V/V_{exp}$ . Se puede ver que ambas formas de variación del volumen llevan a un mismo resultado. El volumen de equilibrio calculado resulto ser un 99% del volumen experimental en los dos casos. Este resultado esta dentro de la estimación normal del volumen de equilibrio producido por LDA. El correspondiente módulo del bulk resultó ser de 54.78 GPa y 54.97 GPa para el caso anisotrópico e isotrópico, respectivamente. Estos valores son cercanos a los recientemente calculados por Sahu et al. [6](59.6 GPa) usando el método FP-LAPW [5], pero mejores comparados con el valor experimental de 44.8 GPa [7].



**Fig. 9.2.1:** Cálculo de la energía total para los casos isotrópico y anisotrópico como función del volumen.

Luego, calculamos la Densidad de Estados Proyectada sobre los niveles electrónicos relevantes de las bandas de valencia y conducción (PDOS). Los resultados se muestran en la Fig. 9.2.2. Se obtuvo un band gap para esta aproximación LDA de aproximadamente 2 eV. Este valor debe ser comparado con la estimación experimental del gap indirecto [8] de 3.5 eV. En la figura se puede observar un alto grado de hibridización de los niveles O-2p con los Te-5s.

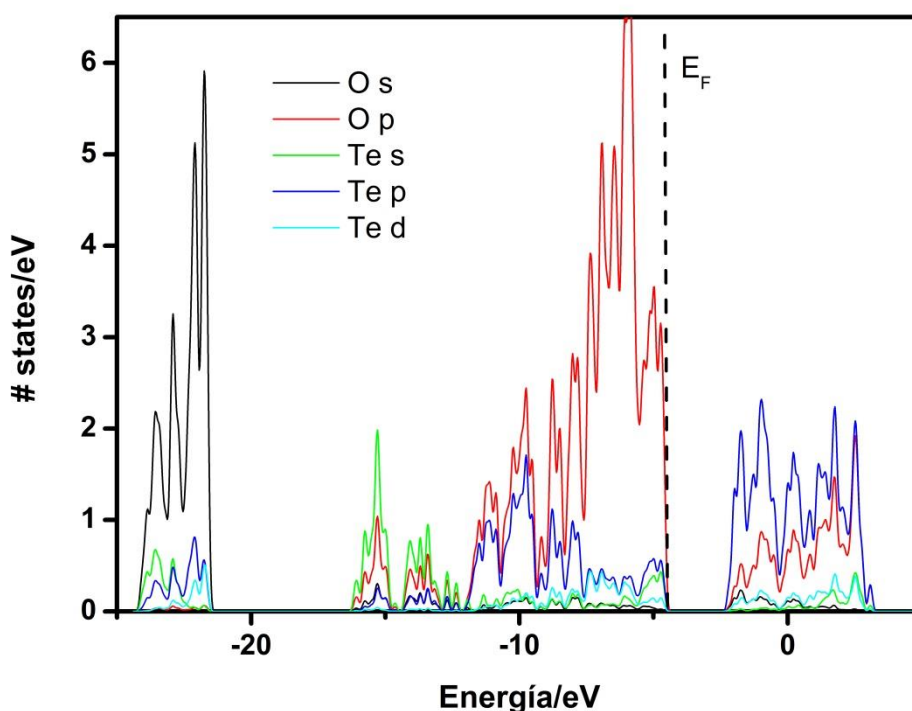
### 9.3 Simulación del vidrio de TeO<sub>2</sub> puro

Luego de la prueba con la estructura de la fase cristalina se procedió a simular el arreglo desordenado de átomos característicos del estado vítreo por medio de *ab-initio* MD. El desafío es generar una estructura que haya perdido su ordenamiento de largo alcance manteniendo parte del orden de corto alcance, y en menor medida, la estructura en el rango intermedio.

En general se supone que los vidrios de TeO<sub>2</sub> mantienen estructuras locales de unidades [TeO<sub>4</sub>] tbp, como unidades mayoritarias, similares a las cristalinas de la fase  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. Sin embargo, algunos enlaces Te<sub>-ec</sub>O<sub>ax</sub>-Te se rompen generando nuevas estructuras locales como pirámides trigonales [TeO<sub>3</sub>] o estructuras locales más generales de forma [TeO<sub>3+ $\delta$ ], con  $\delta$  dependiendo del</sub>

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

grado de disrupción del enlace perdido. Luego, las diferentes unidades locales tienen algunos grados de libertad para rotar y trasladarse, generando la característica pérdida del orden de largo alcance. Sin embargo a temperatura finita la cinética de los átomos hace que el desorden evolucione continuamente. Así, las propiedades macroscópicas como el módulo del bulk o la conductividad son el resultado del promedio de un gran número de configuraciones disponibles, algunas de las cuales pueden incluir fuertes fluctuaciones.



**Fig. 9.2.2:** Densidad parcial de estados del  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. La línea punteada representa la energía de Fermi.

Como primera aproximación, se construyó una super celda (SC) 2x2x2 de 96 átomos de  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub>. Esta SC contiene 32 fórmula unidades con  $a = b = 9.6164 \text{ \AA}$  y  $c = 15.224 \text{ \AA}$ . A continuación se aumentó la temperatura hasta los 5000 K. A tan alta temperatura, todos los enlaces se rompen permitiendo a los átomos movimientos de largo alcance. Este tratamiento térmico se mantuvo durante el suficiente tiempo como para permitir que el desorden aumente y el sistema se asemeje

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

a una distribución atómica al azar (12.5 ps con pasos de tiempo de 2.5 fs). Graficando las trayectorias atómicas se observa que el sistema se comporta como una mezcla de gases. Esto asegura la mezcla completa y el alto nivel de desorden. En la *Fig.9.3.1a* se ven muestras de diferentes Te-*d* PDOS para algunos pasos seleccionados al azar. Se puede observar que los niveles electrónicos del Te están completamente desordenados y que se ha perdido el gap.

Luego, se procedió a bajar la temperatura hasta los 1000 K. Una vez alcanzado el equilibrio térmico y dejando que el sistema evolucione, se observa que los enlaces de O-cación están mayormente reconstruidos pero la energía cinética media es suficiente para permitir que los átomos de O migren entre los cationes dependiendo del arreglo local. El sistema no se asemeja a una mezcla de gases sino a un líquido sobreenfriado en el cual comienzan a aparecer las estructuras locales de los óxidos simples modificados por los diferentes entornos de segundos vecinos. En la *Fig.9.3.1b* se muestra el PDOS de los niveles electrónicos relevantes del Te y O. Se puede ver que más allá de la alta movilidad a esta temperatura, las características básicas del DOS de la fase cristalina se reconstruyen indicando la formación de unidades  $[\text{TeO}_4]$ .

Finalmente, la temperatura se bajó hasta 300 K y luego hasta 0 K. Analizando la distribución atómica, se puede observar que la estructura resultante contiene el desorden correspondiente de un vidrio. Obtuvimos átomos de Te con diferente coordinación de O y cierto grado de orden de rango intermedio. La energía cinética a 300K permite una difusión de iones muy lenta, lo que se estudiará en otra sección. En la *Fig. 9.3.1c* se muestra la DOS correspondiente al congelamiento a 0 K de una estructura seleccionada al azar. De esta figura se puede ver que mientras que la forma general es similar a la correspondiente a la del cristal, para ciertos átomos aparecen ciertos niveles electrónicos en el gap. Estos niveles se asemejan a niveles electrónicos producidos por impurezas [9,10] y se deben corresponder con algún tipo de unidad local desordenada. Buscando en la estructura resultante el Te que presenta un gran nivel en el gap se obtiene el pico principal corresponde a un átomo de Te que tiene 3 átomos de O primeros vecinos (NN) entre 2.07Å y 2.17Å. Luego, las unidades  $[\text{TeO}_3]$  presentan este tipo de niveles que van a

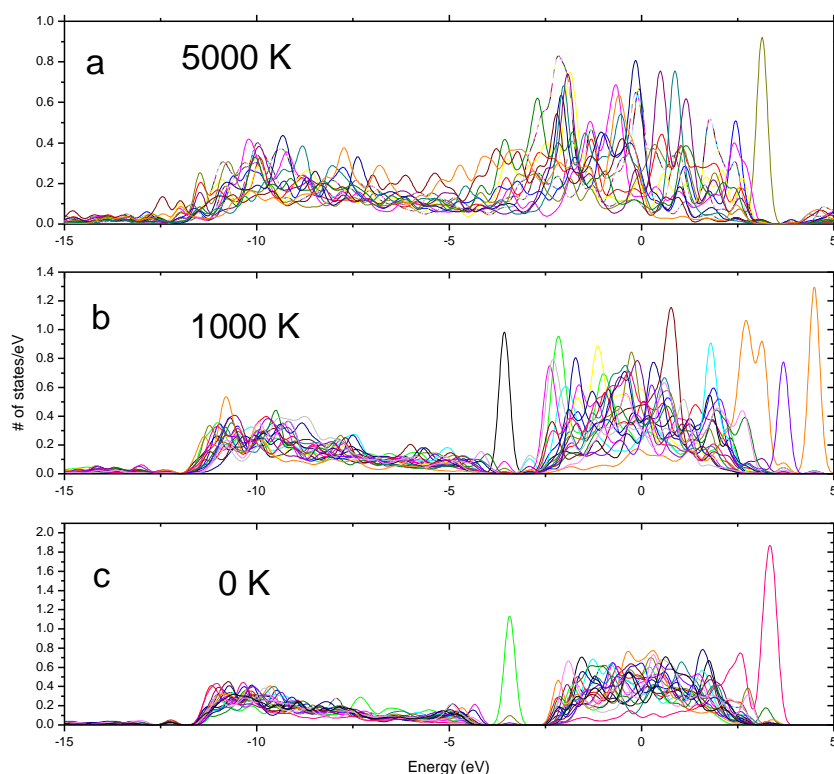
afectar en promedio a la conductividad electrónica.

Una manera de analizar cualitativamente la influencia y variación de la conductividad se relaciona con el conteo de la ocurrencia de las diferentes unidades locales. Teniendo en cuenta que



## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

el enlace Te-O más largo en  $\alpha$ -TeO<sub>2</sub> es de 2.12 Å, seleccionamos una distancia de corte  $D_{te}$  de 2.50 Å para el conteo de los vecinos O de cada átomo de Te en la determinación de la proporción de unidades [TeO<sub>3</sub>] y [TeO<sub>4</sub>]. Un esquema similar se utilizó para otros cationes en la siguiente sección. Las unidades [TeO<sub>3+ $\delta$</sub> ] se analizaron en términos del análisis de la densidad de carga de los enlaces Te-O.



**Fig. 9.3.1:** Estados PDOS del Te-5p para diferentes átomo de Te a diferentes tempraturas de la simulación por MD.

#### 9.4 Simulación del sistema $x\text{A}_2\text{O} \cdot (1-x) (\text{V}_2\text{O}_5) \cdot 2\text{TeO}_2$ con $\text{A} = \text{Ag}, \text{Li}$

Para este sistema no hay disponible información estructural de su contraparte cristalina por lo que se decidió construir una SC con forma de caja cúbica de lados tales que se reproduzca la

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

densidad experimental. El número de átomos para cada composición se determinó como un compromiso entre la alta estadística y el tiempo de cómputo.

Para poder obtener un conteo similar sobre los átomos de Te para todas las composiciones seleccionamos el mismo número de unidades de  $\text{TeO}_2$  para cada valor de  $x$  tal como se refleja en la fórmula química. Con esta selección, el número de átomos varía con  $x$  debido a la diferencia de los estados de oxidación de la Ag comparado con los del V. Seleccionamos 30 unidades de  $\text{TeO}_2$  para cada composición como se muestra en la *Tabla 9.4.1*.

X	0.0	0.2	0.4	0.5	0.6	0.8
# of atoms	195	183	171	165	159	147
Te	30	30	30	30	30	30
O	135	123	111	105	99	87
Ag / Li	0	6	12	15	18	24
V	30	24	18	15	12	6
a (Å)	14.15	13.85	13.60	13.47	13.36	13.11
	5	1	7	8	4	7

**Tabla 9.4.1:** Número de átomos seleccionados para construir la SC cúbica y el tamaño de lado de cada caja para cada composición del sistema  $(x)(M_2O) \cdot (1-x) (V_2O_5) \cdot 2(TeO_2)$  systems with  $M= Ag, Li$ .

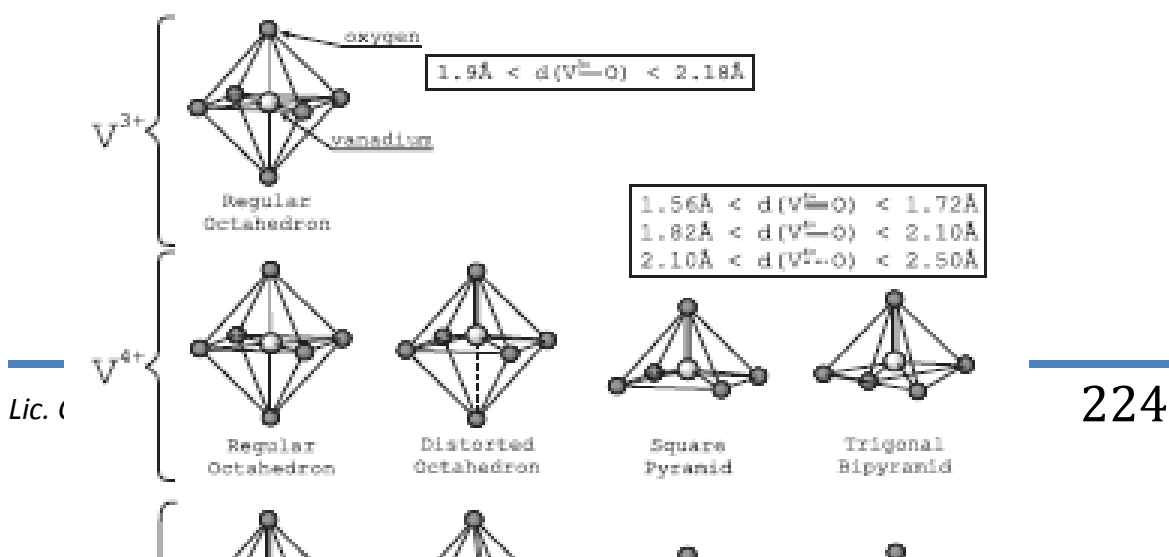
Para cada SC, la posición inicial de los átomos se generó al azar y luego se aplicó un tratamiento térmico similar: templado por 15 ps a 5000 K, enfriamiento intermedio durante 3 ps a

1100 K para permitir el reordenamiento de las unidades locales y finalmente, una corrida larga (>20 ps) a 300 K y 400 K para analizar la evolución de la conductividad iónica y electrónica.

### 9.5 *Análisis del Vanadio*

El óxido de Vanadio se encuentra en la naturaleza con el V actuado con diferentes estados de oxidación, principalmente 5<sup>+</sup>, 4<sup>+</sup>, 3<sup>+</sup> y también como 2<sup>+</sup>, formando respectivamente V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, VO<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y VO. Es importante analizar la estructura vítrea en términos del orden de corto y medio alcance producido por la manera en la que las unidades se unen entre sí y también la presencia o ausencia de átomos de O que generan huecos y aperturas en la estructura permitiendo la difusión iónica pero que al mismo tiempo afectan la conductividad electrónica. Por un lado, el desorden produce una distribución de distancias de enlace V-O y la forma del primer poliedro de Os NN alrededor del catión difícilmente puede ser mapeado con una única figura geométrica conocida. Por otro lado, a una temperatura finita, los enlaces y la correspondiente primera esfera de coordinación evoluciona continuamente: el sistema está fuera del equilibrio y transita por configuraciones intermedias en la que la movilidad del ion fuerza a hacer un análisis estadísticos de las configuraciones locales de las unidades a tiempos largos. La distribución de distancias de enlace corresponde a la distribución de la fuerza de enlace y al grado de carácter covalente/iónico del enlace.

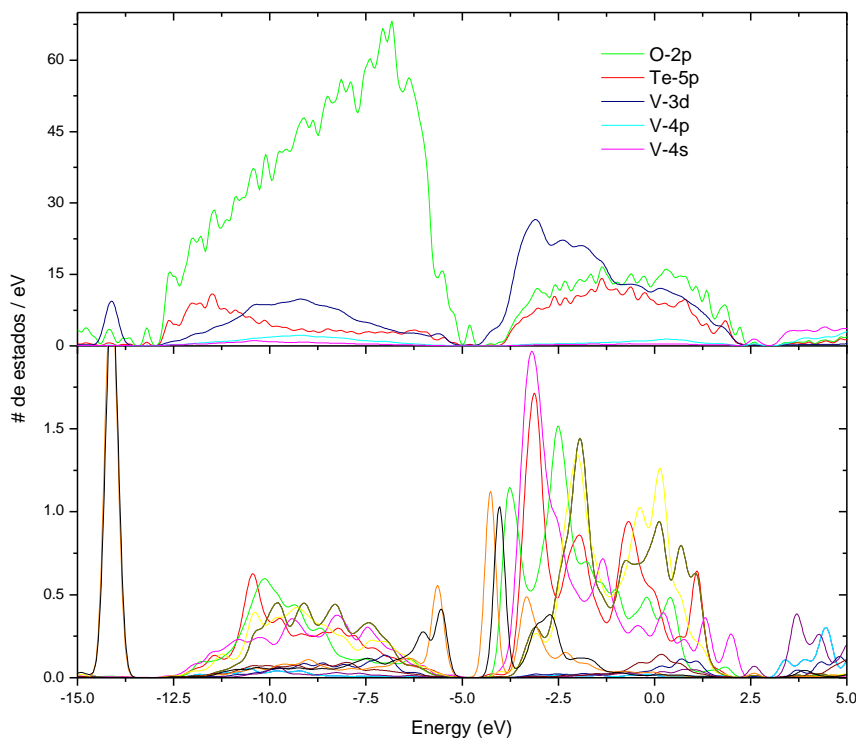
No existe una única manera para definir una distancia de corte por la cual podamos asumir que no hay enlace. Entonces, no hay una única manera de determinar la primera esfera de coordinación del catión ni una única manera de determinar la forma o el tipo de unidad local. En solidos cristalinos, el grado de enlace se puede cuantificar por el análisis de la densidad electrónica alrededor del correspondiente átomo. Pero en sistemas desordenados, la multiplicidad de configuraciones hace que el objetivo sea imposible. En la sección anterior, la distancia de corte D<sub>Te</sub> para el enlace Te-O fue fijada arbitrariamente como un 20% por encima del enlace Te-O mas largo en la fase alfa mas común. En el caso del V, encontrar la D<sub>V</sub> resulta más difícil debido al gran número de estructuras locales que forman sus óxidos (Fig.9.5.1).



*Fig: 9.5.1: Ejemplos de las estructuras locales encontradas en los óxidos de Vanadio actuando con diferentes estados de oxidación.*

Para el análisis de la influencia del V en las propiedades electrónicas de la matriz vítrea de  $\text{TeO}_2$ , primero analizamos la composición  $x=0$  la cual es libre de Ag. En la *Fig. 9.5.2* se presenta el PDOS de un sistema luego de un tratamiento térmico. En ésta figura, la proyección parcial de los diferentes estados electrónicos se refiere a la suma del total de átomos del mismo tipo, por ejemplo: la curva del Te 5p representa la suma de los correspondientes estados p de los 30 átomos. En primer lugar se observa en la figura que los estados electrónicos del Te y el O se asemejan a los del  $\alpha\text{-TeO}_2$ . Esto corrobora la presencia de unidades locales con baja interacción

entre ellas. Para el átomo de V, se puede ver que los estados d no están vacíos y que la mayor contribución a la valencia viene de ellos. En la *Fig. 9.5.2b* se muestran los estados individuales del V-3d. De aquí se puede ver diferentes áreas correspondientes a los diferentes estados de oxidación que están presentes en los sistemas desordenados.



**Fig. 9.5.2:** *a:* PDOS de los estados electrónicos de valencia del  $V_2O_5 \cdot 2TeO_2$ . *b:* niveles electrónicos individuales PDOS V-3d para cada átomo de V en la SC.

## 9.6 Análisis de la conductividad electrónica

En el caso de los vidrios de  $TeO_2$ - $V_2O_5$  se ha propuesto que la conductividad electrónica está basada en átomos de V vecinos con diferentes estados de oxidación que pueden difundir un electrón de un átomo con menor estado de oxidación a otro con mayor estado de oxidación. Este proceso es asistido por un fonón que promueve el salto a través de la barrera de energía. Con éste modelo, cuando un átomo de V es sustituido por otro átomo (alcalino o alcalino térreo), el número de átomos de V disminuye, y por ende las distancias V-V aumentan y consecuentemente el proceso se vuelve

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

menos favorable y la conductividad electrónica disminuye con  $x$ , tal como se observa experimentalmente.

En este trabajo afrontamos el problema desde otro punto de vista. Hemos mostrado las diferencias en los estados de valencia entre los sistemas ordenado y desordenado. Además las características que se repiten en ambos sistemas incluyendo el band gap, algunas distorsiones locales presentes en el vidrio las cuales producen niveles electrónicos en el gap o aún en la energía de Fermi ( $E_F$ ). Estos niveles se asemejan a los niveles de energía impuros observados en muchos semiconductores y como se mostró en la sección anterior, algunos de ellos provienen de las unidades  $[\text{TeO}_3]$  y otro de las unidades V-V. Sin embargo, otras unidades distorsionadas pueden existir y pueden presentar este mismo efecto.

La presencia de niveles electrónicos en el gap afecta directamente a la conductividad electrónica debido a que baja la energía que necesita un electrón para promover a la banda de conducción. Luego, el análisis de este mecanismo se vuelve crítico para entender el origen de la variación de la conductividad con la composición.

Por otro lado, se puede ver desde la dinámica molecular hecha en este trabajo que a una temperatura finita por debajo de 400K, el sistema fluye, i.e., la estructura cambia lentamente en el tiempo generando un reordenamiento permanente de la estructura local. Luego, los niveles electrónicos tipo impureza también cambian con el tiempo, paso a paso. Por esta razón, es necesario trabajar con un promedio a tiempos largos para poder entender el comportamiento macroscópico de este sistema. Para esto, procedimos de la siguiente manera: luego de una estabilización térmica larga ( $>25$  ps) a 400 K calculamos el DOS. Luego, permitimos que el sistema se relaje con 10 pasos de 2.5 fs cada uno y calculamos el DOS de nuevo. Este proceso se repitió mas de 500 veces (duración de mas de 12.5 ps). Finalmente, promediamos todos los DOS calculados. Esta forma de promediar nos permite observar el impacto estadístico de los niveles impuros en la región del gap.

En la *Fig. 9.6.1* a y b se muestra el DOS promediado obtenido (ADOS) para los sistemas modificados con Ag y Li respectivamente. Se puede observar que aunque en la mayoría de los pasos individuales de MD el sistema se comporta como un semiconductor cambiando de gap, el peso y frecuencia de esos niveles que caen sobre o alrededor de  $E_F$  varían con la composición. En la *Tabla 9.6.1* presentamos la densidad promediada de estados al  $E_F$  ( $N(E_F)$ ). Este número representa

9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

cualitativamente el promedio de la facilidad del sistema para promover un electrón a la banda de conducción a la frecuencia y peso del nivel electrónico derivado del desorden local.

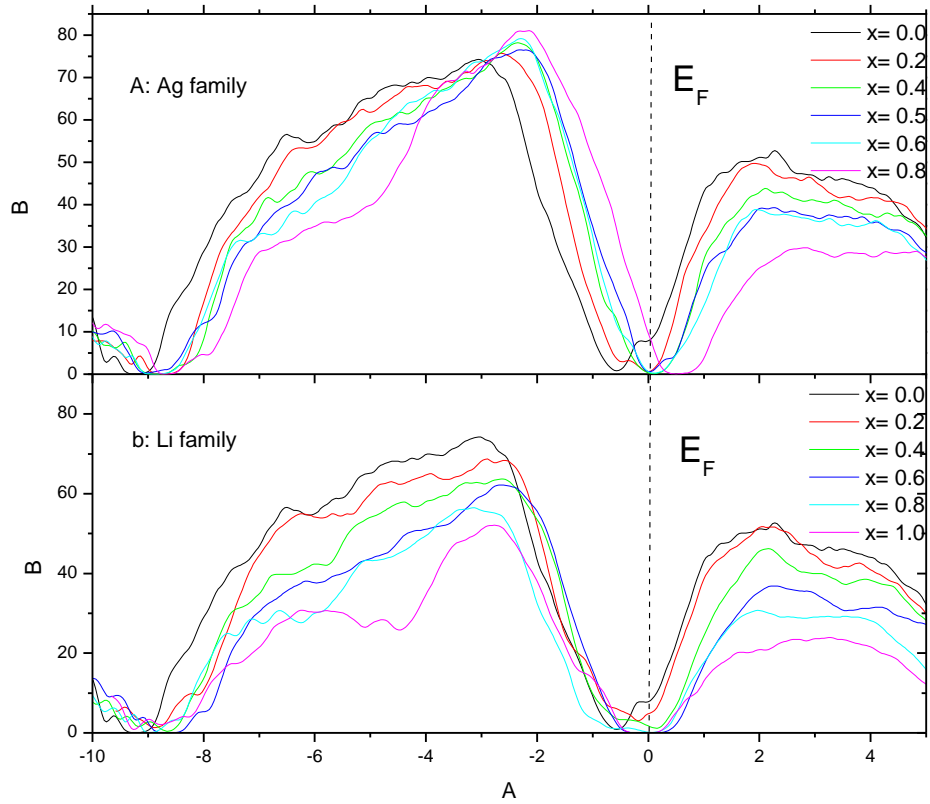


Fig. 9.6.1: ADOS de un muestreo cada 10 pasos de MD de los sistemas con Li y Ag a largos tiempos.

x	N(E <sub>F</sub> ) Ag	N(E <sub>F</sub> ) Li
0.0	7.83	7.82
0.2	0.65	4.74
0.4	0.43	1.79
0.5	0.63	-----
0.6	0.66	0.0001

## 9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

0.8	10.29	0.15
1.0	-----	0.02

**Tabla 9.6.1:** Número promedio de estados a la energía de Fermi  $N(E_F)$  para todas las composiciones de los sistemas con Ag y Li.

La determinación experimental de la conductividad eléctrica de los sistemas modificados con Ag y Li muestra un mínimo a composiciones intermedias. En estos trabajos, la conductividad fue dividida en dos regiones: bajos valores de  $x$  corresponden a la conductividad electrónica basada en el modelo del pequeño polaron y la región de altos valores de  $x$ , correspondiente a la conductividad iónica. A medida que  $x$  aumenta, la conductividad electrónica disminuye debido al aumento de la distancia V-V y la conductividad iónica aumenta debido al incremento en el número de cationes móviles y la apertura de la estructura vítrea. La suma de ambos efectos puede reproducir cualitativamente la conductividad total con el mínimo a una composición intermedia, si las conductividades son del mismo orden.

En este trabajo, aunque la cantidad  $N(E_F)$  en este punto de desarrollo no nos permite hacer un análisis cuantitativo, cualitativamente muestra que la conductividad electrónica deriva de la movilidad de los electrones correspondientes a los niveles de impureza para los sistemas estudiados. El mínimo en  $N(E_F)$  ocurre para  $x=0.4$  y  $x=0.6$  para los sistemas con Ag y Li respectivamente. La disminución de la conductividad electrónica con  $x$  en la región de la izquierda no tiene relación con efectos polarónicos.

Al presente estado del arte resulta difícil obtener un modelo cuantitativo para calcular el orden de magnitud de cada componente de conductividad para poder compararlas en estos sistemas complejos. Teniendo en cuenta la región de altos valores de  $x$ , se podría observar que después del mínimo, la conductividad aumenta en ambos sistemas. De acuerdo a nuestros nuevos resultados, ambas componentes crecen para  $x$  creciente a partir de  $x$  medios: la electrónica y la iónica.



**Referencias**

- [1] R.A. Montani, A. Lorente, M.A. Vincenzo, Solid State Ionics 130 (2000), 91-95.
- [2] R.A.Montani and S.E.Giusia, Physics and Chemistry of Glasses, 42(1) (2001) 12-16.
- [3] Soler, José M. et al., "[The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation](#)". Journal of Physics: Condensed Matter 14 (2002) 2745-2779.
- [4] Blaha P. and Schwarz K. 1983 Int. J. Quantum Chem. XXIII, 1535.
- [5] Blaha P., Schwarz K., and Herzig P 1985 Phys. Rev. Lett. 54, 1192.

9 Trabajo complementario: Simulación de vidrios con matriz de Teluro

[6] PRB 69, 193101 (2004).

[7] J. Percy, J. Phys. Chem. Solids 36, 1105 (1975).

[8] A. Svane and E. Antoncik, J. Phys. Chem. Solids 48, 171 -198.

[9] "Structural, electronic and hyperfine properties of pure and Ta-doped m-ZrO<sub>2</sub>". M. A. Taylor, R. E. Alonso, L. A. Errico, A. López-García, P. de la Presa, A. Svane, and N. E. Christensen. Physical Review B 85, 155202 (2012).

[10] "Ab initio study of structural and electronic properties and hyperfine interactions at the Ta nucleus in Ta-doped monoclinic HfO<sub>2</sub>", R. E. Alonso, L. A. Errico, E. L. Peltzer y Blanca, A. López-García, A. Svane, and N. E. Christensen, Phys. Rev. B 78, 1 (2008).



## 10 Producción científica

### Capítulos de libros:

- Book chapter: Chapter 3: “Lithium Glasses: Improvements as a Solid Electrolyte” M. A. Frechero\*, C. S. Terny and E. C. Cardillo, INQUISUR- CONICET, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Book title: Lithium: Technology, Performance and Safety. *Nova Science Publishers, Inc.* 400 Oser Avenue, Suite 1600. Hauppauge, NY 11788. **ISBN:** 978-1-62417-634-0

- Book chapter: “Molybdenum oxide: Its positive action on ionic glassy conductors” M.A. Frechero\*, P. E. diPrátula, E. Cardillo, S. Terny.

Book Title: Molybdenum: Chemical and electrochemical properties, geological implications and industrial applications. *NOVA SCIENCE PUBLISHERS, INC.* 400 Oser Avenue, Suite 1600 Hauppauge, NY 11788-3619. **ISBN:** 978-1-63321-213-8

- Book chapter: Chapter 83: “Lithium Glasses: Improvements as Solid Electrolyte” M. A. Frechero, C. S. Terny and E. C. Cardillo, INQUISUR- CONICET, Universidad Nacional del Sur, Bahía Blanca, Argentina.

Book title: Chemistry Research Summaries. Volume 13. Nova Science Publishers. INC. 400 Oser Avenue, Suite 1600 Hauppauge, NY 11788-3619. **ISBN:** 978-1-63463-108-2.

### Publicaciones:

- “Enthalpy relaxation of the glassy matrix in Vanadium - Molybdenum -Tellurite oxide glasses”, E.C. Cardillo, S. Terny, M.A. Frechero\*, *Thermochimica Acta* 566 (2013) 10–14.
- “Electrical response of bivalent modifier cations into a vanadium–tellurite glassy matrix”, C.S. Terny, E.C. Cardillo, P.E. diPrátula, M.A. Villar, M.A. Frechero, *Journal of Non-Crystalline Solids* 387 (2014) 107–111.
- “Comportamiento eléctrico de vidrios funcionales con base en TeO<sub>2</sub>”, S. TERNY, M. A. DE LA RUBIA, S. BAROLIN, R. E. ALONSO, J. DE FRUTOS Y M. A. FRECHERO, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* Vol 53, 1, 15-20, **Enero-Febrero 2014** ISSN 0366-3175. eISSN 2173-0431. doi: 10.3989/cyv.22014.
- “Respuesta Ferro-Piezoeléctrica de (K,Na,Li)(Nb,Ta,Sb)O<sub>3</sub> Poroso”, S. A. BAROLIN\*, M. A. DE LA RUBIA, S. TERNY, F. RUBIO-MARCOS, O. DE SANCTIS, R. E. ALONSO, J. F. FERNÁNDEZ LOZANO Y J. DE FRUTOS, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio* Vol 53, 1, 48-52, **Enero-Febrero 2014** ISSN 0366-3175. ISSN 2173-0431. doi:

10.3989/cyv.72014

- “Structure and the electrical behavior relationship of a Magnesium-Tellurite glass using Raman and Impedance Spectroscopy”, C. S. Terny; M. A. De la Rubia; R. E. Alonso; J. de Frutos; M. A. Frechero\*. **ENVIADO**
- “Comparative study of dielectric relaxation in Tellurite glasses modified with alkaline-earth oxides”, C. S. Terny; M. A. De la Rubia; P. di Prátula; J. de Frutos; M. A. Frechero\*. **ENVIADO**
- “The Influence of transition metal oxides type  $M^+/M^{++}$  on the Vanadium-Tellurite glasses electrical behavior”, Pablo E. di Prátula, Soledad Terny, Evangelina C. Cardillo, Marisa A. Frechero\*. **ENVIADO**
- “Study of Mixed Alkaline-Earth Effect in a new family of Tellurite Glasses”, C. S. Terny\*; M. A. De la Rubia; R. E. Alonso; J. de Frutos; M. A. Frechero. **EN REDACCIÓN**

#### Congresos Internacionales:

- Nombre de Reunión Científica: **13<sup>er</sup> Congreso Internacional en Ciencia y Tecnología de Metalurgia y Materiales- SAM-CONAMET**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Pto. Iguazú, Misiones, Argentina

\* Año de la Reunión: 2013

\* Tipo de participación: Asistente - Poster

“Propiedades eléctricas de vidrios con base en  $TeO_2$  modificados con cationes divalentes”, C. Terny \*, M.A. De La Rubia, R. Alonso , M. Frechero , J. de Frutos

- Nombre de Reunión Científica: **XI Reunión Nacional de Electrocerámica**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Zaragoza, España

\* Año de la Reunión: 2013

\* Tipo de participación: Asistente- Exposición oral

“COMPORAMIENTO ELÉCTRICO DE CERÁMICAS DEBILMENTE CRISTALIZADAS, CON BASE DE  $TeO_2$ ”, C. Terny\*, M.A. De La Rubia, R. Alonso, M. Frechero , J. de Frutos

- Nombre de Reunión Científica: **LIII CONGRESO DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE CERAMICA Y VIDRIO.**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

## 10 Producción científica

\* Lugar de la Reunión: L' alcora, Castellón, España.

\* Año de la Reunión: 2013

\* Tipo de participación: Asistente- Exposición oral.

Terny, Soledad; De la Rubia, Miguel; Alonso, Roberto; Frechero, Marisa; De frutos Vaqueriza, Jose.

“Estudio y caracterización estructural y micro estructural de sistemas vítreos con base en  $\text{TeO}_2$  modificado con cationes alcalino térreos”

- Nombre de Reunión Científica: **ELECTROCERAMICS XIV.**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Bucharest, Romania

\* Año de la Reunión: 2014

\* Tipo de participación: Asistente- Exposición oral.

Terny, Soledad; De la Rubia, Miguel; Alonso, Roberto; Frechero, Marisa; De frutos Vaquerizo, Jose.

“Study of Mixed Alkaline –Earth Effect in a new family of glasses based on  $\text{TeO}_2$ ”

### CONGRESOS NACIONALES

- Nombre de Reunión Científica: **95a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Malargue, Mendoza, Argentina

\* Año de la Reunión: 2010

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny, S; Forte Neran, R; Cardillo, E; Frechero, M y Montani, R.

“Propiedades eléctricas de los vidrios de fosfato relacionadas con las características del óxido alcalino responsable de la conductividad iónica en presencia de conductores electrónicos en la matriz”

## 10 Producción científica

- Nombre de Reunión Científica: **XVII CONGRESO ARGENTINO DE FISICOQUIMICA Y QUIMICA INORGANICA**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Córdoba, Córdoba, Argentina

\* Año de la Reunión: 2011

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny, S.; Cardillo, E.; Frechero, M. y Montani, R.

“Propiedades fisicoquímicas de los vidrios de fosfatos. Efecto de la radiación Gamma”

- Nombre de Reunión Científica: **II Reunión Conjunta AFA-SUF**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Montevideo, Uruguay

\* Año de la Reunión: 2011

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Cardillo, E.; Terny, S.; Frechero, M. y Montani, R.

“Estudio calorimétrico comparativo del efecto modificador de óxidos de Na, Li y Ag, en semiconductores vítreos de óxidos de telurio y vanadio”

- Nombre de Reunión Científica: **97a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

\* Año de la Reunión: 2012

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Alonso R, Sepliansky M, Frechero M, Terny C.

“Estudio Ab-initio de los parámetros de los potenciales de pares en SiO<sub>2</sub> y TeO<sub>2</sub>”

- Nombre de Reunión Científica: **97a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

## 10 Producción científica

\* Lugar de la Reunión: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

\* Año de la Reunión: 2012

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny C, Junciel L, Taylor M, Frechero M ,Alonso R.

“Análisis de la variación de las propiedades dieléctricas en vidrios de TeO<sub>2</sub> modificados con óxidos de Li y Mo durante la nucleación de Cristales”

- Nombre de Reunión Científica: **97a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

\* Año de la Reunión: 2012

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Pierini G,Terny S,Di Nezio M,Centurion M,Frechero M

“Estudio comparativo sobre la capacidad de distintos materiales en su empleo como electrodos de trabajo”

- Nombre de Reunión Científica: **97a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina

\* Año de la Reunión: 2012

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny S,Di Pratula P,Montani R,Frechero M

“Comparación de la conductividad eléctrica de los sistemas vítreos (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>- TeO<sub>2</sub>) modificados con Cu<sub>2</sub>O o Ag<sub>2</sub>O”

- Nombre de Reunión Científica: **97a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Villa Carlos Paz, Córdoba, Argentina



## 10 Producción científica

\* Año de la Reunión: 2012

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny S, Cardillo E, Villar M, Frechero M.

“Mejoras en las propiedades estructurales de electrolitos vítreos con base en  $\text{TeO}_2$ ”

- Nombre de Reunión Científica: **XVIII Congreso Argentino de Físicoquímica y Química Inorgánica**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: Rosario, Santa Fe, Argentina

\* Año de la Reunión: 2013

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny, Soledad; Frechero, Marisa

“Propiedades estructurales y eléctricas de electrolitos vítreos con base en  $\text{TeO}_2$  modificados con cationes alcalino-térreos”

- Nombre de Reunión Científica: **98a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: San Carlos de Bariloche, Rio Negro, Argentina

\* Año de la Reunión: 2013

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Frechero, Marisa

“Comparación de las propiedades estructurales y eléctricas del sistema  $x\text{M}_2\text{O}(1-x)(0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5)$ , con  $\text{M}=\text{Cu}$  o  $\text{Ag}$ ”

- Nombre de Reunión Científica: **98a Reunión Nacional de Física**

\* Tipo Reunión Científica: congreso

\* Lugar de la Reunión: San Carlos de Bariloche, Rio Negro, Argentina

\* Año de la Reunión: 2013

## 10 Producción científica

\* Tipo de participación: Asistente- Poster

Di Prátula, Pablo; Terny, Soledad; Frechero, Marisa

“Estudio estructural y eléctrico de un sistema vítreo can base de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ”

- Nombre de Reunión Científica: **98a Reunión Nacional de Física**
- \* Tipo Reunión Científica: congreso
- \* Lugar de la Reunión: San Carlos de Bariloche, Rio Negro, Argentina
- \* Año de la Reunión: 2013
- \* Tipo de participación: Asistente- Poster

Terny, Soledad; De la Rubia, Miguel; Alonso, Roberto; De frutos Vaqueriza, Jose; Di Pratula, Pablo; Frechero, Marisa.

“Propiedades eléctricas del sistema  $x\text{MO}(1-x)(0.5\text{MoO}_3.0.5\text{V}_2\text{O}_5)$  modificado con diferentes óxidos de metales alcalinos térreos”

- Nombre de Reunión Científica: **99a Reunión Nacional de Física**
- \* Tipo Reunión Científica: congreso
- \* Lugar de la Reunión: Tandíl, Buenos Aires, Argentina
- \* Año de la Reunión: 2014
- \* Tipo de participación: Asistente- Poster

Cardillo E,di Pratula P,Terny S,Sola M,Frechero M.

“Estudio de electrolitos solidos de interes en el campo de las energías verdes”

- Nombre de Reunión Científica: **99a Reunión Nacional de Física**
- \* Tipo Reunión Científica: congreso
- \* Lugar de la Reunión: Tandíl, Buenos Aires, Argentina
- \* Año de la Reunión: 2014
- \* Tipo de participación: Asistente- Poster

di Pratula P,Terny S,Cardillo E,Sola M,Frechero M.

“Reaprovechamiento de desechos industriales para la síntesis de nuevos materiales vítreos”

10 Producción científica

- Nombre de Reunión Científica: **1° Congreso de energías sustentables**
  - \* Tipo Reunión Científica: congreso
  - \* Lugar de la Reunión: Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina
  - \* Año de la Reunión: 2014
  - \* Tipo de participación: Asistente- Poster

*di Prátula, PabloE; Terny, Soledad; Cardillo, Evangelina; Sola, Mariela, Frechero, Marisa .*

“Formulación de nuevos materiales vítreos. Reaprovechamiento de desechos industriales”.