Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro

Maria Luisa Braunger

Espectroscopia de impedância em vidros 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) sem e com troca iônica Ag<sup>+</sup>↔Na<sup>+</sup>

> Rio Claro - SP 2011

Maria Luisa Braunger

# Espectroscopia de impedância em vidros 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) sem e com troca iônica Ag<sup>+</sup>↔Na<sup>+</sup>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Rio Claro - SP 2011

621 B825e	<ul> <li>Braunger, Maria Luisa</li> <li>Espectroscopia de impedância em vidros</li> <li>22Na2O.8CaO.65SiO2.5MO2 (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) sem e com</li> <li>troca iônica Ag+-Na+ / Maria Luisa Braunger Rio Claro : [s.n.], 2011</li> <li>81 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.</li> </ul>
	Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas Orientador: Ervino Carlos Ziemath
	1. Física aplicada. 2. Vidros silicatos. 3. Condutividade iônica. 4. Troca iônica Ag+-Na+. 5. Espectroscopia de impedância. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP Campus de Rio Claro/SP

# Maria Luisa Braunger

# Espectroscopia de impedância em vidros $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) sem e com troca iônica Ag<sup>+</sup> $\leftrightarrow$ Na<sup>+</sup>

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

# Comissão Examinadora

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath UNESP – Rio Claro

Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley UNESP – Rio Claro

Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues UFSCar – São Carlos

Rio Claro, 14 de fevereiro de 2011

Aos meus irmãos Matias e Helena

#### AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath, pela dedicação durante estes três anos e alguns meses de Iniciação Científica e Mestrado.

À Profa. Dra. Lygia Walmsley, não somente por disponibilizar o analisador de impedâncias, imprescindível para as medidas principais deste trabalho, mas principalmente pelo exemplo de paixão pelo trabalho científico.

Ao Carlos A. Escanhoela Jr., pela amizade desde o primeiro e por não me deixar desistir no último ano de graduação, pelas discussões sobre a intersecção entre os nossos trabalhos, por aguentar e compartilhar de todas as "tensões pré-relatórios" e análogos.

Ao Igor Fier, por incontáveis motivos. Desde o auxílio nas medidas elétricas durante estes três anos, até a companhia de bicicleta todos os dias.

À Profa. Dra. Sandra Mara Martins Franchetti e à Dra. Suely Patricia Costa Gonçalves, do departamento de Bioquímica e Microbiologia da UNESP de Rio Claro, pela utilização do equipamento e auxílio durante as medidas de espectroscopia no infravermelho.

Aos Prof. Dr. Elliot W. Kitajima e Prof. Dr. Francisco André Ossamu Tanaka, do departamento de Fitopatologia NAP/MEPA da ESALQ/USP em Piracicaba/SP, pela possibilidade de utilizar os equipamentos de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

Ao Prof. Dr. Dante L. Chinaglia e ao técnico de laboratório Claudio Pereira Ribeiro, pela utilização da evaporadora de metais e auxílio na confecção dos eletrodos nas amostras.

Ao Prof. Dr. Dario Antonio Donatti, pela utilização do equipamento e auxílio durante as medidas de espectroscopia de absorção óptica. Ao Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet pela utilização do equipamento de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e ao Carlos Miranda Awano pelo auxílio durante estas medidas adicionais ao meu trabalho.

Aos meus colegas de laboratório e aos meus amigos de graduação, pela ajuda e momentos de descontração. A todos os professores que participaram de minha formação acadêmica e funcionários do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro.

Aos meus pais, Aidê e Bruno Braunger, por tudo.

Ao Gustavo Pulze Paiva pela bolsa no curso pré-vestibular JV que ajudou a sanar deficiências do ensino público básico, e me permitiu frequentar uma universidade de qualidade.

À Profa. Dra. Ana Candida Martins Rodrigues e ao Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente pelos valiosos conselhos na revisão deste trabalho.

À FAPESP pelo suporte financeiro e incentivo ao trabalho desenvolvido.

#### **RESUMO**

Neste trabalho foi avaliada a condutividade elétrica de vidros com composição (mol%)  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ , com M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce, sem e com troca iônica Ag<sup>+</sup>↔Na<sup>+</sup> em 350 °C por 1 hora. Após a troca iônica, amostras também foram submetidas a tratamento térmico em 500 °C durante 24 horas. As medidas elétricas foram realizadas com um analisador de impedâncias Solartron. Foram analisados gráficos de Z' vs. Z' e de  $\sigma$ ' vs. f em função da temperatura com o objetivo de se determinar, de duas maneiras diferentes, as energias de ativação para a condutividade elétrica,  $E_{\sigma}$ . Os valores das resistências elétricas das amostras são obtidos a partir de gráficos Z' vs. Z' quando Z' se anula para baixas frequências. Conhecendo-se o parâmetro geométrico da amostra, calcula-se a condutividade para corrente contínua,  $\sigma_{dc}$ . Através das curvas  $\sigma$ ' vs. f determina-se  $\sigma_{dc}$  quando  $f \rightarrow 0$ . Gráficos de Ln  $\sigma_{dc}$  vs.  $T^{-1}$  possibilitaram determinar 0,724 <  $E_{\sigma}$  < 0,826 eV, valores que concordam com os encontrados na literatura. Após submetidas à troca iônica, as amostras apresentaram aumento da condutividade. Por outro lado, o tratamento térmico posterior diminui a condutividade da maioria das amostras, provavelmente, devido à formação de nanopartículas de prata metálica na matriz vítrea. Para verificar alterações da composição devido à troca iônica e ao tratamento térmico utilizamos a técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, EDS, no volume e na superficie das amostras. Verificou-se que a Ag migra para o volume durante o tratamento térmico, tendendo a tornar constante a sua distribuição, dependendo do cátion tetravalente, M<sup>4+</sup>, presente na matriz vítrea. A espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho, DRIFT, indicou alterações na estrutura da superfície das amostras. Medidas de absorção óptica na região UV-visível nas amostras submetidas a troca iônica e tratamento térmico mostraram o aparecimento de uma banda de absorção em ~420 nm, característica da formação de nanopartículas de prata metálica na matriz vítrea. É possível que estas nanopartículas de prata sejam responsáveis pela redução da condutividade e pelo aumento de  $E_{\sigma}$  nas amostras que passaram por troca iônica e tratamento térmico.

Palavras-chave: 1. Vidros silicatos. 2. Condutividade iônica. 3. Troca iônica  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ . 4. Espectroscopia de impedância.

#### ABSTRACT

In this work, it has been evaluated the electrical conductivity of glasses with composition (mol%)  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ , with M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn and Ce, without and with ion exchange  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  at 350 °C for 1 hour. After the ion exchange, samples were also submitted to thermal treatment at 500 °C for about 24 hours. Electrical measurements were carried out with a Solartron impedance analyzer. Z' vs. Z' and  $\sigma$ ' vs. f plots were analyzed as a function of temperature in order to determine, by two distinct approaches, the activation energies for the electrical conductivity,  $E_{\sigma}$ . The values of the electrical resistances of the samples are obtained from Z' vs. Z' plots when Z' nulls itself at low frequencies, and knowing the geometric parameter of the sample, the continuous current conductivity,  $\sigma_{dc}$ , can then be calculated. Through  $\sigma'$  vs. f plots, one can determine  $\sigma_{dc}$  when  $f \rightarrow 0$ . We were able to determine  $0,724 < E_{\sigma} < 0,826$  eV by Ln  $\sigma_{dc}$  vs.  $T^{-1}$  plots, and those values agree with the ones found in the literature. When submitted to ion exchange, the samples showed an increased conductivity. On the other hand, a subsequent thermal treatment diminishes the conductivity for most of the samples, probably due to the formation of metallic silver nanoparticles in the vitreous matrix. In order to check for compositional modifications due to the ion exchange and thermal treatment, we have employed the energy dispersive X-ray spectroscopy technique, EDS, in the bulk and surface of the samples. It has been observed that Ag migrates towards the bulk during the thermal treatment, tending to reach a constant distribution, depending on the tetravalent cation, M<sup>4+</sup>, in the vitreous matrix. The diffuse reflectance infrared Fourier transform, DRIFT, have pointed changes in the surface structure of the samples. Measurements of optical absorption spectroscopy in the UV-visible range on the samples submitted to ion exchange and thermal treatment have pointed an absorption band at about 420 nm, characteristic of metallic silver nanoparticles in the vitreous matrix. It is possible that these nanoparticles are the responsible for the reduction of the conductivity and increase of  $E_{\sigma}$  in the samples submitted to ion exchange and thermal treatment.

Keywords: 1. Silicate glasses. 2. Ionic conductivity. 3. Ion exchange  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ . 4. Impedance spectroscopy.

### LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação em duas dimensões da estrutura do dióxido de silício (SiO <sub>2</sub> ) (a) cristalino e (b) no estado vítreo. Figura adaptada de [20]
Figura 2: Diagrama V-T para a formação de vidro ou cristal a partir do resfriamento de um material fundido14
Figura 3: Tetraedro de SiO <sub>4</sub> , unidade básica formadora da matriz vítrea nos vidros silicatos15
Figura 4: Reação de quebra das pontes Si $- O - Si$ com a adição de óxidos de metais alcalinos na matriz vítrea. 16
Figura 5: Reação de quebra das pontes Si – O – Si com a adição de óxidos de metais alcalino-terrosos na matriz vítrea
Figura 6: Diagrama esquemático mostrando a parte real da condutividade ac em função da frequência em três diferentes temperaturas
Figura 7: Representação esquemática bidimensional da estrutura de vidros silicatos alcalinos de Warren-Biscoe. [30] Figura adaptada de [31]
Figura 8: Esquema ilustrando os possíveis saltos dos íons em uma topografia de energia potencial desordenada, em uma dimensão. As setas indicam a tentativa de saltos
Figura 9: Esquema bidimensional da localização de íons Na <sup>+</sup> e Ag <sup>+</sup> no vidro e no sal fundido durante processo de troca iônica
Figura 10: Impedância $Z^*$ plotada como um vetor planar usando coordenadas retangulares e polares22
Figura 11: (a) Circuito RC paralelo comum e (b) seu plano de impedância correspondente25
Figura 12: Modos normais de vibração de uma molécula tetraédrica isolada do tipo XY <sub>4</sub> , como por exemplo, a molécula de SiO <sub>4</sub> . Os números entre parênteses indicam o grau de degenerescência do modo vibracional correspondente. Figura retirada de [45]
Figura 13: Esquema do caminho óptico no dispositivo de reflexão difusa
Figura 14: Esquema de interações entre feixe de elétrons e amostra
Figura 15: Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de radiação eletromagnética incidente em um meio óptico
Figura 16: Amostras de vidros $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$ (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) originais, com troca iônica (350 °C, 1 h) e com posterior tratamento térmico (500 °C, 24 h)
Figura 17: Amostras fixas no suporte (a) prontas para a evaporação, (b) após a evaporação. Em destaque, amostras fixas para a evaporação da segunda face
Figura 18: Tela principal do <i>software</i> utilizado na coleta de dados experimentais das medidas realizadas com o analisador de impedâncias Solartron
Figura 19: Detalhe da amostra colocada entre os eletrodos de aço-inox. Todo o conjunto é colocado dentro do forno para a realização das medidas elétricas
Figura 20: Montagem experimental para realização das medidas de impedância

Figura 21: Temperaturas do forno e da amostra em função do tempo. A temperatura do "set point" foi alterada após a temperatura da amostra se manter estável por ~ 5 min
Figura 22: Acessório de reflexão difusa utilizado para as medidas de DRIFT. Os feixes e a amostra representados são meramente ilustrativos
Figura 23: Esquema do corte realizado nas amostras para medidas de EDS. A área colorida em laranja indica a região analisada: (1) superfície e (2) volume
Figura 24: Amostras sendo fixadas nos <i>stubs</i> para medidas de EDS
Figura 25: Amostras prontas para serem metalizadas com ouro através de <i>sputtering</i>
Figura 26: Esquema da medida e análise obtidas pela técnica de <i>linescan</i> 40
Figura 27: Equipamentos utilizados para realizar as medidas de EDS. No destaque, vista interna da câmara de amostras do MEV
Figura 28: Espectrofotômetro de absorção óptica Varian Cary 50. No destaque, suporte para amostras que é inserido no interior do equipamento
Figura 29: Amostras preparadas para realizar medidas de absorção óptica na região UV-Vis41
Figura 30: Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição 22Na <sub>2</sub> O·8CaO·65SiO <sub>2</sub> ·5MO <sub>2</sub> originais
Figura 31: Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição $22Na_2O\cdot8CaO\cdot65SiO_2\cdot5MO_2$ submetidas à troca iônica $Ag^+\leftrightarrow Na^+$ (M ti)
Figura 32: Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição 22Na <sub>2</sub> O·8CaO·65SiO <sub>2</sub> ·5MO <sub>2</sub> submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt)44
Figura 33: Planos de impedância comparando os semicírculos obtidos para cada amostra M, M ti e M ti tt em torno de 180 °C
Figura 34: Planos de impedância, em diferentes temperaturas, para a amostra M = Si original47
Figura 35: Espectros de impedância, em diferentes temperaturas, para a amostra M = Si original48
Figura 36: Curvas $\sigma$ ' <i>vs. f</i> para amostra com composição 22Na <sub>2</sub> O·8CaO·70SiO <sub>2</sub>
Figura 37: Logaritmo da condutividade de em função do inverso da temperatura (Ln $\sigma_{dc}$ vs. $T^1$ ) para a amostra M = Si
Figura 38: Energia de ativação para a condutividade elétrica, $E_{\sigma}$ . Resultados obtidos a partir de (a) cálculo da resistência elétrica obtida dos planos de impedância ( $Z' vs. Z'$ ) e (b) extrapolação ( $f \rightarrow 0$ ) das curvas $\sigma' vs. f$ . Nos gráficos, para cada composição mencionada, as colunas 1, 2 e 3 correspondem respectivamente às amostras M, M ti e M ti tt
Figura 39: Espectro de reflexão difusa no infravermelho das amostras originais com M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce. Os espectros foram deslocados verticalmente (na ordenada) por clareza
Figura 40: Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce submetidas a troca iônica. Os espectros foram deslocados verticalmente

Figura 41: Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce submetidas a troca iônica e tratamento térmico. Os espectros foram deslocados verticalmente
Figura 42: Espectros de DRIFT das amostras originais (M), com troca iônica (M ti) e com troca iônica e tratamento térmico (M ti tt)
Figura 43: Perfil de concentração de Na, Si, Ca e Ti no volume da amostra M = Ti original60
Figura 44: Perfil de concentração de Na, Si, Ag, Ca e M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) no volume das amostras submetidas à troca iônica
Figura 45: Perfil de concentração dos óxidos no volume das amostras de M = Ti com troca iônica e tratamento térmico devido à medida elétrica
Figura 46: Perfil de concentração dos óxidos no volume da amostra Zr ti tt
Figura 47: Perfil de concentração dos óxidos no volume da amostra de Ce ti tt
Figura 48: Espectros de absorção óptica das amostras originais (M = Si, Ti Ge, Zr, Sn e Ce)66
Figura 49: Espectros de absorção óptica das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce após a troca iônica em 350 °C durante 1 hora
Figura 50: Espectro de absorção óptica em amostras de vidro submetidas à troca iônica Ag <sup>+</sup> ↔Na <sup>+</sup> e posterior tratamento térmico a temperatura de 500 °C durante 24 horas
Figura 51: Espectro de absorção de uma amostra aleatória, ilustrando as grandezas envolvidas e as adaptações a serem realizadas no cálculo do diâmetro das nanopartículas metálicas
Figura 52: Superposição dos espectros de absorção óptica de amostras de vidros com M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce originais (M), submetidas à troca iônica (M ti), e submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt)

#### LISTA DE ABREVIATURAS

M: Amostras originais, (%mol) 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce)
M ti: Amostras submetidas à troca iônica 350 °C/1 h
M ti tt: Amostras submetidas à troca iônica e a posterior tratamento térmico 500 °C/24 h

NBO: *nonbridging oxygen* (oxigênio não-ponteante) BO: *bridging oxygen* (oxigênio ponteante)

ac: *alternating current* (corrente, tensão ou campo elétrico alternados)
dc: *direct current* (corrente, tensão ou campo elétrico contínuos)
CPE: *constant phase element* (elemento de fase constante)

SPR: *surface plasmon resonance* (ressonância de plasmons superficiais) FWHM: *full width at half maximum* (largura à meia altura)

IR: *infrared* (infravermelho)UV: *ultraviolet* (ultravioleta)Vis: *visible light* (luz visível)

IS: *impedance spectroscopy* (espectroscopia de impedância)
FTIR: *Fourier transform infrared spectroscopy* (espectroscopia no infravermelho)
DRIFT: *diffuse reflectance infrared Fourier transform* (espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho)
MEV: microscopia eletrônica de varredura
MET: microscopia eletrônica de transmissão

EDS: energy dispersive X-ray spectroscopy (espectroscopia de energia dispersiva de raios-x)

## LISTA DE SÍMBOLOS

- *A* área do eletrodo
- *C* capacitância de um capacitor ideal
- *d* espessura da amostra
- $E_{\sigma}$  energia de ativação para a condutividade
- f frequência
- $f_{\rm r}$  frequência de pico da perda dielétrica
- *j* unidade imaginária
- $k_{\rm B}$  constante de Boltzmann
- *R* resistência elétrica
- *T* temperatura
- $T_{\rm m}$  temperatura de fusão
- *T*<sub>g</sub> temperatura de transição vítrea
- V volume
- *X* reatância capacitiva ou indutiva
- $Z^*$  impedância elétrica
- $Z_{\text{CPE}}$  impedância de um elemento CPE
- *Z*<sub>W</sub> impedância de Warburg
- $\varepsilon^*$  permissividade dielétrica
- $\lambda$  comprimento de onda
- v número de onda
- $\rho^*$  resistividade elétrica
- $\sigma^*$  condutividade elétrica
- $\sigma_{\rm dc}$  condutividade dc
- $\sigma'(0)$  condutividade real  $(f \rightarrow 0)$
- $\sigma_0$  fator pré-exponencial da equação de Arrhenius
- $\tau_0$  tempo de relaxação dielétrica
- $\omega$  frequência angular
- $\omega_{\rm r}$  frequência angular de pico da perda dielétrica

As grandezas indicadas pelo sinal \* podem ser complexas. Por exemplo, uma grandeza hipotética:  $x^* = x^2 + jx^2$ , onde x' representa a parte real e x'' a parte imaginária de  $x^*$ .

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	11		
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13		
2.1. Definição de Vidro	13		
2.2. Vidros Silicatos Alcalinos e Alcalino-Terrosos	15		
2.3. Condução Elétrica em Sólidos Desordenados	16		
2.4. Troca Iônica	20		
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	22		
3.1. Espectroscopia de Impedância	22		
3.1.1. Analisador de Impedâncias Solartron	24		
3.1.2. Análise dos Planos de Impedância: Circuitos Equivalentes	24		
3.2. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho	26		
3.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	28		
3.4. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível	30		
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	31		
4.1. Preparação das Amostras	31		
4.2. Espectroscopia de Impedância	33		
4.3. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho	36		
4.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	37		
4.5. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível	41		
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	42		
5.1. Espectroscopia de Impedância	42		
5.2. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho	54		
5.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X	59		
5.4. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível	66		
6. CONCLUSÕES	71		
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72		
REFERÊNCIAS			
APÊNDICE A: Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius7			
APÊNDICE B: Análise térmica			

### 1. INTRODUÇÃO

Os vidros são conhecidos, no senso comum, como isolantes elétricos. Entretanto, não existem materiais perfeitamente isolantes, mas sim maus condutores elétricos. A demanda de novos dispositivos para aplicação em diversas áreas necessita de pesquisas sobre as características físico-químicas dos materiais que os constituem. Como os vidros são alguns destes materiais, suas propriedades elétricas vêm sendo estudadas intensamente [1, 2, 3].

Os portadores de cargas elétricas em vidros inorgânicos são, em sua grande maioria, cátions, principalmente os monovalentes. A condutividade elétrica da maioria destes vidros é controlada pelo movimento destes cátions sob a influência de um campo elétrico externo [4]. Embora bastante estudados, ainda há detalhes dos mecanismos de transporte que ainda precisam de estudos mais aprofundados para serem elucidados. Uma característica que dificulta a compreensão dos mecanismos de condutividade nos vidros é a sua estrutura desordenada.

É possível alterar a mobilidade dos cátions modificando a composição química do vidro, de modo a facilitar ou dificultar o transporte iônico neste material. Uma das formas de modificar a composição do vidro é através do processo conhecido por troca iônica.

Trocas iônicas  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  têm como principal finalidade conferir propriedades mecânicas e ópticas peculiares a vidros, principalmente pelo fato de ocorrer a formação de nanopartículas de prata metálica com tratamentos térmicos realizados após as trocas iônicas [5]. A coloração obtida na superfície dos vidros, que varia entre amarelo e âmbar, depende da concentração, tamanho e forma dos agregados de prata. Estas nanopartículas metálicas conferem ao vidro propriedades ópticas não lineares associadas à ressonância de plasmons superfíciais, SPR (*surface plasmon resonance*) [6].

Para possibilitar a formação de nanopartículas de prata metálica é necessária a participação de um agente redutor na composição vítrea de modo a propiciar a reação:

# $Ag^+ + 1e^- \rightarrow Ag^0$

Segundo Weyl [7], a formação das partículas de prata metálica é resultado de uma combinação complexa de troca iônica, difusão de íons de prata, sua redução a átomos e agregação de partículas. Berger [8] propôs uma teoria para a formação destas partículas baseado na nucleação homogênea, que inclui os fenômenos sugeridos por Weyl. Gráficos do raio da partícula em função profundidade de penetração mostraram que existe concordância entre os valores experimentais e teóricos para longos tempos de tratamento térmico.

De acordo com Wang [9], existe a possibilidade de ocorrer a transferência de elétrons de oxigênios não-ponteantes para a prata, resultando também em prata metálica, segundo a reação:

$$2(\equiv \text{Si} - \text{O}^{-}) + 2\text{Ag}^{+} \rightarrow \equiv \text{Si} - \text{O} - \text{Si} \equiv + 2\text{Ag}^{0} + \frac{1}{2}\text{O}_{2}$$

Esta reação implica na ocorrência da polimerização da estrutura do vidro, que foi proposta anteriormente por Sharaf et al. [10], a partir de resultados de espectroscopia de reflexão no infravermelho.

Para alguns vidros submetidos a trocas iônicas  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  ocorre o fenômeno da segregação da Ag [9]. Neste caso, íons  $Ag^+$  são deslocados para fora da superfície do vidro após a troca iônica, deixando esta superfície com um aspecto metálico, como se tivesse sido feita a evaporação com prata ou alumínio.

A segregação da prata depende da composição do vidro, e ocorre de forma lenta, ou seja, alguns vidros começam a apresentar este aspecto metálico uma semana após a troca iônica [11]. Este fenômeno ocorre tanto na temperatura ambiente como em temperaturas mais elevadas. Em muitos casos, é possível remover com facilidade esta camada metalizada.

Wang [9] atribui este fenômeno de segregação às tensões mecânicas de compressão às quais os íons  $Ag^+$  são submetidos na superfície do vidro, uma vez que esta compressão se forma devido à diferença de raios iônicos do Na<sup>+</sup> e da  $Ag^+$ :  $r_{Na^+} = 1,02$  Å,  $r_{Ag^+} = 1,26$  Å [12, 13]. Esta segregação de Ag pode alterar as propriedades elétricas dos vidros, o que nos motivou a realizar estudos sobre a condutividade em amostras submetidas à troca iônica.

O intuito deste trabalho foi empregar a espectroscopia de impedância para estudar as propriedades elétricas de vidros com composição  $22Na_2O\cdot8CaO\cdot65SiO_2\cdot5MO_2$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce), sem e com trocas iônicas Ag<sup>+</sup> $\leftrightarrow$ Na<sup>+</sup> em 350 °C durante 1 hora. Estas composições vítreas permitiram verificar a influência dos diferentes cátions tetravalentes, M<sup>4+</sup>, na condutividade elétrica destes vidros antes e após trocas iônicas Ag<sup>+</sup> $\leftrightarrow$ Na<sup>+</sup>, e também após tratamentos térmicos das amostras para a possível produção de partículas de prata coloidal no vidro. Os tratamentos térmicos foram realizados em aproximadamente 500 °C durante 24 horas.

Os estudos de condutividade elétrica foram complementados com medidas espectroscópicas de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT), energia dispersiva de raios-X (EDS) e absorção óptica na região UV-visível, com a finalidade de obter informações sobre modificações químicas e estruturais das amostras devido aos processos a que foram submetidas.

# 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 2.1. Definição de Vidro

O emprego linguístico geral da palavra vidro tem mudado ao longo das últimas décadas. A *American Society for Testing Materials* (ASTM), em 1945, definiu vidro como "um produto inorgânico de fusão que foi resfriado a uma condição rígida sem cristalizar" [14, 15]. Esta definição é restritiva, visto que são conhecidos muitos sistemas de vidro orgânico [16, 17, 18] e a fusão não é o único meio de se obter um vidro [19].

A aparência externa dos vidros é essencialmente como a de um sólido. A densidade, as propriedades mecânicas e as propriedades térmicas dos vidros são semelhantes às dos cristais correspondentes [14]. No entanto, ao contrário da maioria dos cristais, os vidros são essencialmente isotrópicos [4], ou seja, suas propriedades são independentes das direções em que as medidas são realizadas [20]. A isotropia das propriedades físicas e a desordem em longo alcance dos arranjos atômicos, presentes nos vidros são características típicas de líquidos. A Figura 1 mostra uma representação esquemática da diferença entre a estrutura de um cristal e um vidro.



**Figura 1:** Representação em duas dimensões da estrutura do dióxido de silício (SiO<sub>2</sub>) (a) cristalino e (b) no estado vítreo. Figura adaptada de [20].

Devido à dificuldade em se definir brevemente o que é um vidro, o uso frequente de expressões como "sólido com estrutura de líquido", "sólido não-cristalino", ou simplesmente "sólido amorfo" são comumente empregadas. Cada uma dessas expressões implica em um conceito específico e, portanto, não podem ser tomadas como sinônimas e suficientes para definir exatamente o que é um vidro [21].

A proposta mais recente, apresentada por Shelby em 1997 [4], define vidro como "um sólido amorfo, com ausência completa de periodicidade da estrutura atômica a longo alcance, e exibindo uma região com comportamento de transformação vítrea", e complementa: "Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metálico, formado por qualquer técnica, e que exibe o comportamento de transformação vítrea, é um vidro".

As definições recentes de vidro necessitam do entendimento de outro conceito: o comportamento de transformação vítrea ou fenômeno de transição vítrea, como também é conhecido. Tradicionalmente se discute este fenômeno com base em diagramas de entalpia ou volume específico em função da temperatura. Na Figura 2 é possível observar o efeito da temperatura no volume (diagrama Vvs. T) de um líquido sendo resfriado.



Figura 2: Diagrama V-T para a formação de vidro ou cristal a partir do resfriamento de um material fundido.

Em geral, um material em alta temperatura, na forma líquida, quando resfriado, tem seu volume diminuído gradativamente [14]. Normalmente, a cristalização ocorre no ponto de fusão (*melting point*),  $T_m$ , durante este resfriamento [15].

Se o líquido for resfriado abaixo da temperatura de fusão do cristal sem cristalizar, é obtido um líquido super-resfriado [4], e seu volume continua a diminuir ao longo da curva de equilíbrio termodinâmico metaestável [15]. A curva característica do líquido super-resfriado não continua indefinidamente com a diminuição da temperatura. Em certa temperatura observa-se que a curva sofre um desvio, iniciando um comportamento linear paralelo ao de formação do cristal. A intersecção entre a extrapolação das linhas que caracterizam o vidro e o líquido super-resfriado é denominada temperatura de transição vítrea,  $T_g$  [15]. Com a

diminuição da temperatura, o aumento contínuo da viscosidade resulta em um congelamento progressivo do líquido [22], que agora se comporta como um sólido [14].

Diferente da cristalização, a transição para o estado vítreo não ocorre em um único valor definido de temperatura, mas depende da taxa de resfriamento a que o material líquido é submetido [14]. Este é um simples exemplo para o fato de que vidros com exatamente a mesma composição podem ter propriedades físicas diferentes [15].

### 2.2. Vidros Silicatos Alcalinos e Alcalino-Terrosos

A estrutura da sílica vítrea é a mais simples de todas as estruturas de vidros. Ainda assim, muitos dos detalhes de sua estrutura não são completamente entendidos. A unidade básica deste vidro consiste de tetraedros de SiO<sub>4</sub>, como mostrado na Figura 3, ligeiramente distorcidos, unidos a cada outro através dos vértices. Cada oxigênio atua como uma ponte entre tetraedros vizinhos que, portanto, é chamado oxigênio ponteante (*bridging oxygen*, BO) [14].



Figura 3: Tetraedro de SiO<sub>4</sub>, unidade básica formadora da matriz vítrea nos vidros silicatos.

Os óxidos que formam este tipo de poliedro construtor da matriz vítrea são chamados de formadores, enquanto que os óxidos que quebram ou transformam a matriz são chamados de modificadores. Exemplos de óxidos formadores incluem SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; óxidos modificadores incluem os óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos [15].

Os álcalis modificadores da matriz vítrea entram na estrutura do vidro individualmente como cátions, ocupando sítios intersticiais. O balanço de cargas é satisfeito por uma ligação iônica do cátion com um oxigênio, através da quebra de uma ponte Si – O – Si [14], representada pela reação na Figura 4.



**Figura 4:** Reação de quebra das pontes Si – O – Si com a adição de óxidos de metais alcalinos na matriz vítrea.

Assim, a cada íon alcalino é esperado criar um oxigênio não-ponteante (*nonbridging oxygen*), NBO [15]. A criação de NBO na matriz reduz a conectividade e, portanto, propriedades relacionadas ao transporte de massa tais como fluidez (inverso da viscosidade), difusão, condução elétrica, e corrosão química aumentam [14].

Os cátions de metais alcalino-terrosos são bivalentes, e como os de metais alcalinos, ocupam espaços intersticiais como modificadores da matriz vítrea. A adição de um óxido de metal alcalino-terroso (AO) provoca a formação de dois oxigênios não-ponteantes [15], como representado pela reação na Figura 5. Apesar disto, a conectividade da estrutura ainda é mantida, pois óxidos de metais alcalino-terrosos adicionados a vidros silicatos alcalinos aumentam a estabilidade química da matriz vítrea [14].



**Figura 5:** Reação de quebra das pontes Si – O – Si com a adição de óxidos de metais alcalinoterrosos na matriz vítrea.

Vidros ternários contendo óxidos de metais alcalino-terrosos em combinação com óxidos de silício e de metais alcalinos, comumente chamados vidros soda-cal-sílica (*soda-lime-silica*), geralmente contém 10-20 %mol de óxido de sódio (Na<sub>2</sub>O), 5-15 %mol de óxido de cálcio (CaO), e 70-75 %mol de óxido de silício, SiO<sub>2</sub> [4].

#### 2.3. Condução Elétrica em Sólidos Desordenados

Em termos de propriedades elétricas, os sólidos são classificados em metais e nãometais. Um metal tem uma alta condutividade em corrente contínua,  $\sigma_{dc}$ , que é fracamente dependente da temperatura; um não-metal apresenta  $\sigma_{dc}$  muito menor que, no entanto, aumenta acentuadamente com o aumento da temperatura [23]. Para frequências muito abaixo das frequências vibracionais ( $f < 10^{13}$  Hz), em não-metais desordenados a condutividade em corrente alternada,  $\sigma^*$ , é diferente de  $\sigma_{dc}$  [24].

Grande variedade de sólidos não-metálicos desordenados exibem propriedades elétricas em comum. As curvas de condutividade se manifestam de maneira semelhante em função da frequência,  $\sigma$ ' vs. f, em diferentes temperaturas, fato conhecido por "universalidade ac" [24]. A condutividade de um vidro é função da temperatura, T, e da frequência, f, do campo elétrico aplicado, e pode ser descrita através de curvas  $\sigma$ ' vs. f como mostrado esquematicamente na Figura 6. Nesta figura,  $f_r$  é a frequência que marca o início da condução em corrente alternada [25].



Figura 6: Diagrama esquemático mostrando a parte real da condutividade ac em função da frequência em três diferentes temperaturas.

Algumas características da grande maioria dos sólidos desordenados podem ser observadas através da "universalidade ac" [24, 25]. Abaixo estão listadas aquelas que foram fundamentais para a realização do presente trabalho:

- 1. A parte real da condutividade ac ,  $\sigma$ ', aumenta com a frequência.
- 2. Em altas frequências,  $\sigma'$  segue uma lei de potência,  $\sigma' \propto \omega^n$ .
- 3. Desvios desta lei correspondem a uma dependência de n com a frequência ( $\omega$  ou f).
- Em baixas frequências existe uma transição progressiva para a condutividade independente da frequência (conhecida como "regime dc").
- 5. O início da condução ac, ocorre em torno da frequência do pico de perda dielétrica,  $f_r$  ou  $\omega_r$ , que está relacionado com a condutividade através de  $\sigma' = \omega \varepsilon''$ , onde  $\varepsilon^*$  representa a permissividade dielétrica do material.

6. A condutividade dc depende da temperatura segundo um comportamento arrheniano.

Existem exceções sobre estes pontos, sendo assim diversos autores enfatizam a diferença entre vários sólidos desordenados [26]. Por outro lado, dados experimentais mostram que muitos sólidos apresentam comportamento semelhante [27, 28, 29], o que leva a algumas indagações sobre como e por que ocorre esta "universalidade ac".

Questões como esta motivaram o estudo de modelos para explicar a condutividade em sólidos desordenados [24]. Apesar disto, atualmente não existe um modelo simples amplamente aceito pela comunidade científica para explicar o transporte iônico nestes materiais [25].

A maioria dos vidros de óxidos que possuem álcalis em sua composição, incluindo silicatos, boratos, germanatos e a maior parte dos fosfatos, são condutores iônicos, enquanto que vidros calcogenetos e alguns fosfatos são condutores eletrônicos [4]. A mobilidade dos cátions (e a correspondente imobilidade dos ânions) pode ser entendida pela estrutura de vidros silicatos alcalinos proposta por Warren-Biscoe [30, 31], e que está apresentada na Figura 7.



Figura 7: Representação esquemática bidimensional da estrutura de vidros silicatos alcalinos de Warren-Biscoe. [30] Figura adaptada de [31].

De acordo com este modelo, os cátions estão localizados em "buracos" na estrutura atômica do vidro, conhecidos por sítios ou vacâncias, cuja configuração é principalmente determinada por quebras parciais ou modificações na matriz de sílica vítrea [32], conforme

comentado na Seção 2.2. Os cátions que não ocupam pontos de formação da matriz vítrea, chamados íons intersticiais, são os responsáveis pela condutividade nestes vidros.

O movimento dos íons em sólidos desordenados é fundamentalmente diferente da condução eletrônica em sólidos cristalinos. Os íons são muito mais massivos e volumosos que os elétrons. Consequentemente, o movimento destes íons pode ser analisado empregando os conceitos da mecânica clássica. Abaixo de frequências tipicamente vibracionais da rede na temperatura ambiente (f < 100 GHz), o movimento iônico pode ser descrito por *hopping* ativado, geralmente, entre sítios de compensação de carga [25]. O termo *hopping* refere-se ao súbito deslocamento de um portador de carga de um sítio para outro adjacente [33, 34].

Diferentemente dos cristais, a topografia de energia potencial experimentada por um íon em um vidro, ou em qualquer outro sólido desordenado, é irregular e apresenta uma distribuição de profundidades e de alturas de barreiras, como esquematizado na Figura 8. A variação de energia resulta de diferentes energias de ligação e uma distribuição nãohomogênea de potenciais, que são influenciados pelas interações entre os íons [25].



**Figura 8:** Esquema ilustrando os possíveis saltos dos íons em uma topografía de energia potencial desordenada, em uma dimensão. As setas indicam a tentativa de saltos.

O modelo mais simples que descreve a condução em sólidos desordenados é conhecido como modelo de barreira aleatória, RBM (*random barrier model*). Neste modelo é considerado o salto de uma única partícula em uma matriz com sítios de energias idênticas, onde as barreiras de energia para saltos entre sítios vizinhos ocorrem aleatoriamente devido a uma distribuição suave de probabilidade [24].

Os íons oscilam em torno da posição de equilíbrio, que é o mínimo do poço de potencial. Em temperaturas muito baixas, a maioria das tentativas de salto fracassa e o íon volta à região de mínimo da qual tentou sair. Se a barreira é denotada por  $E_{\sigma}$  e  $k_{\rm B}$  é a constante de Boltzmann, a probabilidade de um salto bem-sucedido é dada por  $\exp(-E_{\sigma}/k_{\rm B}T)$  [35]. Em mais que uma dimensão espacial, as barreiras mais altas a serem superadas para conquistar a condução de é determinada pela teoria da percolação [36].

Assim, a barreira de energia de percolação, atuando como fator dificultante, determina a dependência arrheniana [37] da condutividade de com a temperatura:

$$\ln \sigma_{\rm dc} = \ln \sigma_0 - \frac{E_\sigma}{k_B T} \tag{1}$$

onde  $\sigma_0$  é um fator pré-exponencial, equivalente à condutividade crítica para temperaturas muito elevadas  $(T \rightarrow \infty)$ ,  $E_{\sigma}$  é a energia de ativação para a condutividade e T é a temperatura absoluta da amostra dada em Kelvin (K).

### 2.4. Troca Iônica

No processo de troca iônica, o vidro é imerso em um sal fundido contendo cátions alcalinos diferentes em relação aos cátions presentes em sua matriz. Quando um vidro contendo íons A<sup>+</sup> está em contato com uma solução, diferentes potenciais superficiais em equilíbrio formam um pH diferente como resultado de reações eletroquímicas entre grupos funcionais na superfície do vidro e na solução [14]. Devido a estas diferenças de potencial químico, os íons do sal difundem para o interior do vidro, substituindo e permanecendo nos sítios que antes eram ocupados pelos íons alcalinos da composição original do vidro [38], como mostrado esquematicamente na Figura 9.

Podem ser promovidas trocas entre cátions do vidro (geralmente o Na<sup>+</sup>) com os íons Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Tl<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup> do sal fundido [39]. A troca iônica geralmente atinge uma pequena profundidade, e sua espessura depende da composição dos materiais envolvidos. Por esta razão, este processo pode ser utilizado para alterar as propriedades próximas da superfície de um vidro.

Geralmente promove-se a troca iônica em temperaturas abaixo de  $T_g$ , e pequenas tensões mecânicas irão ocorrer durante o processo e após o resfriamento da amostra [4]. Se o cátion do vidro é substituído por um cátion maior proveniente do sal fundido, a diferença de volume dos dois íons irá resultar em uma tensão de compressão na região de troca ao resfriar

a amostra, pois os íons provenientes do sal estão agora "apertados" na matriz vítrea [14]. Este processo tem sido utilizado para aumentar a resistência mecânica de vidros óxidos [38].



**Figura 9:** Esquema bidimensional da localização de íons Na<sup>+</sup> e Ag<sup>+</sup> no vidro e no sal fundido durante processo de troca iônica.

Outro exemplo de aplicação tecnológica é a troca de sódio ou outro álcali de um vidro com a prata contida em um sal de nitrato, por exemplo, AgNO<sub>3</sub>, que pode ser utilizada para produzir alterações localizadas no índice de refração. Estas variações podem ser usadas para guiar a luz em placas de vidro (guias de onda planares) ou para produzir lentes planas aproveitando o gradiente de índices de refração [4].

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1. Espectroscopia de Impedância

Nos circuitos de corrente contínua, definimos a resistência elétrica de um componente, como a razão entre a tensão e a corrente estabelecidos sobre ele. Em muitos circuitos, as correntes não são estacionárias, ou seja, elas variam com o tempo. Para estes, denominados circuitos de corrente alternada, a razão entre tensão e corrente é chamada impedância, definida como  $Z^* = V^*/I^*$ .

Do mesmo modo que uma combinação de resistores em série e em paralelo pode ser representada por um único resistor equivalente, um circuito constituído de uma combinação arbitrária de resistores, indutores e capacitores, pode ser representado por uma impedância total  $Z^*$ . A impedância é um número complexo e seu módulo tem unidade de medida igual à da resistência elétrica para corrente contínua, o Ohm ( $\Omega$ ).

A impedância,  $Z^* = Z' - jZ''$ , é uma grandeza vetorial complexa que pode ser representada em um plano, em coordenadas retangulares ou polares, como mostrado na Figura 10. Isto define o diagrama de Argand-Gauss, ou plano complexo [40], onde, na abscissa, temse a parte real (Z') e na ordenada tem-se a parte imaginária (Z'') de  $Z^*$ .



**Figura 10:** Impedância  $Z^*$  plotada como um vetor planar usando coordenadas retangulares e polares.

Na forma polar a impedância se relaciona com o ângulo de fase  $\theta$  segundo  $Z^* = |Z^*| e^{(j\theta)}$  que pode ser convertida para a forma retangular utilizando a relação de Euler:  $e^{(j\theta)} = \cos(\theta) + j \sin(\theta)$ . É importante ressaltar que esta representação paramétrica permite analisar pontualmente a impedância que, portanto, pode ser estudada como uma função invariante no tempo [40].

A espectroscopia de impedância convencional consiste na medida de  $Z^*$  sobre uma ampla faixa de frequências. É a partir do gráfico resultante  $Z^*$  vs. f que se obtêm informações sobre as propriedades elétricas do sistema eletrodo-material [40].

Uma análise do processo de transporte de carga que pode estar presente em uma célula experimental (conjunto amostra, eletrodos e conectores), muitas vezes sugere que esta pode ser representada por um circuito equivalente de resistores e capacitores ideais, ou até mesmo indutores, em alguns casos, e pode explicar adequadamente o resultado obtido na espectroscopia de impedância [40].

O analisador de impedâncias fornece diretamente um par de grandezas físicas calculadas a partir dos valores da tensão fornecida pelo equipamento, da corrente elétrica que circula através da amostra e da diferença de fase ( $\theta$ ) entre ambas. As grandezas utilizadas neste trabalho foram Z' e Z'', no equipamento chamadas de R e X, que representam, respectivamente, resistência elétrica e reatância da amostra.

A partir destes dados é possível calcular, analogamente ao caso de, a condutividade,  $\sigma^*$ , da amostra, segundo a relação

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{A} \tag{2}$$

e separando as partes real e imaginária, de acordo com

$$\sigma^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} - j \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A}$$
(3)

onde d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo evaporado.

Analisando as curvas  $\sigma$ ' vs. f, como a apresentada anteriormente na Figura 6, para baixas frequências, a condutividade é constante e distinta para cada temperatura. Extrapolando a curva para valores onde  $f \rightarrow 0$  tem-se a condutividade  $\sigma$ '(0), que em uma aproximação pode ser considerada equivalente à condutividade para corrente contínua,  $\sigma_{dc}$ .

Outra forma de calcular o valor de  $\sigma_{dc}$ , é utilizando o valor estimado da resistência elétrica, *R*, da amostra através dos planos de impedância (*Z*° *vs*. *Z*°) quando *Z*° em baixas frequências é nulo, e calculando através da equação:

$$\sigma_{\rm dc}(T) = \frac{1}{R(T)} \frac{d}{A} \tag{4}$$

O logaritmo de  $\sigma_{dc}$  em função do inverso da temperatura, para amostras de vidro estudadas em temperaturas abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) [22], geralmente obedece à equação de Arrhenius (Equação 1). Gráficos de Ln  $\sigma_{dc}$  vs.  $T^{-1}$  possibilitam calcular a energia de ativação para a condutividade,  $E_{\sigma}$ .

#### 3.1.1. Analisador de Impedâncias Solartron

O objetivo deste trabalho é estudar a condutividade de em vidros de silicatos em baixas tensões. Para medir a corrente elétrica que circula pela amostra seria necessário utilizar um eletrômetro capaz de medir correntes muito baixas, já que a resistividade,  $\rho$ , destes materiais é muito elevada. Neste caso, porém, as medidas de corrente estariam sujeitas a ruídos consideráveis, que afetariam negativamente os resultados finais. Uma solução para este problema é utilizar a técnica de *lock-in*, onde um sinal senoidal de frequência e amplitude bem conhecidas é aplicado na amostra, e o sinal de resposta pode ser separado do ruído.

Entretanto, alguns cátions em vidros submetidos a excitações elétricas de baixa frequência podem sofrer difusão, deslocando-se entre sítios adjacentes, até alcançar o cátodo, tornando-o polarizado e aumentando ainda mais a resistividade da amostra. Devido a este fato, não é adequado realizar medidas apenas em uma frequência fixa e muito baixa, e considerá-la como regime dc. É necessário então, varrer uma faixa de frequências, e depois definir o regime dc como um patamar de valores invariantes com a frequência.

O analisador de impedâncias Solartron 1260A empregado neste trabalho, é um equipamento bastante versátil, capaz de cobrir um largo espectro de frequências, de 10  $\mu$ Hz até 32 MHz [41]. Ele é composto basicamente por dois módulos operacionais: gerador e analisador. O módulo gerador fornece sinal elétrico alternado à amostra a ser medida. Este sinal pode ter amplitude máxima de 3 V<sub>rms</sub> na faixa de 10  $\mu$ Hz até 10 MHz. Na faixa de 10 MHz até 32 MHz, a amplitude máxima é reduzida para 1 V<sub>rms</sub> [41].

Além disso, o aparelho permite que seja aplicada uma componente de (*bias*) juntamente com o sinal alternado, que pode ter valor máximo de  $\pm$  40,95 V [41]. Apesar de disponível, este recurso não foi utilizado em nosso trabalho.

#### 3.1.2. Análise dos Planos de Impedância: Circuitos Equivalentes

Um dos aspectos mais atrativos da espectroscopia de impedância, IS (*impedance spectroscopy*), é que podemos utilizá-la como ferramenta para investigar as propriedades elétricas de materiais, modelando a amostra como um circuito equivalente formado por componentes elétricos discretos, de acordo com a resposta obtida pelo analisador de impedâncias. No entanto, a análise de um modelo físico detalhado de todos os processos que podem ocorrer em um sistema amostra-eletrodo pode ser demasiadamente complicada para justificar sua utilização inicial [40].

A Figura 11 mostra um circuito RC paralelo, comumente empregado na análise de espectros de impedância, e sua resposta típica para  $Z^*$  no plano complexo. É comum atribuir uma capacitância geométrica C e uma resistência volumétrica R a amostras colocadas entre eletrodos em uma célula de medição. Em um circuito, R representa um caminho condutor de cargas elétricas, e pode explicar a condutividade do material ou mesmo etapas químicas associadas a reações no eletrodo. Da mesma forma, capacitâncias C estão geralmente associadas a regiões de polarização de carga e a processos de adsorção e cristalização no eletrodo [40].



Figura 11: (a) Circuito RC paralelo comum e (b) seu plano de impedância correspondente.

Este circuito elétrico tem uma constante de tempo,  $\tau_0 = RC$ , que é denominado tempo de relaxação dielétrica do material [40]. O semicírculo caracteriza a existência de um único tempo de relaxação, porém é comum encontrar vários tempos de relaxação em planos de impedância de materiais [42]. Para obter a curva quase completa, o intervalo de frequências empregado deve ser grande o suficiente em torno de  $\omega \tau_0 = 1$  [40].

Na prática, porém, os dados experimentais raramente fornecem um semicírculo completo com o seu centro no eixo real do plano complexo. Existem três perturbações comuns [40], mas que ainda podem permitir a visualização de, ao menos, parte do semicírculo:

- 1. O arco pode não passar através da origem, porque há outros arcos ou porque a resistência da amostra para frequências altas é não nula.
- 2. O centro de um arco experimental está frequentemente deslocado abaixo do eixo real devido à presença de elementos distribuídos no sistema material-eletrodo. O tempo de relaxação  $\tau_0$  não apresenta então um único valor, mas é distribuído em torno de uma média,  $\tau_m$ .

 Os arcos podem ser distorcidos por outras relaxações cujas constantes de tempo médias estão dentro de duas ou menos ordens de grandeza que a do arco em questão. Muitos espectros experimentais envolvem esta superposição de arcos.

A interpretação física dos elementos distribuídos em um circuito equivalente é um pouco complexa, mas fundamental para interpretar espectros de impedância experimentais. Há dois tipos de distribuições de interesse. O primeiro está associado diretamente com processos não-locais, como a difusão, que pode ocorrer mesmo em materiais completamente homogêneos, em que as propriedades físicas, tal como mobilidade de carga, são as mesmas por todo o material. O outro tipo, exemplificado pelo elemento de fase constante, CPE (*constant phase element*), surge porque as propriedades microscópicas dos materiais podem ser distribuídas no sistema amostra-eletrodo [40], como comentado no Item 2.

#### 3.2. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho

Grupos moleculares apresentam modos vibracionais característicos determinados pela massa dos átomos constituintes, forças interatômicas e arranjos geométricos, ou seja, pela sua estrutura [43]. As vibrações moleculares modificam o momento de dipolo elétrico levando a absorção de ondas eletromagnéticas na faixa de números de onda, v, de 10000 a 100 cm<sup>-1</sup> (ou comprimento de onda,  $\lambda$ , de 1 a 100 µm) correspondendo ao domínio do infravermelho, IR (*infrared*) [22].

Para moléculas isoladas com estrutura tetraédrica, como é o caso do SiO<sub>4</sub>, a teoria prevê a ocorrência de apenas quatro bandas no espectro de vibração [22]: um modo de estiramento simétrico de número de onda  $v_1$ , um modo de flexão duplamente degenerado  $v_2$ , um modo de estiramento triplamente degenerado  $v_3$ , e um modo de flexão triplamente degenerado  $v_4$ . Estes modos estão apresentados esquematicamente na Figura 12, entretanto, somente  $v_3$  e  $v_4$  são ativos no IR [44].

Dificilmente observamos um modo vibracional puro, como os previstos para moléculas isoladas na teoria sobre espectroscopia no IR [43]. Certamente ocorre que as bandas nos espectros de infravermelho resultam de combinações de vibrações distorcidas dos modos fundamentais, pois a ocorrência de determinado modo é dificultada pela distribuição das distâncias e dos ângulos das ligações interatômicas, cujos valores mais prováveis dependem da composição do vidro [45].

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*), possibilita obter espectros vibracionais de amostras. No espectrômetro a amostra é irradiada com uma ampla faixa de frequências no infravermelho, mas apenas as energias que coincidem com as frequências naturais de vibração das moléculas constituintes do material são absorvidas.



**Figura 12:** Modos normais de vibração de uma molécula tetraédrica isolada do tipo XY<sub>4</sub>, como por exemplo, a molécula de SiO<sub>4</sub>. Os números entre parênteses indicam o grau de degenerescência do modo vibracional correspondente. Figura retirada de [45].

A espectroscopia por reflexão difusa no infravermelho, DRIFT (*diffuse reflectance infrared Fourier transform*), é uma técnica onde a fonte de radiação atinge a amostra e é difusamente refletida. Os feixes atingem espelhos côncavos, são focalizados em direção a espelhos planos, e atingem o detector de radiação, como esquematizado na Figura 13. Amostras de forte dispersão, amostras em pó ou opacas podem ser analisadas através desta técnica [43].



Figura 13: Esquema do caminho óptico no dispositivo de reflexão difusa.

#### 3.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

A técnica de microscopia eletrônica de varredura, MEV, permite a observação e caracterização de materiais orgânicos e inorgânicos em uma escala micro (μm) a nanométrica (nm). Embora a maior utilização da MEV seja para obter imagens topográficas com magnificação de até 100.000 vezes [46], a MEV é muito mais versátil, permitindo a análise química dos elementos que constituem a amostra estudada.

Na MEV, a área (ou microvolume) a ser analisada é irradiada com um feixe de elétrons, que pode ser varrido sobre uma região da superfície da amostra para formar imagens ou pode ser estático para obter uma análise em determinada posição. Os tipos de sinais produzidos pela interação entre o feixe de elétrons e a amostra incluem elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, e outros fótons de energias diferentes [47], como mostrado na Figura 14. Estes sinais são obtidos através de emissões específicas do volume de interação dentro da amostra, e podem ser utilizados para examinar especialmente sua topografia e composição.

Imagens são produzidas essencialmente por elétrons secundários e retroespalhados [48]. Como resultado do bombardeamento da amostra por elétrons com elevadas energias, são produzidos raios-X característicos, cuja análise permite a identificação dos elementos que constituem a amostra e quantificação dos mesmos. Esta técnica de análise é conhecida por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, EDS (*energy dispersive X-ray spectroscopy*) [47].

A técnica de EDS é possível adaptando-se detectores adequados ao microscópio eletrônico de varredura para capturar estes raios-X e proceder sua análise quanto a sua energia. Estas energias são comparadas com valores-padrão do equipamento que permitem identificar os elementos que emitiram a radiação detectada. Elementos leves são mais dificilmente detectados, sendo que a identificação é mais segura para elementos com número atômico acima de Z = 11 (Na) [49].

Outra técnica para obter imagens com grandes magnificações é a microscopia eletrônica de transmissão, MET. Nesta técnica, a imagem é formada pela interação dos elétrons transmitidos através da amostra [50], como mostrado na Figura 14. Embora muito conhecida, esta técnica não foi utilizada no presente trabalho, pois nosso maior interesse estava relacionado com a análise resultante da técnica de EDS.



Figura 14: Esquema de interações entre feixe de elétrons e amostra.

#### 3.4. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível

As propriedades ópticas observadas quando a luz atinge um meio material no estado sólido podem ser classificadas em um pequeno número de fenômenos gerais: reflexão, propagação e transmissão, e estes estão ilustrados esquematicamente na Figura 15.



Figura 15: Reflexão, propagação e transmissão de um feixe de radiação eletromagnética incidente em um meio óptico.

Outros fenômenos que podem ocorrer quando a luz se propaga através de um meio são refração, absorção, luminescência e espalhamento. A absorção ocorre durante a propagação no meio se a frequência da radiação é ressonante com as frequências das transições eletrônicas dos átomos ou moléculas no meio [51]. Neste caso, a intensidade da luz é atenuada à medida que atravessa a amostra. A transmissão no meio está claramente relacionada à absorção, pois somente a luz não absorvida será transmitida.

Vidros são materiais extremamente importantes, que têm sido utilizados durante séculos em prismas e lentes de instrumentos ópticos, além de seu uso comum em janelas e vidrarias. Em tempos mais recentes, os vidros têm encontrado novas aplicações em tecnologia de fibra óptica. Eles não são sólidos cristalinos e, portanto, não apresentam a anisotropia óptica que é característica de alguns cristais [20] e geralmente são produzidos para serem transparentes no espectro visível.

A maioria dos tipos de vidros é feita pela fusão de sílica (SiO<sub>2</sub>) com outros produtos químicos. A sílica pura é transparente na região visível, mas absorve no ultravioleta devido às transições eletrônicas das moléculas de SiO<sub>2</sub> [51] e, no infravermelho, devido à absorção vibracional. Produtos químicos são comumente adicionados à sílica durante e/ou após o processo de fusão para produzir diferentes tipos de vidros. A presença destes aditivos pode alterar o índice de refração e a região de transmissão, modificando assim o espectro de absorção observado.

#### 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1. Preparação das Amostras

Vidros com composição (%mol)  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) foram preparados pelo método convencional de fusão em forno elétrico da Maitec (mod. FET-1600 Vertical). Como matérias-primas foram utilizadas Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub>, quartzo moído (SiO<sub>2</sub>), TiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> e CeO<sub>2</sub>. Quantidades apropriadas destes reagentes foram misturadas a seco, colocadas em cadinho de platina, e levadas ao forno de fusão. A temperatura das misturas foi elevada até 1450 °C.

A homogeneização dos vidros fundidos foi feita vertendo-se os líquidos sobre uma chapa de aço inox, e prensando com o auxílio de outra. Antes de esfriar, a peça de vidro foi submetida a choque térmico em água fria, para que se partisse em vários pedaços menores. Estes foram levados novamente ao cadinho para nova fusão. O processo de homogeneização foi repetido em média 4 vezes.

Em seguida os vidros foram vertidos em moldes de aço inox e, assim que deixaram de ficar rubros e atingiram maior rigidez, foram transferidos para um forno (EDG, mod. 1800/3P-S) pré-aquecido a 600 °C, temperatura um pouco acima de  $T_g$ , cujos valores estão apresentados na Tabela 1 [52]. Após 15 a 30 minutos, o forno foi desligado para que as peças de vidro pudessem resfriar até a temperatura ambiente a uma taxa suficientemente lenta, visando evitar a formação de tensões mecânicas nas peças finais.

М	$T_{\rm g}$ (°C)
Si	$521 \pm 2$
Ti	$547 \pm 2$
Ge	$516 \pm 2$
Zr	$572 \pm 2$
Sn	$581 \pm 4$
Ce	$519 \pm 3$

**Tabela 1:** Valores das temperaturas de transição vítrea dos vidros com composição (%mol) 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce).

Os vidros foram cortados utilizando serra diamantada e as amostras foram desbastadas com SiC (carbeto de silício) até a granulometria 800, deixando assim a superfície da amostra rugosa. A superfície não foi polida, pois, como constatado durante o trabalho de Iniciação Científica anterior [53], as faces polidas dificultam a adesão do eletrodo de ouro sobre o vidro, necessária para as medidas elétricas. Para padronização, todas as amostras foram preparadas com espessura de aproximadamente 1 mm.

Foram preparadas três amostras de cada composição, totalizando 18 amostras para serem estudadas. Das três amostras de cada composição, duas foram submetidas à troca iônica, totalizando 12 amostras. Neste processo as amostras ficaram submersas em sal fundido 1AgNO<sub>3</sub>·9NaNO<sub>3</sub> contido num recipiente de aço inox a aproximadamente 350 °C durante 1 hora, no interior de um forno tipo mufla da Maitec. A temperatura foi monitorada com um termopar tipo K (cromel-alumel) imerso no sal fundido conectado a um medidor de temperatura Therma.

Das duas amostras de cada composição que foram submetidas à troca iônica, uma passou por tratamento térmico, totalizando 6 amostras. O tratamento térmico foi realizado em aproximadamente 500 °C durante 24 h, utilizando um forno tipo mufla da EDG 3P-S e um medidor de temperatura Therma. As amostras estudadas no presente trabalho, após passarem pelos procedimentos citados anteriormente, podem ser visualizadas na Figura 16.



**Figura 16:** Amostras de vidros  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce) originais, com troca iônica (350 °C, 1 h) e com posterior tratamento térmico (500 °C, 24 h).
### 4.2. Espectroscopia de Impedância

Para realizar medidas elétricas é necessário depositar sobre a amostra algum tipo de eletrodo que auxilie o contato elétrico entre a amostra e o analisador de impedâncias. A confecção dos eletrodos foi feita através de evaporação de ouro, utilizando-se uma evaporadora Edwards (Auto 306 Evaporation System), instalada em nosso Departamento, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia.

As máscaras para a evaporação do eletrodo foram preparadas utilizando papel alumínio no qual foram confeccionados orifícios de 1 cm de diâmetro utilizando vazadores de aço. Na Figura 17 (a) são mostradas as amostras com as máscaras de alumínio, prontas para a evaporação de ouro, e na Figura 17 (b) é possível visualizar as amostras após evaporação dos eletrodos.



Figura 17: Amostras fixas no suporte (a) prontas para a evaporação, (b) após a evaporação. Em destaque, amostras fixas para a evaporação da segunda face.

Para realizar as medidas elétricas foi utilizado um analisador de impedâncias Solartron modelo 1260A, instalado no Laboratório de Medidas Elétricas de nosso Departamento, sob a responsabilidade da Profa. Dra. Lygia C. M. Walmsley. Com o equipamento realizamos medidas no intervalo de frequência entre 1 Hz e 1 MHz. O interfaceamento entre o equipamento e um computador consiste de um *software* elaborado pelo aluno de mestrado Igor Fier. A tela principal do software pode ser visualizada na Figura 18.

Mais ações 👻			GPIB Lab + Igor Fier _ = = 🔅
Experimento Resultados	Instrum	entos Serviços	
Ações rápidas	lotina Exp	erimental Monitoram	Parado Monitorar ento de Temperatura Status Sair
Script PUND	_		
GPIB Lab		Instrumento	Ação
the Esperar	<u>*</u>	Solartron 1260A	Limpar dados
Tarefas comuns		Solartron 1260A	Impedância R X, de 1000000 Hz a 1 Hz, 50 pontos, aplicando 2.0 Vac + 0.0 Vdc, entrada V1, integração longa, Log
		Solartron 1260A	Salvar dados em <c:\medidas\3.6mv.dat></c:\medidas\3.6mv.dat>
		CDIP Lab	Limpar dados
			pesh
	1		
	4		

Figura 18: Tela principal do *software* utilizado na coleta de dados experimentais das medidas realizadas com o analisador de impedâncias Solartron.

Como constatado anteriormente [53], devido à alta resistência do vidro (>  $10^7 \Omega$ ) em temperaturas abaixo de aproximadamente 90 °C, sua impedância não pôde ser medida corretamente, pois a corrente medida pelo equipamento era muito baixa (abaixo de  $10^{-7}$  A) de modo que os resultados apresentam ruídos acentuados.

Para realizar medidas em temperaturas acima da ambiente utilizou-se um forno elétrico confeccionado em nosso laboratório no ano de 2004, pelo então aluno de Iniciação Científica Diego Luiz Cerri. O conjunto de suporte, amostra e eletrodos que é inserido dentro do forno para realização das medidas elétricas pode ser visualizado na Figura 19.



Figura 19: Detalhe da amostra colocada entre os eletrodos de aço-inox. Todo o conjunto é colocado dentro do forno para a realização das medidas elétricas.

Para medir a temperatura da amostra optamos pelo tradicional termopar com duas junções, uma delas colocada no gelo como referência (0 °C) e a outra o mais próximo possível da amostra. Com um multímetro mede-se a diferença de potencial gerada na junção de medida do termopar e a conversão para temperatura foi feita empregando-se uma tabela apropriada para termopares do tipo K. A montagem experimental para a realização das medidas elétricas pode ser visualizada na Figura 20.



Figura 20: Montagem experimental para realização das medidas de impedância.

Realizamos medidas programando manualmente o forno em intervalos de 50 °C desde 100 até 450 °C. As amostras atingiam uma temperatura máxima de ~415 °C, pois assim como verificado em trabalhos anteriores [53], sabemos que a temperatura que o forno atinge está sempre abaixo da temperatura programada no controlador. Esta diferença se torna maior quanto mais elevada a temperatura, como mostrado na Figura 21.



**Figura 21:** Temperaturas do forno e da amostra em função do tempo. A temperatura do "set point" foi alterada após a temperatura da amostra se manter estável por ~ 5 min.

### 4.3. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho

Para realizar medidas de espectroscopia de reflexão difusa no infravermelho (DRIFT) as amostras não precisam estar polidas. Foram obtidos os espectros de 18 amostras (originais, com troca iônica e com tratamento térmico) antes da metalização dos eletrodos para as medidas de impedância.

Os equipamentos utilizados foram espectrômetros da Shimadzu: mod. FTIR-8300 e mod. IRPrestige 21. A estes equipamentos foi acoplado um acessório de reflexão difusa da Spectra Tech, mostrado na Figura 22. O espectrômetro está instalado no Departamento de Bioquímica e Microbiologia, do Instituto de Biociências, da UNESP, em Rio Claro, sob responsabilidade da Profa. Dra. Sandra M. M. Franchetti.



Figura 22: Acessório de reflexão difusa utilizado para as medidas de DRIFT. Os feixes e a amostra representados são meramente ilustrativos.

# 4.4. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

Antes e após realizar medidas de impedância as amostras foram preparadas para serem submetidas a medidas de EDS. Este procedimento foi realizado com intuito de avaliar a migração da prata para o interior dos vidros nas diversas situações deste trabalho, tendo em vista que as medidas de impedância ocorrem até elevadas temperaturas (~415 °C).

As amostras estudadas durante este trabalho foram cortadas em duas amostras menores, como mostrado esquematicamente na Figura 23, e preparadas para possibilitar a análise de sua superfície e seu volume.

As amostras das quais seriam analisadas a superficie não foram polidas com o intuito de não perder informações da composição com o desgaste que seria proporcionado pelo polimento. As amostras das quais seriam analisados o volume foram polidas para evitar imperfeições nos resultados da análise de varredura em linha (*linescan*), um dos recursos do espectrômetro que possibilita obter o perfil de concentração de alguns elementos na interface volume-superfície das amostras.



Figura 23: Esquema do corte realizado nas amostras para medidas de EDS. A área colorida em laranja indica a região analisada: (1) superfície e (2) volume.

Depois de preparadas, as amostras foram fixadas em *stubs* (Figura 24) e aterradas utilizando uma pasta de prata coloidal da Electron Microscopy Sciences para evitar acúmulo de carga na superfície das amostras, efeito conhecido como *charging* [47]. Este efeito é caracterizado pelo brilho intenso em algumas porções da superfície, resultado da emissão de muitos elétrons secundários, dificultando a obtenção de uma imagem nítida [49].



Figura 24: Amostras sendo fixadas nos stubs para medidas de EDS.

Para evitar o *charging*, a superfície do conjunto *stub* + amostra deve ser coberta com uma fina camada de metal. Uma maneira eficiente de promover esta deposição metálica é utilizar um sistema conhecido como *sputtering* [48]. Em nosso trabalho, ouro foi o metal escolhido para ser depositado sobre as amostras.

As amostras preparadas para EDS, antes da deposição metálica, podem ser observadas na Figura 25. As amostras mais centrais nos *stubs* foram posicionadas com seu volume exposto, e as amostras que se encontram nas bordas dos *stubs* foram posicionadas para serem analisadas suas superfícies.



Figura 25: Amostras prontas para serem metalizadas com ouro através de sputtering.

A análise do perfil de concentração foi realizada deslocando o feixe de elétrons ao longo de uma linha reta que inicia fora da amostra (*stub*), varrendo toda ou parte da amostra, como representado esquematicamente na Figura 26. Este comentário é necessário para melhor entendimento dos gráficos apresentados na Seção 5.3.

As medidas de EDS foram realizadas primeiramente no departamento de Fitopatologia NAP/MEPA, da ESALQ/USP, em Piracicaba/SP, utilizando um equipamento Modelo Link Isis - Oxford, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura, MEV, mod. Zeiss DSM 940A, sob responsabilidade dos Profs. Drs. Elliot W. Kitajima e Francisco André Ossamu Tanaka.

A Figura 27 mostra os equipamentos utilizados para realizar as medidas de EDS, destacando a vista interna da câmara de amostras do MEV. Os dois instrumentos operam em alto vácuo, e em um ambiente muito seco, a fim de produzir o feixe de elétrons de alta energia necessário para a formação da imagem e análise [48].

Posteriormente utilizou-se um equipamento Modelo Link Isis - Oxford, acoplado a um microscópio eletrônico de varredura mod. XL30 FEG da Philips. As medidas de EDS foram realizadas no Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMa, na UFSCar, em São Carlos/SP.



Figura 26: Esquema da medida e análise obtidas pela técnica de *linescan*.



Figura 27: Equipamentos utilizados para realizar as medidas de EDS. No destaque, vista interna da câmara de amostras do MEV.

## 4.5. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível

O equipamento utilizado para a realização das medidas de absorção óptica na região UV-Visível foi um espectrofotômetro de absorção óptica Varian Cary 50, instalado no Laboratório de Novos Materiais de nosso Departamento, sob responsabilidade do Prof. Dr. Dario Antonio Donatti. O espectrofotômetro pode ser visualizado na Figura 28, destacando a vista interna do equipamento, onde a amostra é acomodada.



Figura 28: Espectrofotômetro de absorção óptica Varian Cary 50. No destaque, suporte para amostras que é inserido no interior do equipamento.

Para realizar as medidas de absorção óptica é necessário que as amostras sejam polidas até grau óptico, de modo a reduzir os efeitos de espalhamento da luz nas superfícies das amostras. As amostras preparadas e submetidas a esta técnica podem ser visualizadas na Figura 29.



Figura 29: Amostras preparadas para realizar medidas de absorção óptica na região UV-Vis.

# **5. RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### 5.1. Espectroscopia de Impedância

Os resultados nos planos de impedância com melhor razão sinal-ruído foram obtidos principalmente nas temperaturas em que o forno estabilizava em 180 e 225 °C aproximadamente. Nestas temperaturas também foi possível observar os semicírculos completos para a maioria das amostras, o que implica que o intervalo de frequências empregado foi grande o suficiente em torno de  $\omega\tau_0 = 1$ , como comentado na Seção 3.1.2.

O objetivo mais abrangente deste trabalho foi verificar a influência dos íons tetravalentes  $M^{4+}$  na condutividade iônica do Na<sup>+</sup> em vidros com composição (% mol)  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce). Na Figura 30 são apresentados os semicírculos obtidos para as amostras originais das 6 composições estudadas no plano de impedância, em torno de 180 °C.



Figura 30: Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$  originais.

A condutividade pôde ser obtida estimando o valor da resistência elétrica, R, da amostra através dos planos de impedância (Z' vs. Z') quando Z'' em baixas frequências é nulo, como comentado na Seção 3.1. A partir da Figura 30 e utilizando a Eq. (4), apresentada anteriormente, podemos analisar os valores de resistência e de condutividade elétrica das amostras originais em uma mesma temperatura. De maneira qualitativa é possível concluir que,

em 180 °C, a amostra M = Ce é a que apresenta maior resistência elétrica, ou menor condutividade, enquanto que a amostra M = Zr é a que apresenta menor resistência, ou maior condutividade.

A alta resistência da amostra M = Ce pode estar relacionada ao elevado raio iônico do  $Ce^{3+}$  (0,97 Å), que está próximo ao valor assumido para o Na<sup>+</sup> (1,02 Å). Provavelmente o volume de interstícios disponíveis para a condução iônica do Na<sup>+</sup> seria reduzido, pois estaria ocupado pelo Ce<sup>3+</sup>, diminuindo sua condutividade em relação as amostras dos vidros de outras composições.

Listando as amostras originais em ordem crescente de condutividade elétrica, obtemos: Ce < Ge < Si < Ti < Sn < Zr. Esta comparação pode ser feita neste caso, pois, como comentado nas seções 4.1. e 4.2., as amostras foram preparadas de forma que o fator geométrico (relação d/A) fosse próximo, tendo em vista que padronizamos d = 1 mm, aproximadamente, e diâmetro do eletrodo de 1 cm.

Um primeiro objetivo mais específico deste trabalho foi analisar a influência da prata na condutividade elétrica nestes vidros, com o intuito de observar a diferença na mobilidade dos íons Ag<sup>+</sup> e Na<sup>+</sup> após troca iônica em função do íon tetravalente presente na estrutura vítrea. A Figura 31 apresenta os semicírculos obtidos para as amostras submetidas a trocas iônicas em 350 °C durante 1 hora (M ti) no plano de impedância. A temperatura do forno foi estabilizada em torno de 180 °C, com exceção da amostra Zr ti que estabilizou em ~172 °C.



Figura 31: Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> submetidas à troca iônica Ag<sup>+</sup>↔Na<sup>+</sup> (M ti).

Verificamos que os valores de resistência obtidos para as amostras com troca iônica (M ti) a partir do plano de impedância, apresentado na Figura 31, não apresentam diferenças expressivas quando comparados às amostras originais. A amostra Ce ti é a que apresenta menor condutividade, da mesma forma como ocorre com sua correspondente original. A medida elétrica foi realizada em menor temperatura para a amostra Zr ti, o que implica em maior resistência desta amostra que aquela se fosse realizada a medida em 180 °C. Portanto, para as amostras submetidas à troca iônica, não é possível concluir qual apresenta maior condutividade nesta temperatura.

Um segundo objetivo específico do presente trabalho foi analisar as alterações da condutividade elétrica dos vidros com o tratamento térmico em 500 °C durante 24 horas, após as trocas iônicas  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ . Na Figura 32 são apresentados os semicírculos obtidos para as amostras submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt) no plano de impedância, em temperatura de ~180 °C.



**Figura 32:** Planos de impedância, em torno de 180 °C, para amostras com composição 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt).

A partir do plano de impedância apresentado na Figura 32 é possível observar de maneira qualitativa um aumento na resistência elétrica para as amostras após o tratamento térmico, se comparadas às amostras originais e submetidas à troca iônica. É possível concluir que, em 180 °C, a amostra Ge ti tt é a que apresenta maior resistência elétrica, ou menor condutividade, enquanto que a amostra Si ti tt é a que apresenta menor resistência, ou maior condutividade.

A Figura 33 mostra os resultados já apresentados anteriormente, onde agora são comparados os semicírculos entre as amostras M, M ti e M ti tt de todas as composições estudadas no presente trabalho (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce).



Figura 33: Planos de impedância comparando os semicírculos obtidos para cada amostra M, M ti e M ti tt em torno de 180 °C.

Uma explicação para a diminuição da condutividade com o tratamento térmico pode ser dada pela possível formação de nanopartículas de prata metálica na matriz vítrea, implicando na polimerização da estrutura do vidro. A presença destas nanopartículas foi confirmada para as amostras de composição M ti tt = Si, Ti, Ge e Zr através de espectros de absorção óptica na região UV-visível, cujos resultados estão apresentados na Seção 5.4.

Para as amostras M ti tt = Sn e Ce não foi possível visualizar as bandas de absorção características da formação de nanopartículas de prata metálica devido à opacidade destas amostras, que absorvem radiação em todo espectro visível. Apesar disto, não descartamos a possibilidade da formação de nanopartículas nestas amostras.

O aumento da resistência elétrica ocorreu de maneira distinta para as amostras das diferentes composições submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico. A resistência elétrica menos afetada pelo tratamento térmico ocorreu para a amostra Ce ti tt, que manteve seu valor próximo ao das amostras Ce e Ce ti. Este fato pode estar relacionado à dificuldade de migração da prata no volume das amostras, como apresentado na Seção 5.3.

Até este ponto apresentamos resultados da condutividade das amostras utilizando os resultados apresentados para uma temperatura específica (~180 °C). No entanto, realizamos medidas de impedância em outras temperaturas entre 90 e 415 °C, em intervalos de 50 °C. Os resultados estão apresentados na Figura 34, onde estão mostrados os planos de impedância para a amostra M = Si original nas 8 temperaturas em que foram realizadas as medidas. Deixamos de apresentar os planos de impedância para cada temperatura para a totalidade das amostras estudadas, devido a quantidade significativa de gráficos obtidos.

A espectroscopia de impedância permite a avaliação das propriedades elétricas de materiais por meio de diversas representações gráficas de suas propriedades. Na Figura 35 estão apresentados os espectros de impedância,  $Z^* vs. f$ , para a amostra M = Si original. Cada espectro corresponde ao plano de impedância de mesma temperatura apresentado na Figura 34.

As frequências indicadas no ápice de cada semicírculo dos planos de impedância da Figura 34 e nos espectros de impedância da Figura 35 são as frequências de relaxação,  $f_r$ . Nestas frequências ocorre o máximo da perda dielétrica para esta amostra em cada temperatura em que foram realizadas as medidas elétricas. Com o aumento da temperatura, observamos um deslocamento de  $f_r$  para frequências mais altas, até não ser mais possível observá-la no intervalo de frequências em que trabalhamos (1 Hz < f < 1 MHz).



Figura 34: Planos de impedância, em diferentes temperaturas, para a amostra M = Si original.



Figura 35: Espectros de impedância, em diferentes temperaturas, para a amostra M = Si original.

Para a maioria das amostras não foram obtidos semicírculos perfeitos, mas deprimidos sobre o eixo de Z", ou seja, o centro dos semicírculos está deslocado para valores de Z" < 0. Este efeito é comumente atribuído à presença de elementos distribuídos na interface amostraeletrodo, como uma superfície rugosa, ou ainda ao aparecimento de uma dupla camada de cargas superficiais devido à polarização do eletrodo [40]. Isto resulta em uma distribuição de tempos de relaxação, ao invés de admitir um único valor  $\tau_0$ . Desta maneira, costuma-se interpretar a componente capacitiva do circuito equivalente, como já discutido na Seção 3.1.2, como um elemento com propriedades mais amplas, denominado CPE. A impedância  $Z_{CPE}$ deste elemento envolve um parâmetro geral que representa a capacitância aparente do elemento, Q, e um expoente de fase,  $\Psi$ , segundo a relação [40]:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Q(\omega j)^{\Psi}}$$
<sup>(5)</sup>

em que a fase constante é sempre  $-(\pi/2)\Psi$ , e  $0 \le \Psi \le 1$ . Quando  $\Psi = 1$ , a impedância se reduz àquela de um capacitor ideal, e quando  $\Psi = 0$ , a impedância representa o comportamento de um resistor ideal [40].

A argumentação física mais plausível para os casos estudados neste trabalho é a elevada porosidade dos eletrodos, que foi induzida pelo acabamento rugoso das superfícies, necessário para permitir a boa adesão dos eletrodos de ouro evaporados, como comentando na Seção 4.1. Neste caso, a superfície não pode ser considerada perfeitamente bidimensional, mas com dimensão fractal D, que admite valores entre 2 (superfície perfeitamente plana e lisa) e 3 (cubo poroso) [40]. A dimensão D pode ser então relacionada ao expoente  $\Psi$  de forma que

$$\Psi = \frac{1}{D-1} \tag{6}$$

Para uma superfície de dimensão 2, obtém-se  $\Psi = 1$ , permitindo em muitos casos que a impedância seja analisada segundo o fenômeno de relaxação de Debye, que considera a modelagem da amostra simplesmente como um resistor e um capacitor ideais em paralelo (célula de Randles) [54]. Deste modo, a modelagem admite um tempo de relaxação simples  $\tau_0$  = *RC*. Para uma superfície de dimensão mais próxima de 3, o parâmetro  $\Psi$  se aproxima de 0,5 e torna-se necessário recorrer a um arranjo em paralelo de um resistor e um CPE, que é simplesmente uma célula de Randles modificada [40, 54].

Observa-se também que, com a redução da frequência em altas temperaturas, há um desvio da condutividade dc para valores menores. Este efeito provavelmente se deve à maior mobilidade iônica em temperaturas elevadas que, aliada à baixa frequência do campo elétrico

aplicado, permite a ocorrência de difusão iônica finita (limitada pelos eletrodos bloqueantes de ouro) através do volume da amostra. Nos planos de impedância, este comportamento é visto muito claramente como uma linha reta, com inclinação positiva.

A modelagem deste comportamento, segundo elementos de impedância, nem sempre é trivial, e incorpora o elemento difusivo de Warburg [42, 55], cuja impedância é dada por

2

$$Z_W = \frac{A_W}{\sqrt{\omega}} + \frac{A_W}{j\sqrt{\omega}},\tag{7}$$

onde  $A_W$ é o coeficiente de Warburg.

Na Figura 36 estão apresentadas as curvas  $\sigma$ ' *vs. f* obtidas para a amostra M = Si para temperaturas diferentes. As frequências marcadas indicam  $f_r$  e marcam "o limite" entre condução ac e dc [25], como comentado na Seção 2.3.



**Figura 36:** Curvas  $\sigma$ ' vs. f para amostra com composição 22Na<sub>2</sub>O 8CaO 70SiO<sub>2</sub>.

A partir de planos Z' vs. Z' e curvas  $\sigma$ ' vs. f é possível obter os valores de  $\sigma_{dc}$  para as amostras estudadas, conforme descrito na Seção 3.1. Gráficos de Ln  $\sigma_{dc}$  vs. T<sup>-1</sup> possibilitam estimar a condutividade em temperaturas diferentes daquelas em que foram realizadas as medidas elétricas. Na Figura 37 estão apresentados os resultados de Ln  $\sigma_{dc}$  vs. T<sup>-1</sup> para as amostras com M = Si original, com troca iônica (Si ti) e com troca iônica e tratamento térmico (Si ti tt).



**Figura 37:** Logaritmo da condutividade de em função do inverso da temperatura (Ln  $\sigma_{dc}$  vs.  $T^{1}$ ) para a amostra M = Si.

Conforme discutido no início desta Seção, os valores de condutividade, em torno de 180 °C, das amostras submetidas a trocas iônicas não apresentam diferenças significativas quando comparados aos obtidos para as amostras originais. Este resultado também foi observado em todas as outras temperaturas em que foram realizadas medidas elétricas. Fato este que pode ser comprovado por serem coincidentes as retas em Ln  $\sigma_{dc}$  vs.  $T^{-1}$  que representam as amostras Si e Si ti, no gráfico da Figura 37. Resultados análogos foram obtidos para as amostras das outras composições estudadas no presente trabalho (M = Ti, Ge, Zr, Sn e Ce).

As condutividades elétricas das amostras também foram analisadas através dos valores obtidos de energia de ativação para a condutividade,  $E_{\sigma}$ , tendo em vista que estas duas grandezas estão relacionadas através da equação de Arrhenius (equação 1). Gráficos de Ln  $\sigma_{dc}$  *vs.*  $T^{-1}$  possibilitaram calcular  $E_{\sigma}$ , como descrito na Seção 3.1.

O cálculo de  $E_{\sigma}$  para cada composição é vantajoso para a análise da condutividade, pois abrange todo o intervalo de temperaturas em que foram realizadas as medidas elétricas, sem a necessidade de explicitar uma temperatura específica ou o parâmetro geométrico das amostras. Os valores calculados para  $E_{\sigma}$  concordam com os encontrados na literatura para vidros silicatos [56].

Como podemos observar através da Tabela 2, independente do metódo utilizado, os valores calculados para  $E_{\sigma}$  são bastante semelhantes. Apesar disso, foi possível perceber que a

utilização de um método era preferível a outro em algumas situações, de acordo com o formato das curvas obtidas tanto nos planos Z' vs. Z', quanto nas curvas  $\sigma$ ' vs. f.

Principalmente em baixas temperaturas, devido à baixa relação sinal-ruído, não é possível estimar um valor para R através dos planos de impedância sem que o erro seja grande, como foi possível observar na Figura 34 em 90 °C. Em contrapartida, no gráfico  $\sigma$ ' vs. f para uma mesma amostra (Figura 36), é possível estimar de maneira mais precisa o valor de  $\sigma_{dc}$ .

**Tabela 2:** Valores calculados da energia de ativação para a condutividade elétrica,  $E_{\sigma}$ . (1) Resultados obtidos a partir do cálculo da resistência elétrica obtida dos planos de impedância (Z' vs. Z'). (2) Resultados obtidos a partir de extrapolação  $(f \rightarrow 0)$  das curvas  $\sigma' vs. f$ . Os erros estão indicados à direita dos valores obtidos para  $E_{\sigma}$ .

-	(1) Z'	' vs. Z'	(2) σ' vs. f		
М	$E_{\sigma}(eV)$	$\Delta E_{\sigma} (eV)$	$E_{\sigma}(\mathrm{eV})$	$\Delta E_{\sigma} (\mathrm{eV})$	
Si	0,774	0,005	0,782	0,003	
Si ti	0,761	0,002	0,770	0,002	
Si ti tt	0,819	0,004	0,816	0,003	
Ti	0,763	0,006	0,766	0,004	
Ti ti	0,759	0,004	0,756	0,003	
Ti ti tt	0,822	0,003	0,811	0,005	
Ge	0,789	0,003	0,785	0,002	
Ge ti	0,787	0,005	0,780	0,004	
Ge ti tt	0,826	0,005	0,825	0,005	
Zr	0,75	0,01	0,746	0,006	
Zr ti	0,724	0,006	0,732	0,005	
Zr ti tt	0,804	0,005	0,799	0,003	
Sn	0,761	0,004	0,757	0,002	
Sn ti	0,751	0,005	0,755	0,004	
Sn ti tt	0,819	0,004	0,819	0,003	
Ce	0,807	0,007	0,806	0,008	
Ce ti	0,786	0,004	0,789	0,002	
Ce ti tt	0,797	0,003	0,797	0,002	

Na Figura 38 são apresentados gráficos de barras dos valores de  $E_{\sigma}$ . Observa-se o aumento mais significativo de  $E_{\sigma}$  para as amostras da maioria das composições M ti tt, quando comparadas com as amostras originais M e com as amostras M ti. O aumento em  $E_{\sigma}$  está relacionado com o aumento da resistência elétrica da amostra, ou seja com a diminuição da condutividade do vidro.



**Figura 38:** Energia de ativação para a condutividade elétrica,  $E_{\sigma}$ . Resultados obtidos a partir de (a) cálculo da resistência elétrica obtida dos planos de impedância ( $Z^{\circ}$  vs.  $Z^{\circ}$ ) e (b) extrapolação ( $f \rightarrow 0$ ) das curvas  $\sigma^{\circ}$  vs. f. Nos gráficos, para cada composição mencionada, as colunas 1, 2 e 3 correspondem respectivamente às amostras M, M ti e M ti tt.

Além da formação de nanopartículas de prata metálica na matriz vítrea com o tratamento térmico, a distribuição da prata no volume também pode explicar a variação de  $E_{\sigma}$  para as amostras M ti e M ti tt. Como constatado através de EDS (Seção 5.3), a troca iônica produzida na amostra, não promove a distribuição uniforme da prata no interior do volume das mesmas. Entretanto, o tratamento térmico ao qual são submetidas posteriormente promove a difusão da prata no seu interior até que sua concentração seja uniforme, para a maioria das amostras estudadas, exceto para a amostra Ce ti tt.

A amostra M = Ce teve diminuição em  $E_{\sigma}$  quando submetida à troca iônica, e após tratamento térmico este valor aumentou novamente, assim como para as amostras de M = Si, Ti, Ge, Zr e Sn. Entretanto, podemos observar através da Figura 38, que apesar de ocorrer aumento em  $E_{\sigma}$  para o vidro com cério após o tratamento térmico, este não foi tão pronunciado como para as amostras com outras composições. O valor de  $E_{\sigma}$  para a amostra Ce ti tt, é ainda menor quando comparado ao valor obtido para a amostra original. Este resultado sugere que a condutividade deste vidro aumenta com a troca iônica assim como para as outras amostras, mas permanece maior que a da amostra original após o tratamento térmico, diferentemente das amostras com outras composições.

#### 5.2. Espectroscopia de Reflexão Difusa no Infravermelho

Espectros infravermelho de vidros de silicatos apresentam, em geral, três bandas estruturais de absorção mais intensas em torno de 465, 800 e 1100 cm<sup>-1</sup> [57]. Estas bandas são atribuídas a modos vibracionais de torção (*rocking*), flexão (*bending*) e estiramento assimétrico (*asymmetric stretching*) das ligações Si – O – Si, respectivamente [58].

Na Figura 39 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras originais  $22Na_2O\cdot8CaO\cdot65SiO_2\cdot5MO_2$  (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce). Além das três bandas de absorção citadas anteriormente, referentes aos modos de vibração das ligações entre os átomos na matriz vítrea, é possível observar a presença de bandas adicionais ou "ombros" nos espectros em torno de 950 cm<sup>-1</sup> para as seis composições.



**Figura 39:** Espectro de reflexão difusa no infravermelho das amostras originais com M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce. Os espectros foram deslocados verticalmente (na ordenada) por clareza.

Os espectros das amostras que passaram por troca iônica estão apresentados na Figura 40. Nestes espectros as bandas adicionais ou "ombros" em torno de 950 cm<sup>-1</sup> têm sua intensidade relativa diminuída de forma acentuada em relação aos que se observam para as amostras originais. Um pico de absorção em ~950 cm<sup>-1</sup> pode estar associado aos modos de estiramento de ligações Si – O envolvendo oxigênios não-ponteantes [59]. Consequentemente, a redução de sua intensidade ou desaparecimento permite concluir que ocorre uma diminuição do Na<sup>+</sup> na superfície das amostras, considerando que o Na<sup>+</sup> é um dos principais responsáveis pela presença de oxigênios não-ponteantes na matriz vítrea.



**Figura 40:** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce submetidas a troca iônica. Os espectros foram deslocados verticalmente.

Para as amostras submetidas à troca iônica, as bandas de absorção no infravermelho referentes aos modos vibracionais de torção e flexão não sofreram deslocamentos tão significativos quanto à banda referente ao modo vibracional de estiramento, quando comparadas às bandas do espectro obtido para as amostras originais. Como também observado por outros autores [10], uma maior diferença observada no espectro infravermelho de vidros com troca iônica é o deslocamento das bandas para frequências menores, sendo que os deslocamentos mais expressivos ocorrem para a banda localizada em ~1100 cm<sup>-1</sup>.

Este deslocamento poderá ser observado com maior nitidez nos espectros da Figura 42, onde são comparados os resultados obtidos para as amostras originais (M), submetidas à troca iônica (M ti) e submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt). Este resultado foi semelhante para as amostras de todas as composições estudadas neste trabalho (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce).

Com a troca iônica, as amostras têm sua composição superficial alterada [4], afetando as energias de vibrações responsáveis pela formação do espectro infravermelho. Os deslocamentos, aumento ou diminuição de intensidade das bandas observados nos espectros, possivelmente estão relacionados com a mudança na composição superficial das amostras, o que foi comprovado através das medidas de EDS (Seção 5.3).

Os "ombros" em ~950 cm<sup>-1</sup>, presentes nos espectros de absorção para as amostras originais, voltam a aparecer nos espectros das amostras que passaram por troca iônica e

posterior tratamento térmico, como mostrado na Figura 41, tendo maior destaque para as amostras com M = Si, Ti, Ge e Ce.



**Figura 41:** Espectros de reflexão difusa no infravermelho das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce submetidas a troca iônica e tratamento térmico. Os espectros foram deslocados verticalmente.

Para os vidros de mesma composição (isto é, mesmo cátion tetravalente, M<sup>4+</sup>) observamos que, após passarem pelo tratamento térmico, as amostras apresentam bandas de absorção semelhantes àquelas apresentadas pelas amostras originais. Esta situação está apresentada na Figura 42, onde estão superpostos os espectros para amostras de mesma composição dos vidros originais e suas respectivas alterações (troca iônica e tratamento térmico).



Figura 42: Espectros de DRIFT das amostras originais (M), com troca iônica (M ti) e com troca iônica e tratamento térmico (M ti tt).

Durante o tratamento térmico, enquanto a prata migra para o interior do vidro, o sódio tem facilidade para também se locomover, migrando para a superfície da amostra (como comprovado pela análise de EDS), o que leva sua estrutura a se tornar muito semelhante àquela do vidro original.

Quando um vidro é tratado termicamente à temperatura próxima de  $T_g$  por longo tempo, dependendo da taxa em que for resfriado, ele apresentará um diagrama *V vs. T* diferente de seu original, deslocando o intervalo de transição vítrea. A partir deste novo diagrama é possível encontrar uma "nova  $T_g$ ", conhecida por temperatura fictícia, pois representa a temperatura de transição vítrea que o vidro teria se tivesse sido produzido originalmente a partir desta taxa de resfriamento.

Muitas propriedades de vidros silicatos dependem da temperatura fictícia da amostra [15], que pode ser definida como a temperatura em que a estrutura do líquido super-resfriado é instantaneamente congelada em vidro [14]. Geissberger e Galeener observaram mudanças nas frequências dos modos fundamentais de vibração no espectro Raman de vidros de sílica com mudança na temperatura fictícia [60].

Neste trabalho realizamos tratamentos térmicos em 500 °C, temperatura um pouco abaixo da  $T_g$  calculada para estes vidros [52]. A partir disto podemos sugerir que o tratamento térmico realizado posteriormente à troca iônica modifica a temperatura fictícia dos vidros estudados, deslocando para maiores números de onda as bandas de absorção no espectro infravermelho referentes aos modos vibracionais principalmente relacionados ao estiramento assimétrico das pontes Si – O – Si (*asymmetric stretching*).

### 5.3. Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X

As medidas de EDS foram realizadas em amostras de vidros das 6 composições estudadas neste trabalho (M, M ti e M ti tt), totalizando 18 amostras. Além disso, também foram realizadas medidas em partes de mais 18 amostras que já tinham sofrido tratamentos térmicos adicionais devido às medidas elétricas em altas temperaturas. Estas amostras permaneceram no forno em temperaturas crescentes até ~415 °C durante aproximadamente 4 horas.

Foram realizadas diversas medidas na superfície das amostras para obter uma média da porcentagem em massa dos óxidos presentes na composição de cada vidro estudado neste trabalho. Isto foi possível através da ferramenta *quantify* (quantificação) do *software Link Isis*. Também foram obtidos os perfís de concentração dos óxidos que estão presentes na composição da interface volume-superfície das amostras dos vidros estudados. Para obter tais perfís, empregamos a ferramenta *linescan* (varredura em linha) do mesmo *software*.

Foram obtidos os perfis de concentração nos volumes das amostras com o intuito de comprovar a migração da prata para o interior do vidro através da troca iônica e também a alteração destes perfis com o tratamento térmico subsequente. Outra forma de comprovar a migração de prata para o interior do vidro durante o tratamento térmico é observando se ocorre a diminuição da concentração de prata na superfície das amostras através do *quantify*.

Na Figura 43 são apresentados os perfis de concentração de Si, Na, Ca e Ti para a amostra M = Ti original, com 1,05 mm de espessura. Observa-se que a concentração de óxidos de todos os elementos presentes na matriz vítrea é constante em todo o volume da amostra. Perfis semelhantes foram observados para as amostras de todas as composições originais (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce).

As medidas de EDS utilizam a contagem de raios-X característicos que atinge o detector para obter os perfis de concentração das amostras. Os elementos que estiverem em maior quantidade, consequentemente apresentarão maior contagem. Para melhor visualização dos perfis com baixa contagem, construímos gráficos a partir dos resultados de *linescan* com escalas diferentes nas ordenadas.



Figura 43: Perfil de concentração de Na, Si, Ca e Ti no volume da amostra M = Ti original.

Quando a amostra é submetida à troca iônica ocorre diminuição relativa de alguns elementos da matriz vítrea, principalmente o sódio, que dá lugar à prata através da troca iônica. Este resultado foi observado para todas as amostras, como mostrado nos perfis na Figura 44. A partir do levantamento de perfis de concentração dos elementos é possível estimar a profundidade de penetração da prata com a troca iônica, que varia entre ~41  $\mu$ m para a amostra Ce ti e ~50  $\mu$ m para a amostra Si ti.

Além da diminuição na concentração de Na, também é observada diminuição na contagem de Si na região de troca iônica. Este fato pode ser explicado uma vez que íons Na<sup>+</sup> quando substituídos por íons Ag<sup>+</sup> aumentam a densidade do vidro na região da camada de troca. A profundidade de produção de raios-X,  $R_x$ , é inversamente proporcional à densidade do material, segundo a equação de Kanaya-Okayama [47]:

$$R_x = \frac{K}{\rho} \left( E_0^n - E_c^n \right) \tag{8}$$

onde  $R_x$  é dada em µm, K é uma constante que depende dos parâmetros do material,  $\rho$  é a densidade da amostra em g/cm<sup>3</sup>,  $E_0$  é a energia do feixe de elétrons incidente,  $E_c$  é a energia acima da qual os raios-X podem ser produzidos e *n* é uma constante entre 1.2 e 1.7.

A partir da equação 8, podemos inferir que quanto maior a densidade, menor a profundidade de produção de raios-X. Consequentemente, resultando que uma menor intensidade de sinal, oriundo dos átomos de Si, chegue ao detector.



**Figura 44:** Perfil de concentração de Na, Si, Ag, Ca e M (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) no volume das amostras submetidas à troca iônica.

Após a realização das medidas elétricas, as amostras submetidas à troca iônica sofrem alteração em sua coloração, o que nos leva a acreditar que o tratamento térmico proporcionado durante estas medidas afeta de certo modo algumas propriedades dos vidros.

Este fato pôde ser comprovado através das medidas de EDS que foram realizadas também em amostras que já haviam sido submetidas a medidas elétricas em temperaturas de até ~415 °C.

O resultado apresentado na Figura 45 mostra a modificação no perfil de concentração da amostra que passou por troca iônica, mas que também passou por um tratamento térmico adicional durante a realização das medidas de impedância. Quando comparado este espectro aos apresentados na Figura 44, é possível observar que o tratamento térmico realizado durante a medida elétrica também promove migração da prata para o interior da matriz vítrea. Resultados semelhantes foram observados para as amostras de todas as composições.



Figura 45: Perfil de concentração dos óxidos no volume das amostras de M = Ti com troca iônica e tratamento térmico devido à medida elétrica.

A profundidade de penetração da prata nas amostras M ti submetidas a tratamento térmico adicional devido as medidas elétricas varia entre ~76  $\mu$ m para a amostra Ce ti, e ~95  $\mu$ m para a amostra Zr ti. Para a amostra Si ti é possível observar contagem de prata em todo o volume da amostra, através do perfil obtido pelo *linescan*.

O tratamento térmico a 500 °C durante 24 horas promoveu migração da prata no interior do vidro, pois o equipamento detecta sinal de prata em toda profundidade da amostra, como podemos observar na Figura 46 para a amostra Zr ti tt de 1,02 mm de espessura.



Figura 46: Perfil de concentração dos óxidos no volume da amostra Zr ti tt.

Esta migração ocorreu de forma mais ou menos acentuada para as amostras dos vidros de todas as composições, dependendo do cátion tetravalente presente na matriz vítrea. Por exemplo, para as amostras Si ti tt e Ge ti tt a prata está distribuída uniformemente por todo o volume da amostra, já para a amostra Ce ti tt, de 1,00 mm de espessura, a prata se manteve concentrada nas camadas superficiais, como mostrado na Figura 47.



Figura 47: Perfil de concentração dos óxidos no volume da amostra de Ce ti tt.

Uma possibilidade para a não distribuição uniforme da prata no volume da amostra Ce ti tt, seria o Ce presente na estrutura do vidro favorecer a formação de nanopartículas de prata junto às faces da amostra, de acordo com a reação:

$$Ce^{3+} + Ag^+ \rightarrow Ce^{4+} + Ag^0$$

dificultando a migração da prata para o interior do vidro. A camada de prata está concentrada em 240 µm da superfície em direção ao volume da amostra.

Para realizar as medidas dos perfis de concentração nos gráficos das Figuras 43, 46 e 47, foram necessárias análises em linha de comprimento maior que 1 mm, de forma a abranger toda a espessura da amostra. Esta é uma distância longa para análises em microscópios eletrônicos, sendo que o não alinhamento da amostra em relação ao detector de raios-X pode "distorcer" o resultado, ou seja, o equipamento mostra uma variação da contagem dos elementos, mas sabemos que esta contagem ao longo daquela distância deveria ser constante, como observado de forma mais expressiva para o elemento Si na Figura 47.

Como comentado no início desta seção, outra forma de verificar a migração de prata para o interior do vidro durante a troca iônica ou o tratamento térmico é observando se ocorre alteração da concentração de prata na superfície das amostras através do *quantify*. A Tabela 3 apresenta as concentrações dos óxidos, em porcentagem em massa (wt%), na superfície das amostras M, M ti e M ti tt.

Com a troca iônica a concentração de sódio diminui significativamente, indo quase a zero, e a concentração de prata atinge em média 48 wt%, para todas as amostras M ti. Após o tratamento térmico, com a migração da prata para o volume da amostra, a concentração de prata na superfície diminui, e a de sódio aumenta para todas as amostras M ti tt, atingindo valores um pouco abaixo dos obtidos para as amostras originais M.

Os valores encontrados através do *quantify* podem ser utilizados para fins comparativos, mas as análises quantitativas devem ser analisadas com cautela. Jbara et al. [61] observaram a diminuição da intensidade de raio-X da linha  $K_a$  do sódio após expor uma mesma área de vidro diversas vezes ao feixe de elétrons do microscópio eletrônico. Os autores atribuem esta diminuição à migração do Na<sup>+</sup> para profundidades maiores no volume, onde se acumulam os elétrons incidentes.

•	Concentração de óxidos (wt%)								
М	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	CaO	MO <sub>2</sub>	Ag <sub>2</sub> O				
Si	77,0	15,0	8,2	-	-				
Si ti	45,3	0,5	4,1	-	50,1				
Si ti tt	69,6	12,8	7,2	-	10,5				
Ti	69,1	14,8	8,7	7,4	-				
Ti ti	41,7	0,5	4,0	4,2	49,7				
Ti ti tt	63,6	13,2	7,0	6,8	9,4				
Ge	70,4	13,8	8,5	7,3	-				
Ge ti	43,0	0,5	4,4	4,9	47,1				
Ge ti tt	64,1	13,4	6,7	8,0	7,7				
Zr	62,1	14,1	7,2	16,6	-				
Zr ti	38,9	0,5	3,7	11,7	45,3				
Zr ti tt	56,3	11,8	6,1	12,5	13,3				
Sn	64,6	15,2	7,5	12,7	-				
Sn ti	39,1	0,1	4,4	8,7	47,7				
Sn ti tt	57,1	12,4	5,9	11,2	13,4				
Ce	64,2	13,6	7,4	14,8	-				
Ce ti	37,5	1,0	3,6	8,9	49,0				
Ce ti tt	60,5	12,3	7,0	15,5	4,7				

**Tabela 3:** Concentração dos óxidos na superfície das amostras dos vidros estudados no presente trabalho.

### 5.4. Espectroscopia de Absorção Óptica UV-Visível

Se um vidro absorve ou espalha a luz na região visível do espectro, a luz não será transmitida igualmente em todas as frequências, dando origem a coloração do vidro [22]. A amostra M = Ce apresenta intensa coloração âmbar, e como pode ser observado na Figura 48, absorve a luz na região visível (390 a 750 nm) do espectro eletromagnético, diferente das amostras dos vidros de composições M = Si, Ti, Ge, Zr e Sn.



Figura 48: Espectros de absorção óptica das amostras originais (M = Si, Ti Ge, Zr, Sn e Ce)

A mudança de coloração nas amostras, devido à troca iônica e ao tratamento térmico, motivou a realização de medidas de espectroscopia de absorção óptica na região UV-visível. Após a troca iônica, a região de absorção no ultravioleta foi alterada em relação às amostras de vidros originais, devido à presença de íons  $Ag^+$  na matriz vítrea. Esta alteração foi observada para as amostras de todas as composições (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce) submetidas a troca iônica, como pode ser observado na Figura 49.



Figura 49: Espectros de absorção óptica das amostras M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce após a troca iônica em 350 °C durante 1 hora.

Sabe-se que durante tratamentos térmicos apropriados, os íons de prata introduzidos na matriz vítrea através da troca iônica são reduzidos a átomos de prata [62]. Estes átomos migram no interior do vidro e formam agregados metálicos com dimensões coloidais, responsáveis por uma coloração entre amarelo e marrom. A presença destas partículas coloidais em vidros é responsável por uma banda de absorção óptica com máximo em torno de 420 nm [63], relacionada à ressonância de plasmons superficiais, SPR (*surface plasmon resonance*) [64].

Plasmons superficiais são oscilações de elétrons livres que se propagam ao longo da superficie de um metal quando em contato com a interface de um material dielétrico. Plasmons superficiais podem ter uma gama de energias que dependem da permissividade dielétrica,  $\varepsilon^*$ , do metal e do meio. A excitação destes plasmons pela radiação eletromagnética é chamada ressonância de plasmons superficiais.

As amostras submetidas ao tratamento térmico após a troca iônica apresentaram uma banda de absorção próxima a 420 nm, como pode ser observado na Figura 50. Além de comprovar a formação de nanopartículas de prata metálica nos vidros, este resultado confirma as suposições sobre a diminuição da condutividade elétrica nas amostras submetidas a tratamentos térmicos, como já discutidos anteriormente na Seção 5.1.



**Figura 50:** Espectro de absorção óptica em amostras de vidro submetidas à troca iônica  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  e posterior tratamento térmico a temperatura de 500 °C durante 24 horas.

Segundo Halperin [65], o diâmetro médio das nanopartículas coloidais de prata, *d*, pode ser calculado por meio da equação:

$$d = \frac{2v_F}{\Delta\omega} \tag{9}$$

onde  $v_{\rm F} = 1,39 \cdot 10^8$  cm/s é a velocidade de Fermi para a prata no volume [66], e  $\Delta \omega$  é a largura na meia altura (FWHM) da banda de absorção devido aos plasmons de superfície. O valor de  $\Delta \omega$  pode ser determinado utilizando [67]:

$$\Delta \omega = 2\pi c \left( \frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \tag{10}$$

onde *c* é a velocidade da luz no vácuo e  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são os comprimentos de onda em FWHM, como indicados na Figura 51.

Os resultados experimentais não apresentam uma banda de absorção simétrica, devido à superposição com a banda de absorção no ultravioleta, sendo necessário realizar algumas adaptações. Analisando as curvas pelo lado da banda de absorção para grandes comprimentos de onda, é possível determinar:

$$\Delta \omega = 2 \left[ 2\pi c \left( \frac{1}{\lambda_{\text{máx}}} - \frac{1}{\lambda_2} \right) \right]$$
(11)

onde  $\lambda_{máx}$  é o comprimento de onda referente ao pico da banda de absorção, como indicado na Figura 51.
Outra adequação que deve ser realizada é a subtração entre as curvas das amostras originais e das amostras submetidas à troca iônica e tratamento térmico, considerando assim a amostra original como linha de base (altura nula). As grandezas referentes ao cálculo do diâmetro das nanopartículas podem ser observadas de forma ilustrativa na Figura 51.



Comprimento de onda,  $\lambda$  (nm)

Figura 51: Espectro de absorção de uma amostra aleatória, ilustrando as grandezas envolvidas e as adaptações a serem realizadas no cálculo do diâmetro das nanopartículas metálicas.

As amostras com M = Si, Ti, Ge e Zr submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico apresentaram nítida banda de absorção em torno de 420 nm. Apesar disto, somente para os vidros com M = Si, Ti e Zr foi possível calcular o diâmetro das nanopartículas de prata metálica presentes nas amostras, pois os seus espectros possibilitaram determinar  $\lambda_{máx}$  e  $\lambda_2$ . Para estas amostras, os diâmetros calculados das nanopartículas são, respectivamente, 4,2, 3,6 e 3,0 nm.

Os espectros das amostras com M = Ge, Sn e Ce apresentam uma banda de absorção muito intensa como já apresentado na Figura 50, impossibilitando determinar sua altura máxima e, portanto, os valores correspondentes de  $\lambda_1$  e  $\lambda_2$  são inacessíveis neste caso.

Na Figura 52 estão superpostos os espectros para as amostras originais de cada composição e suas respectivas alterações (M ti e M ti tt).



**Figura 52:** Superposição dos espectros de absorção óptica de amostras de vidros com M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn e Ce originais (M), submetidas à troca iônica (M ti), e submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt).

### 6. CONCLUSÕES

Podemos concluir, através de medidas de espectroscopia de impedância, que os cátions M<sup>4+</sup> afetam a condutividade e, consequentemente, a energia de ativação, tanto para as amostras originais quanto para as submetidas a trocas iônicas e tratamentos térmicos.

Medidas de espectroscopia de impedância também revelaram pequeno aumento na condutividade para as amostras submetidas à troca iônica, e diminuição acentuada para a maioria das amostras que passaram por tratamento térmico subsequente, o que pode apresentar benefícios do ponto de vista tecnológico.

A energia de ativação para a condutividade elétrica varia entre 0.75 e 0.81 eV para os vidros originais, entre 0.72 e 0.79 eV para os vidros com troca iônica, e entre 0.80 e 0.83 eV para os vidros submetidos a tratamento térmico posterior a troca iônica. A energia de ativação para a condutividade,  $E_{\sigma}$ , pode ser obtida por dois métodos diferentes. As diferenças encontradas entre eles são da ordem de 1%.

Medidas de DRIFT e EDS mostraram a ocorrência de modificações estruturais e das concentrações dos elementos presentes na matriz vítrea devido à troca iônica e ao tratamento térmico. Medidas de EDS comprovaram a migração da prata para o volume do vidro nas amostras com troca iônica, submetidas a medidas elétricas e nas amostras submetidas ao tratamento térmico (500 °C durante 24 h).

Através de medidas de absorção óptica na região UV-Visível, comprovamos a formação de nanopartículas de prata metálica nas amostras submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico. Aglomerados de prata metálica são formados com consequente polimerização da estrutura do vidro, o que possivelmente causa a diminuição da condutividade nestas amostras.

#### 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

 Estudar a condutividade elétrica de vidros de silicatos com diferentes concentrações dos óxidos MO<sub>2</sub>. Possivelmente os resultados mais interessantes sejam obtidos para os vidros com M = Ce.

2. Realizar trocas iônicas  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$  em 350 °C durante tempos diferentes para verificar a influência da profundidade de penetração da Ag sobre a condutividade elétrica do vidro.

3. Variar o tempo de tratamento térmico (500 °C) das amostras com troca iônica  $Ag^+ \leftrightarrow Na^+$ , visando acompanhar a evolução da banda de absorção óptica em ~420 nm, característica da formação de nanopartículas de prata metálica.

4. As diferentes temperaturas nas quais foram realizadas as medidas elétricas em amostras com troca iônica promovem a migração de prata para o interior do vidro, como comprovado por medidas de EDS. Seria interessante realizar medidas de DRIFT, EDS e absorção óptica UV-Vis em amostras com troca iônica que tivessem sido submetidas a tratamentos térmicos que simulassem as diferentes temperaturas e tempos das medidas elétricas realizadas neste trabalho. Este procedimento teria finalidade de estudar as alterações composicionais e estruturais das amostras que ocorrem durante as medidas elétricas.

# REFERÊNCIAS

- A. DUTTA, T. P. SINHA, P. JENA, S. ADAK, Ac conductivity and dielectric relaxation in ionically conducting soda-lime-silicate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 354, p. 3952-3957, 2008.
- S. F. KHOR, Z. A. TALIB, W. M. DAUD, H. A. A. SIDEK, B. H. NG, Effects of MgO on dielectric properties and electrical conductivity of ternary zinc magnesium phosphate glasses. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 355, p. 2533-2539, 2009.
- J. L. SOUQUET, M. L. F. NASCIMENTO, A. C. M. RODRIGUES, Charge carrier concentration and mobility in alkali silicates. The Journal of Chemical Physics, v. 132, p. 1-7, 2010.
- 4. J. E. SHELBY, **Introduction to Glass Science and Technology**. The Royal Society of Chemistry, Cambridge UK, 1997.
- M. A. VILLEGAS, J. M. FERNÁNDEZ NAVARRO, S. E. PAJÉ, J. LLOPIS. Optical spectroscopy of a soda lime glass exchanges with silver. Physics and Chemistry of Glasses, v. 37 (6), p. 248-253, 1996.
- B. KARTHIKEYAN, J. THOMAS, R. PHILIP, Optical nonlinearity in glassembedded silver nanoclusters under ultrafast laser excitation. Chemical Physics Letters, v. 414, p. 346-350, 2005.
- 7. W. A. WEYL, Coloured Glasses. Society of Glass Technology, Sheffield, 1951.
- A. BERGER, Concentration and size depth profile of colloidal silver particles in glass surfaces produced by sodium-silver ion-exchange. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 151, p. 88-94, 1992.
- P. W. WANG, Formation of silver colloids in silver ion-exchanged soda-lime glasses during annealing. Applied Surface Science, v. 120, p. 291-298, 1997.
- N. A. SHARAF, R. A. CONDRATE SR., A. A. AHMED, FTIR spectral/structural investigation of the ion exchange/thermal treatment of silver ions into a silicate glasses. Materials Letters, v. 11 (3,4), p. 115-118, 1991.
- 11. E. C. ZIEMATH, Resultados não publicados, 2006.
- L. H. AHRENS, *The* use of ionizations potentials. 1. Ionic radii of the elements, Geochimica et Cosmochimica Acta, v. 2, p. 155-169, 1952.

- R. D. SHANNON, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. Acta Crystallographica, v. 32, p. 751-767, 1976.
- A. K. VARSHNEYA, Fundamentals of Inorganic Glasses. Academic Press. San Diego, USA, 1994.
- H. SCHOLZE, Glass: Nature, Structure, and Properties. Springer-Verlag, New York, USA, 1991.
- 16. H. BÄSSLER, G. SCHÖNHERR, M. ABKOWITZ, D. M. PAI, Hopping transport in prototypical organic glasses. **Physical Review B**, v. 26 (6), p. 3105-3113, 1982.
- P. M. LUNDQUIST, R. WORTMANN, C. GELETNEKY, R. J. TWIEG, M. JURICH, V. Y. LEE, C. R. MOYLAN, D. M. BURLAND, Organic Glasses: A new class of photorefractive materials. Science, v. 274, p. 1182-1185, 1996.
- S. F. SWALLEN, K. L. KEARNS, M. K. MAPES, Y. S. KIM, R. J. MCMAHON, M. D. EDIGER, T. WU, L. YU, S. SATIJA, Organic glasses with exceptional thermodynamic and kinetic stability. Science, v. 315, p. 353-356, 2007.
- L. L. HENCH, J. K. WEST, The sol-gel process. Chemical Reviews, v. 90 (1), p. 33-72, 1990.
- W. D. CALLISTER JR., Materials Science and Engineering: An Introduction. 7.
  ed., John Wiley & Sons, New York, 2007.
- P. K. GUPTA, Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 195, p. 158-164, 1996.
- 22. J. ZARZYCKI, Glasses and the vitreous state. English edition, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1991.
- C. KITTEL, Introduction to Solid State Physics. 8. ed., John Wiley & Sons, New York, 2005.
- J. C. DYRE, T. B. SCHRODER, Universality of ac conduction in disordered solids.
  Reviews of Modern Physics, v. 72 (3), p. 873-891, 2000.
- J. C. DYRE, P. MAASS, B. ROLING, D. L. SIDEBOTTOM, Fundamental questions relating to ion conduction in disordered solids. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, p. 1-15, 2009.
- J. R. MACDONALD, Possible universalities in the ac frequency response of dispersed, disordered materials. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 210, p. 70-86, 1997.

- A. R. KULKARNI, P. LUNKENHEIMER, A. LOIDL, Scaling behavior in the frequency dependent conductivity of mixed alkali glasses. Solid State Ionics, v. 112, p. 69-74, 1998.
- A. R. LONG, N. BALKAN, A.C. loss in amorphous germanium. Journal of Non-Crystalline Solids, v. 35–36, p. 415–420, 1980.
- J. VAN HEUMEN, W. WIECZOREK, M. SIEKIERSKI, J. R. STEVENS, Conductivity and morphological studies of TPU-NH<sub>4</sub>CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> polymeric electrolytes. The Journal of Physical Chemistry, v. 99 (41), p. 15142–15152, 1995.
- J. BISCOE, B. E. WARREN, X-ray diffraction study of soda-boric oxide glass.
  Journal of the American Ceramic Society, v. 21, p. 287-293, 1938.
- B. E. WARREN, X-Ray diffraction study of the structure of glass. Chemical Reviews,
  v. 26 (2), p. 237-255, 1940.
- M. D. INGRAM, Electrical Properties of Glasses. In: R. W. Cahn, P. Haasen, e. J. Kramer (eds.), Materials Science and Tecnology A Comprehensive Treatment, v. 9 (J. Zarzycki, vol. ed., Glasses and Amorphous Materials), VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, p. 715 750, 1991.
- H. BÖTTGER, V. V. BRYKSIN, Hopping Conduction in Solids. Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
- A. R. LONG, Hopping conductivity in the intermediate frequency regime. Hopping Transport in Solids, ed. M. POLLAK E B. SHKLOVSKII, p. 207-231, Elsevier, Amsterdam, 1991.
- A. B. LIDIARD, Ionic conductivity. Handbuch der Physik, ed. by S. Flügge, v. 20, p. 246-349, Springer-Verlag, Berlin, 1957.
- M. B. ISICHENKO, Percolation, statistical topography, and transport in random media. Reviews of Modern Physics, v. 64, p. 961-1043, 1992.
- K. J. LAIDLER, The Development of the Arrhenius Equation. Journal of Chemical Education, v. 61 (6), p. 494-498, 1984.
- M. E. NORDBERG, E. L. MOCHEL, H. M. GARFINKEL, J. S. OLCOTT, Strengthening by Ion Exchange. Journal of The American Ceramic Society, v. 47 (5), p. 215-219, 1964.
- 39. J. R. B. PAIÃO, F. PEREIRA, S. WATANABE, Soda-lime glass with gradient of refraction index (GRIN). **Brazilian Journal of Physics**, v. 31 (1), 2001.

- 40. E. BARSOUKOV, J. R. MACDONALD, **Impedance Spectroscopy:** Theory, Experiment and Applications. 2. ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- 41. Solartron Analytical. Technical Reference Manual, 1996.
- 42. Gamry Instruments. Gamry Instruments Software: Tutorials and Primers, USA, 2005.
- 43. N. B. COLTHUP, L. H. DALY, S. E. WIBERLEY, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. 3. ed., Academic Press, 1990.
- 44. D. A LONG, Raman Spectroscopy. McGraw-Hill, 1977.
- 45. E. C. ZIEMATH, Caracterização de vidros e vitro-cerâmicas com composição 2Na<sub>2</sub>O·1CaO·3SiO<sub>2</sub>. Tese (Doutorado em Ciências), Departamento de Física e Ciência dos Materiais, IFQSC, USP, São Carlos SP, 1990.
- A. F. PADILHA, F. AMBROSIO FILHO, Técnicas de Análise Microestrutural. Hemus Editora, São Paulo, Brasil, 1985.
- J. GOLDSTEIN, D. NEWBURY, D. JOY, C. LYMAN, P. ECHLIN, E. LIFSHIN, L. SAWYER, J. MICHAEL, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. 3. ed., Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 2003.
- P. ECHLIN, Handbook of Sample Preparation fo Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis. Springer, Cambridge – UK, 2009.
- 49. F. A. O. TANAKA, E. W. KITAJIMA, Curso introdutório de microscopia eletrônica de varredura. 2. ed., ESALQ USP, Piracicaba SP, 1999.
- G. THOMAS, M. J. GORINGE, Transmission Electron Microscopy of Materials. John Wiley & Sons, New York, 1987.
- 51. M. FOX, **Optical Properties of Solids**. Oxford master series in condensed matter physics. Oxford University Press, New York, 2001.
- 52. E. C. ZIEMATH, Dureza Vickers e tenacidade a fratura de vidros com composição 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> (M = Si, Ti, Ge, Zr, Sn, Ce). Relatório científico Nº 1 para a FAPESP, processo Nº 2005/04397-6, 2007.
- 53. M. L. BRAUNGER, Condutividade elétrica em vidros soda-cal-sílica contendo estanho e prata. Relatório Científico FAPESP, Iniciação Científica, (proc. Nº 2008/01882-9). Departamento de Física – IGCE – UNESP, Rio Claro – SP, 2008.
- 54. J. E. RANDLES. Kinetics of rapid electrode reactions. Discussions of the Faraday Society, v. 1, p. 11, 1947.

- N. D. COGGER, N. J. EVANS, An Introduction to Electrochemical Impedance Measurement. Technical Report No. 6, Solartron Analytical, 1999.
- O. L. ANDERSON, D. A. STUART, Calculation of activation energy of ionic conductivity in silica glasses by classical methods. Journal of the American Ceramic Society, v. 37 (12), p. 573-580, 1954.
- A. AGARWAL, K. M. DAVIS, M. TOMOZAWA, A simple IR spectroscopy method for determining fictive temperature of silica glasses. Journal of Non- Crystalline Solids, v. 185, p. 191-198, 1995.
- R. J. BELL, N. F. BIRD, P. DEAN, The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. Journal of Physics C: Solid State Physics, v. 1, p. 299-303, 1968.
- D. M. SANDERS, W. B. PERSON, L. L. HENCH, Quantitative analysis of glass structure with the use of infrared reflection spectra. Applied Spectroscopy, v. 28 (3), p. 247-255, 1974.
- 60. A. E. GEISSBERGER, F. L. GALEENER, Raman studies of Vitreous SiO<sub>2</sub> versus fictive temperature. **Physical Review B**, v. 28 (6), p. 3266-3271, 1983.
- O. JBARA, J. CAZAUX, P. TREBBLA, Sodium diffusion in glass during electron irradiation. Journal of Applied Physics, 78 (2), p. 868 – 875, 1995.
- S. KINUMAKI, T. ITO, On the Diffusion of Silver into Glass. Sci. Rep. Res. Inst., Tohoku Univ., Series A, 8, p. 60-69, 1956.
- R. H. DOREMUS, M. TURKALO, Electron Microscopy and Optical Properties of Small Gold and Silver Particles in Glass. Journal of Materials Science, v. 11, p. 903-907, 1976.
- U. KREIBIG, Electronic properties of small silver particles: the optical constants and their temperature dependence. Journal of Physics F: Metal Physics, v. 4, p. 999-1014, 1974.
- W. P. HALPERIN, Quantum size effects in metal particles. Reviews of Modern Physics, v. 58 (3), p. 533-606, 1986.
- N. W. ASHCROFT, N. D. MERMIM, Solid State Physics. Saunders College, Florida, USA, 1976.
- J. SHENG, J. LI, J. YU, The development of silver nanoclusters in ion-exchanged soda-lime silicate glasses. International Journal of Hydrogen Energy, v. 32, p. 2598-2601, 2007.

# **APÊNDICE A**

### Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius

Os valores obtidos para o logaritmo do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (Equação 1) estão apresentados na tabela abaixo.

**Tabela 1:** Valores obtidos para o logaritmo do fator pré-exponencial da equação de Arrhenius, ln  $\sigma_0$ . (1) Resultados obtidos a partir do cálculo da resistência elétrica obtida dos planos de impedância (Z' vs. Z'). (2) Resultados obtidos a partir de extrapolação ( $f \rightarrow 0$ ) das curvas  $\sigma'$  vs. f. Os erros estão indicados à direita dos valores obtidos para ln  $\sigma_0$ .

	Z' vs. $Z$ '	$\sigma$ ' vs. $f$
М	$\ln \sigma_0$	$\ln \sigma_0$
Si	5,0 ± 0,1	$5,2 \pm 0,1$
Si ti	4,8 ± 0,1	$4,9 \pm 0,1$
Si ti tt	5,7 ± 0,1	5,6 ± 0,1
Ti	$4,8 \pm 0,1$	$4,9 \pm 0,1$
Ti ti	4,7 ± 0,1	4,6 ± 0,1
Ti ti tt	5,5 ± 0,1	5,3 ± 0,1
Ge	5,1 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Ge ti	5,1 ± 0,1	$4,9 \pm 0,1$
Ge ti tt	5,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1
Zr	4,5 ± 0,3	$4,4 \pm 0,1$
Zr ti	4,0 ± 0,1	$4,2 \pm 0,1$
Zr ti tt	5,4 ± 0,1	5,0 ± 0,1
Sn	4,6 ± 0,1	$4,6 \pm 0,1$
Sn ti	$4,4 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,1$
Sn ti tt	5,3 ± 0,1	5,3 ± 0,1
Ce	5,2 ± 0,2	$5,2 \pm 0,2$
Ce ti	4,7 ± 0,1	4,8 ± 0,1
Ce ti tt	$4,8 \pm 0,1$	$4,8 \pm 0,1$

## **APÊNDICE B**

#### Análise térmica

Foram obtidos os valores para a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , das amostras estudadas neste trabalho através da técnica de calorimetria diferencial exploratória, DSC (*differential scanning calorimetry*). Foram realizadas medidas somente em amostras originais (M) e em amostras submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt), tendo em vista que as amostras submetidas somente à troca iônica (M ti) não apresentam homogeneidade no volume.

O equipamento utilizado foi um calorímetro diferencial exploratório da NETZSCH mod. DSC 200 PC/Phox instalado em nosso Departamento, sob a responsabilidade do Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet. As medidas foram realizadas utilizando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min atingindo temperatura de ~600 °C, devido à limitação do equipamento.

Na Figura 1 estão apresentados as curvas de DSC obtidas para as amostras  $22Na_2O\cdot8CaO\cdot65SiO_2\cdot5MO_2$  originais. Os valores estimados de  $T_g$  a partir destas curvas estão apresentados na Tabela 1, e podem ser comparados aos valores obtidos por dilatometria apresentados na Seção 4.1 desta dissertação.



**Figura 1:** Curvas de DSC, obtidas durante aquecimento, para as amostras 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> originais. Na curva obtida para a amostra M = Ce está mostrado o modo como determinamos os valores de  $T_g$  para todas as curvas.

Na Figura 2 estão apresentados as curvas de DSC obtidas para as amostras 22Na<sub>2</sub>O·8CaO·65SiO<sub>2</sub>·5MO<sub>2</sub> submetidas a troca iônica 350 °C durante 1 hora e posterior

tratamento térmico 500 °C durante 24 horas (M ti tt). Os valores estimados de  $T_g$  a partir destas curvas estão apresentados na Tabela 1, juntamente com os valores encontrados para as amostras originais.



**Figura 2:** Curvas de DSC, obtidas durante aquecimento, para as amostras  $22Na_2O \cdot 8CaO \cdot 65SiO_2 \cdot 5MO_2$  submetidas à troca iônica e tratamento térmico (M ti tt).

М	$T_{g}$ (°C)
Si	535
Si ti tt	527
Ti	535
Ti ti tt	531
Ge	514
Ge ti tt	502
Zr	577
Zr ti tt	567
Sn	579
Sn ti tt	576
Ce	535
Ce ti tt	545

**Tabela1:** Valores obtidos de  $T_g$  para as amostras M e M ti tt a partir da análise térmica de DSC.



Na Figura 3 estão superpostas as curvas de DSC obtidas para as amostras M e sua correspondente M ti tt em um mesmo gráfico.

Figura 3: Curvas de DSC das amostras originais (M) e submetidas à troca iônica e posterior tratamento térmico (M ti tt).