



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

Desarrollo de materiales de bajo impacto ambiental para el
ensamblado de baterías secundarias de litio de estado sólido

Luis Ancizar Hernández García

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2020

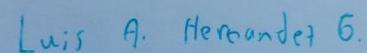
PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en Física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur durante el período comprendido entre el 01 de abril del 2016 y el 12 de Noviembre de 2020, bajo la dirección de la Prof. Dra. Marisa A. Frechero, del área de Fisicoquímica del Departamento de Química de la Universidad Nacional del Sur.

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Nacional del Sur por recibirme en sus aulas para formarme profesionalmente y crecer en lo personal. Un inmenso agradecimiento al CONICET por la beca que me permitió vivir cómodamente estos años de tesis. A mi directora Marisa que me brindó su conocimiento y generosidad con esta grandiosa oportunidad de recurrir a su experiencia y capacidad científica y por la libertad de trabajar en el marco de las ideas libres que fueron fundamentales para este trabajo. Debo recordar a mis compañeros de laboratorio: Mariela, Evangelina, Soledad y Pablo por su inmenso compañerismo, charlas tan interesantes y excelentes consejos. También agradezco a Patricia Rodríguez de recursos humanos del CONICET por su inmensa amabilidad. Desde estas palabras va un saludo también a los profesores de la UNS que me han brindado su asesoría a lo largo del doctorado. Agradezco a la Universidad del Quindío por la pasantía realizada allí, lugar de trabajo de los profesores José y Diego quienes me brindaron sus conocimientos, asesoría y compañerismo incondicional, también al profesor Ivan de la Universidad del Valle por brindarme sus conocimientos y asesorías. Respecto a mis colegas de viaje agradezco a Manuel por su hospitalidad, a Andrés por todos los buenos momentos, cervezas y grandes charlas los cuales pude disfrutar durante el doctorado. Agradezco con amor total a la Argentina y su cultura de amabilidad y por vivir por primera vez las cuatro estaciones, qué frío tan berraco en invierno! y qué calor tan agradable en verano!. Infinito agradecimiento a mis padres por siempre creer en mí, por tolerarme, por aceptar mis sueños y aceptar la lejanía durante tanto tiempo, mis viejos los amo totalmente.

¡GRACIAS TOTALES! a todos.



Luis Ancizar Hernández García

12/11/2020

~ III ~

“El amor es el significado último

de todo lo que nos rodea.

No es un simple sentimiento;

es la verdad,

es la alegría que está

en el origen de toda creación”

. Rabindranath Tagore



UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el 12/03/2021 mereciendo la calificación de 10 (sobresaliente).

RESUMEN

En este trabajo se estudió la respuesta eléctrica de vidrios con matrices de óxidos de fósforo-bismuto, boro, vanadio y telurio en relación a sus propiedades estructurales. Se utilizó fundamentalmente espectroscopia de impedancia para el estudio de la respuesta eléctrica y un conjunto de diversas técnicas (DRX, DSC, FTIR, UVvis, densidad) para resolver las características estructurales de las matrices vítreas.

Específicamente, la composición química nominal para las matriz de fosfato es: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO} \cdot [33\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3]$, la que fue elegida por ser de bajo costo, bajo impacto ambiental y más importante, por ser un buen conductor de iones litio. Este electrolito vítreo permitió identificar y explicar los fenómenos de transporte de carga eléctrica en función de la frecuencia y de la temperatura y su relación con la arquitectura de esta matriz sobre la movilidad iónica. También, mediante el estudio amplio de los cambios causados por la temperatura, se alcanzó una explicación del fenómeno de desvitrificación observado y, del estudio de la respuesta eléctrica del vitro-cerámico resultante se formuló una hipótesis a partir de una simplificación con la distribución de Gauss para interpretar las energías involucradas en el fenómeno de nucleación y crecimiento homogéneo tomando como referencia las suposiciones de Avrami. Finalmente, demostramos su aplicabilidad como electrolito sólido en un amplio rango de temperaturas.

Por otra parte, la composición química nominal para la matriz de borato está dada por: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{MgO} \cdot [37\text{B}_2\text{O}_3]$ la cual contiene una cantidad análoga de modificadores en una matriz con una arquitectura completamente diferente a la de fosfato, permitió demostrar la fuerte influencia de ésta en la respuesta eléctrica. De los resultados se pudo concluir que su potencial aplicabilidad como electrolito sólido es pobre a baja temperatura y debe ser modificada para alcanzar una mejor respuesta considerando que estas matrices vítreas son más livianas y económicas.

Finalmente, estudiamos tres familias de vidrio cuyas fórmulas nominales son:

A) $xJO(1-x)[0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3] \cdot 2TeO_2$ con J : Na, Cu y Mg; B) $0.8[xBaO(1-x)MgO][0.2Nb_2O_5 \cdot 2TeO_2]$ y C) $xMoO_3(1-x)[0.25Li_2O \cdot 0.75B_2O_3]$. Del análisis eléctrico demostramos que la mayoría de ellos presenta conducción mixta y, analizamos en profundidad el efecto de la concentración iónica en la conductividad polariónica. Mostramos que en todos estos vidrios el fenómeno es no adiabático. Este análisis es de fundamental interés en el desarrollo de materiales para electrodos donde tanto la conductividad iónica como electrónica son fundamentales.

Abstract

In this work, the electrical response of glasses based on phosphorus-bismuth, boron, vanadium or tellurium oxides was studied in relation to their structural properties. Impedance spectroscopy was mainly used to study the electrical response and a set of techniques (XRD, DSC, FTIR, UVvis, density) were applied to resolve the structural features of such matrices.

Specifically, the nominal chemical composition: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO} \cdot [33\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3]$ was chosen for being a low cost, environmentally friendly and, more important, a good lithium ion conductor glass system. This glassy electrolyte made it possible to explain the electric charge transport phenomena as a function of frequency and temperature and their relationship between the architecture of this matrix with the ionic mobility. Also, through a thoroughly study of the changes caused by the temperature, an explanation of the observed devitrification phenomenon was reached and, from the study of the electrical response of the resulting glass-ceramic, a hypothesis was formulated based on a simplification with the Gaussian distribution of the energies involved in the phenomenon of nucleation and homogeneous crystalline growth taking as reference Avrami's assumptions. Finally, we demonstrate its applicability as a solid electrolyte over a wide range of temperatures.

On the other hand, the borate matrix nominal chemical composition: $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{MgO} \cdot [37\text{B}_2\text{O}_3]$, which contains the same amount of modifier oxides but, in a completely different architecture from the previous studied phosphate allowed us to evidence the strong influence of the structure on the electrical response. From our results it was possible to conclude that the potential applicability of this borate as a solid electrolyte is poor at low temperature and, it has to be modified to achieve a better response considering that these glassy matrices are lighter and cheaper, two important characteristics for technological applications.

Finally, we studied three families of glasses with the following nominal formulas:

- a) $x\text{JO} \cdot (1-x) \cdot [0.5\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 0.5\text{MoO}_3] \cdot 2\text{TeO}_2$ with J: Na, Cu and Mg;
- b) $0.8 \cdot [x\text{BaO} \cdot (1-x) \cdot \text{MgO}] \cdot [0.2 \cdot \text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{TeO}_2]$ and
- c) $x\text{MoO}_3 \cdot (1-x) \cdot [0.25 \cdot \text{Li}_2\text{O} \cdot 0.75\text{B}_2\text{O}_3]$.

From the electrical analysis we showed that most of them are mixed conductors and, we analyzed in detail the effect of the ionic concentration on the polarionic conductivity. We also showed that, in all these glasses, the phenomenon is non-adiabatic. This analysis is of fundamental interest to develop materials for electrodes in solid state batteries where both ionic and electronic conductivity are fundamental.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1. Introducción	1
1. Introducción	2
1.1. Breve historia del vidrio	2
1.2. Vidrios de P ₂ O ₅	5
1.3. Modelos de conducción iónica	6
1.3.1. Modelo de Anderson – Stuart (A-S) o modelo de electrolito fuerte de conducción en vidrios	8
1.3.2. Modelo del electrolito débil (WE) de conducción en vidrios	11
1.3.3. Modelo de senderos de conducción	13
1.4. Polarización dieléctrica	15
1.4.1. Tiempo de polarización en dieléctricos polares	18
1.5. Ley de relajación universal	26
1.6. Conducción por polarones	34
1.7. Importancia de los electrolitos vítreos en las baterías	39
Referencias.....	41
CAPÍTULO 2. Objetivos	44
2. Objetivos.....	45
CAPÍTULO 3. Fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas, métodos de preparación de materiales y montaje experimental	46
3. Fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas, métodos de preparación de materiales y montaje experimental	47
3.1. Difracción de rayos X (DRX).....	47
3.2. Espectroscopia de impedancia (EI).....	51
3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	56
3.3.1. Aspectos cinéticos de la transición vítrea	59

3.3.1.1.	Efecto de la velocidad térmica experimental.....	59
3.3.1.2.	Asimetría	60
3.3.2.	Aspectos termodinámicos de la transición vítrea	62
3.3.3.	Determinación experimental de la temperatura de transición vítrea	63
3.4.	Método de Arquímedes para calcular la densidad	65
3.4.1.	Principio de Arquímedes	65
3.4.2.	Medida de la densidad de un sólido por el método de Arquímedes	66
3.5.	Síntesis (preparación) de los materiales vítreos para su estudio	67
3.5.1.	Formadores de vidrio.....	67
3.5.2.	Método del Quenching	68
3.6.	Montaje Experimental para las medidas de impedancia en función de la temperatura	69
	Referencias	71

CAPÍTULO 4. Análisis de los resultados de la caracterización del 55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃] en estado vítreo 73

4.	Análisis de los resultados de la caracterización del 55Li ₂ O 8BaO [33P ₂ O ₅ 4Bi ₂ O ₃] en estado vítreo.....	74
4.1.	55Li ₂ O 8BaO [33P ₂ O ₅ 4Bi ₂ O ₃], (LBPB5), en estado vítreo.....	74
4.1.1.	Medidas de espectroscopia de impedancia a bajas temperaturas (39 K a 365 K)	75
4.1.2.	Análisis de las medidas de impedancia en el dominio de la temperatura a frecuencia constante. Isócronas.	88
	Conclusiones parciales.....	92
	Referencias	94

5. CAPÍTULO 5. Análisis de los resultados del 55Li₂O 8MgO 37B₂O₃ en estado vítreo 96

5.1.	55Li ₂ O 8MgO 37B ₂ O ₃ , (LMB), en estado vítreo.....	97
5.1.1.	Rayos x y calorimetría diferencial de barrido del LMB.....	97

5.1.2. Medida de espectroscopia de impedancia en función de la temperatura	98
Conclusiones parciales	106
Referencias.....	107
6. Capítulo 6. Fenómeno de cristalización y envejecimiento del	
55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃] vítreo	108
6.1. Respuesta eléctrica del vidrio de fosfato a temperaturas superiores a su T_g	109
6.2. Análisis de las medidas de impedancia en el dominio de la temperatura e isócronas	116
6.3. Estudio de la nucleación y crecimiento de cristales en la matriz vítrea de 55Li ₂ O 8BaO [33P ₂ O ₅ 4Bi ₂ O ₃] a través de la correlación entre el comportamiento eléctrico AC y la nucleación no isotérmica aplicando una función de Gauss y la integral de la función de Johnson–Mehl–Avrami–Kolomogoroff (JMAK) para la nucleación.	120
Conclusiones parciales.....	133
Referencias	134
7. Capítulo 7. Desentrañando los efectos de la conductividad por polarones en vidrios de conductividad mixta:	
$xJO(1-x)[0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$ con J: Na, Cu, Mg	
$0.8[xBaO(1-x)MgO][0.2Nb_2O_5 2TeO_2]$	
$xMoO_3(1-x)[0.25Li_2O 0.75B_2O_3]$.....	136
Conclusiones parciales.....	148
Referencias	150
Conclusiones generales.....	152
Participación en congresos y eventos científicos, artículos y capítulo de libro.....	154

ÍNDICE DE FIGURAS

CAPÍTULO 1	1
Figura. 1.1.1: Esquema en dos dimensiones de las diferencias estructurales entre un a) material cristalino y b) material amorfo	3
Figura. 1.1.2: a) Esquema de la entalpía o variación del volumen en función de la temperatura para formar un vidrio, en el enfriamiento la temperatura T_f depende de la tasa de enfriamiento “fast” o “slow” y el material forma o no en el vidrio respectivamente b). Representación del coeficiente de expansión α o la capacidad calorífica C_p , frente a la temperatura	4
Figura. 1.2.1: Grupo Q^n de vidrios de fosfato (n representa el número de puente de oxígeno por tetraedro).	6
Figura. 1.3.1: Representación de Arrhenius.	8
Figura. 1.3.1.1: Visualización de la superficie de energía potencial dada por Anderson y Stuart.	10
Figura. 1.3.1.2: Visualización de la superficie de energía de Anderson y Stuart al aumentar los NBO.	10
Figura. 1.3.2.1: Esquema energético del modelo del electrolito débil	11
Figura. 1.3.2.2: Representación del cambio en el pozo de potencial en relación con el borde de la energía de paso de la compuerta alto y bajo porcentaje de iones alcalinos para el modelo de electrolito débil.	12
Figura. 1.3.3.1: Representación para óxidos tetraédricos en redes 2D, círculo sólido negro es el átomo formador de red y el círculo sólido amarillo es oxígeno. a) Continuous Random Network Model para estructura vítrea. b) Modified Random Network Model para estructura vítrea. c) Compensated Continuous Random Network para estructura vítrea.	14
Figura. 1.3.3.2: Esquema de los grupos Q^n en Continuous Random Network Model para una estructura vítrea.	14
Figura. 1.4.1.1: Ángulo de pérdidas dieléctricas.	19
Figura. 1.4.1.2: Gráfica de polarización vs tiempo.	20
Figura. 1.4.1.3: La orientación de orientación P_2 disminuye exponencialmente con el tiempo, siendo τ el tiempo que se demora en llegar al equilibrio.	21
Figura. 1.4.1.4: Representación gráfica de las pérdidas dieléctricas.	22

Figura. 1.4.1.5: Gráfica de $\log(\omega\tau)$ vs ϵ', ϵ''	23
Figura. 1.4.1.6: Gráfica de Cole-Cole.....	24
Figura. 1.4.1.7: Representación geométrica de la gráfica de Cole-Cole.....	24
Figura. 1.4.1.8: Representación geométrica del centro del arco de círculo.....	25
Figura. 1.5.1: (a) Gráficos de $(\epsilon' - \epsilon_\infty)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ y (b) $\epsilon''/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ frente $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β . El comportamiento de Debye corresponde a $\beta = 1.0$	30
Figura. 1.5.2: Representación esquemática de pozos de potencial. a). Cristal. B). Red al azar.....	31
Figura. 1.5.3: Parte imaginaria (a) y parte real (b) del módulo eléctrico en función de $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β	153
Figura. 1.5.4: (a) Curvas de $\log(\sigma')$ frente $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β . Comportamiento Debye corresponde a $\beta = 1.0$	154
Figura. 1.6.1: a) Energía del electrón en un par de aniones en función del parámetro x . b) Pozos de potencial debidos a la polarización de una red iónica alrededor del electrón atrapado cuando salta. c) Izq: Un polarón. Der: Estado excitado que debe formarse antes que el electrón salte. d) Salto en un electrón entre dos pozos de potencial separados por una energía W_D cuando se forma el polarón. e) Pozos de potencial a y b antes del salto, cuando se activan térmicamente generando que el electrón se mueva y después del salto. f) Energías involucradas en el proceso del polaron en una red 3D cuando el electrón es atrapado.	37
Figura. 1.7.1: Esquema de baterías en estado líquido y sólido.	39
 CAPÍTULO 3	46
Figura. 3.1.1: a) Tubo de Crookes. b) Tubo primitivo de rayos X	47
Figura. 3.1.2: Esquema de difracción de rayos X para obtención de la ley de Bragg	48
Figura. 3.1.3: Efecto Compton. P: Momento. E: Energía. λ : Longitud de onda. h : Constante de Planck. m_0 : Masa del electrón. K: Energía perdida del fotón. θ y φ : Ángulos de dispersión del fotón y electrón respectivamente. c: Velocidad de la luz	49

Figura. 3.1.4: a) Diagrama de rayos X de un vidrio. b). Diagrama de rayos X de un material cristalino	50
Figura. 3.1.5: Algunos planos cristalográficos de la red cúbica simple y los vectores primitivos de la red cristalina.	50
Figura. 3.1.6: Esfera de Ewald (radio: $1/\lambda$) y deducción de los vectores de la red recíproca de una red cristalina.	51
Figura. 3.1.7: a) Esquema del tubo de rayos X.....	51
Figura. 3.2.1: Gráficos de impedancia representados en formato de plano complejo de la impedancia (a) y espectroscópicas de los componentes imaginarios M'' y Z'' (b). El circuito equivalente utilizado para interpretar los datos se muestra en el margen superior derecho de la figura (a)	53
Figura. 3.2.2: Plano de impedancia para un arco con depresión bajo el eje real.....	55
Figura. 3.3.1: a. "Ice Calorimeter": 1. Muestra, 2. Recipiente de la muestra, 3. Hielo, 4. Agua, 5. Mezcla de hielo y agua, 6. Mercurio, 7. Tubo capilar, x es la posición del mercurio. b. Curva obtenida del "Ice calorimeter". c. Calorímetro Simple: 1. Muestra (sal), 2. Agua, 3. Agitador, 4. Calentamiento eléctrico, 5. Sensor de temperatura, 6. Controlador, P_{el} es la potencia de calentamiento eléctrico. d. Curva de compensación obtenida del calorímetro simple, Q es el calor endotérmico.....	56
Figura. 3.3.2: Esquema de una celda DSC de flujo de calor.....	57
Figura. 3.3.3: Medida esquemática de flujo de calor DSC con un efecto exotérmico ($C_R > C_S$) y es el calor requerido para calentar la muestra entre los tiempos t_1 y t_2 [12]. ① Área del pico exotérmico. ② Área bajo la línea base.	59
Figura. 3.3.1.1.1: Representación del volumen y del coeficiente de expansión para dos velocidades de enfriamiento distintas (Aklonis, 1979).	60
Figura. 3.3.1.2.1: a). Representación del volumen o la entalpía con la temperatura, b). Coeficiente de expansión o capacidad calorífica para un ciclo de enfriamiento o calentamiento.....	61
Figura. 3.3.1.2.2: Representación de H o V y Cp o α con la temperatura para: a). Velocidad de enfriamiento mucho mayor que la velocidad de calentamiento, b). velocidad de calentamiento mucho mayor que la velocidad de enfriamiento	61

Figura. 3.3.2.1: Representación esquemática de los cambios de energía libre, su primera y segunda derivada en función de la temperatura para las transiciones a) De primer orden, b) de segundo orden, c) transición vítrea.....	62
Figura. 3.3.3.1: Representación del flujo de calor frente a la temperatura en la región correspondiente a la transición vítrea con la indicación de las temperaturas características que se usan para hallar transición vítrea	64
Figura. 3.3.3.2: Equipo 131 Evo para medidas de DSC.....	64
Figura. 3.4.1.1: Porción del fluido en equilibrio con el resto del fluido.	65
Figura. 3.4.1.2: Centro de masa diferente al centro de empuje.....	66
Figura. 3.6.1: Izq: Equipo de medidas de impedancia a bajas temperaturas: impedancímetro, criostato, bomba de vacío. Der: Celda para medidas para bajas temperaturas.....	69
Figura. 3.6.2: Izq: Diseño de la celda utilizada para medir impedancia a altas temperaturas. Der: Diagrama de bloque del montaje experimental para altas temperaturas.....	70
Figura. 3.6.3: Horno Carbolite TZF para hacer medidas de impedancia a altas temperaturas.....	70
CAPÍTULO 4	73
Figura. 4.1.1: a) RX LBPB5; b) DCS LBPB5.....	74
Figura. 4.1.1.1: Diagrama de Nyquist LBPB5. a: Enfriando desde 203 K a 124 K. b: Calentando desde 39 K a 164 K.	77
Figura. 4.1.1.2: Diagrama de Nyquist del LBPB5. Der: Calentando desde 184 K a 253 K. Izq: Enfriando desde 266 K a 223 K.	78
Figura. 4.1.1.3: Diagrama de Nyquist del LBPB5. Der: Calentando desde 272 K a 314 K. Izq: Enfriando desde 316 K a 276 K.	79

Figura. 4.1.1.4: Diagrama de Nyquist del LBPB5 izq. Subiendo temperatura. Der: bajando temperatura.	80
Figura. 4.1.1.5: Espectro de conductividad escalonada del LBPB5 a bajas temperaturas, medidas Izq: Enfriando. Der: Calentando.	81
Figura. 4.1.1.6: Parte real del módulo eléctrico: medidas a) calentando b) enfriando.	82
Figura. 4.1.1.7: Parte imaginaria del módulo eléctrico: a) enfriando y b) calentando.	83
Figura. 4.1.1.8: $\log (M' / M''_{\max})$ vs $\text{Log} (\omega / \omega_{\max})$: medidas a) calentando y b) enfriando.	83
Figura. 4.1.1.9: parte real de la Permitividad: a) enfriando, b) calentando.	84
Figura. 4.1.1.10: parte imaginaria de la permitividad: a) enfriando, b) calentando.....	85
Figura. 4.1.1.11: Tangente de pérdidas en función de la frecuencia: a) enfriando, b) calentando.	86
Figura. 4.1.1.12: a) logaritmo de la frecuencia del máximo de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función del recíproco de la temperatura comparada con el logaritmo de la conductividad DC por la temperatura absoluta en función del recíproco de la temperatura. B) valores del parámetro Beta en función de la temperatura (enfriando y calentando).....	87
Figura. 4.1.2.1: parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura: a) enfriando y b) calentando.	89
Figura. 4.1.2.2: Tangente de pérdidas en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.	89
Figura. 4.1.2.3: parte real de la conductividad en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.	90
Figura. 4.1.2.4: parte imaginaria de la permitividad en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.	91
Figura. 4.1.2.5: Parte real de la permitividad Real en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.	91
Figura. 4.1.2.6: Medidas del módulo eléctrico en función de la temperatura a 2 KHz.....	92

Capítulo 5.....	96
Figura. 5.1.1: Esquema boroxol y boroxol con deformación en sus enlaces.....	97
Figura. 5.1.1.1: Patrón de difracción de Rayos X y DSC del LMB.....	98
Figura. 5.1.2.1: Diagrama de Nyquist del LMB medidas calentando entre 383 K – 458 K.	99
Figura. 5.1.2.2: Diagrama de Nyquist del LMB medidas calentando entre 470 K – 566 K.	99
Figura. 5.1.2.3: Diagrama de Nyquist del LMB medidas enfriando entre 502 K – 354 K.	100
Figura. 5.1.2.4: Parte real de la conductividad escalada en función de la frecuencia	101
Figura. 5.1.2.5: Parte real del módulo eléctrico en función de la frecuencia.	102
Figura. 5.1.2.6: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia.	102
Figura. 5.1.2.7: $\log (M''/M''_{\max})$ vs $\text{Log} (\omega/\omega_{\max})$ en función de la frecuencia.....	103
Figura. 5.1.2.8: Parte real de la Permitividad en función de la frecuencia.	103
Figura. 5.1.2.9: Parte imaginaria de la Permitividad en función de la frecuencia.	104
Figura. 5.1.2.10: a) Energía de activación asociada con el proceso de relajación eléctrica AC y energía de activación de transporte iónico. b) Valor de β , medidas tomadas durante el proceso de calentamiento y enfriamiento	104
Capítulo 6.....	108
Figura. 6.1.1: Diagrama de Nyquist entre las temperaturas de 423 K a 603 K del LBPB5.	110
Figura. 6.1.2: Diagrama de Nyquist entre las temperaturas de 613 K a 663 K.....	110
Figura. 6.1.3: Diagrama de Nyquist de 673 K a 773 K.....	111
Figura. 6.1.4: Diagrama de Nyquist de 743 K a 793 K	112

Figura. 6.1.5: Diagrama de Nyquist de 803 K a 843 K	112
Figura. 6.1.6: Parte real de la conductividad en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 563 K a 673 K.....	114
Figura. 6.1.7: Parte real de la conductividad en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 683 K a 843 K.....	114
Figura. 6.1.8: Parte real e imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 623 K a 743 K.....	115
Figura. 6.1.9: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 753 K a 843 K.....	116
Figura. 6.1.10: Tangente de pérdidas en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 623 K a 643 K.....	116
Figura. 6.2.1. Valores de $\sigma.T$ (puntos magenta, verde oscuro y azul), valores de la frecuencia de M''_{max} (puntos verde claro y naranja) y registro DSC (curva negra) en función del recíproco de la temperatura.....	117
Figura. 6.2.2: Tangente de pérdidas en función de la temperatura a 1 MHz y 2 MHz.	118
Figura. 6.2.3: Parte real e imaginaria de la permitividad en función de la temperatura para altas frecuencias comparadas con el registro calorimétrico DSC.....	118
Figura. 6.2.4: Imágenes de la muestra antes y después del tratamiento térmico a T_{c1}	119
Figura. 6.2.5: Tangente de pérdidas en función de la temperatura y registro DSC del LBPB5 vitro-cerámico.	119
Figura. 6.2.6: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura para el LBPB5 vitro-cerámico a 200 kHz.....	120
Figura. 6.3.1: DSC: a) ciclo de baja temperatura; b) barrido de alta temperatura.	123
Figura. 6.3.2: Primer escaneo DSC (curva roja) y segundo escaneo DSC en la muestra tratada isotérmicamente (curva azul).	124

Figura. 6.3.3: Tratamiento isotérmico de 72 horas: curva roja a 673 K y curva verde a 678 K.....	125
Figura. 6.3.4: Imágenes SEM de muestra prístina después de 72 hs. a 673 K.....	126
Figura. 6.3.5: Patrones de DRX de la muestra prístina y la muestra después del tratamiento térmico (arriba) y las fichas Cif de las probables estructuras cristalinas.	127
Figura. 6.3.6: Conductividad DC en función del recíproco de la temperatura de la muestra prístina y de la muestra después del tratamiento térmico.	128
Figura. 6.3.7: a) Temperaturas principales seleccionadas del registro de exploración DSC de una muestra prístina, b) resultado de la combinación de aproximaciones Gaussianas.....	132
Figura. 6.3.8: Esquema de la interpretación del fenómeno de la desvitrificación en el vidrio estudiado.	133
Capítulo 7	136
Figura. 7.1: Isotermas de conductividad total en función del contenido del óxido modificador.....	140
Figura. 7.2: Radio del polarón en función del contenido de óxido modificador.	141
Figura. 7.3: Energía de activación en función del valor estimado de R.....	142
Figura. 7.4: Representación de la conductividad DC de acuerdo con la ec. de Arrhenius.	146
Figura. 7.5: $\log \sigma_0$ en función de la energía de activación.	148

Capítulo 1

Introducción

1. Introducción

1.1. Breve historia del vidrio

El vidrio ha existido en la naturaleza desde que se formó en la corteza terrestre y que el hombre prehistórico le dió uso mucho antes de que éste fuera hecho artificialmente. En su mayoría, los vidrios formados en la naturaleza son de origen volcánico y pertenecen a otra gran variedad de rocas eruptivas que parten de magmas, éstos dependen de las condiciones en que se originó su enfriamiento no consiguiendo cristalizar en minerales definidos. La arqueología ha mostrado que el hombre hace más de 3000 años obtuvo materiales vítreos, mezclando al fuego piedras diferentes como sosa o potasa en vasijas cerámicas. Al principio se obtenían vidrios coloreados y, para obtener vidrios transparentes tuvieron que pasar varios siglos de ensayo y error hasta eliminar los componentes que causaban el color. Los primeros usos de los vidrios hechos por el hombre fueron domésticos y en decoración, con el desarrollo de la ciencia los vidrios fueron evolucionando para ser usados en otros ámbitos. Por ejemplo, desde el siglo XX los vidrios comenzaron a usarse en la tecnología como fibra de vidrio y hoy hay todo un inmenso abanico de aplicaciones tecnológicas de gran interés [1-3].

Para entender qué es el estado vítreo es necesario responder varias preguntas primero: ¿qué procedimientos y condiciones térmicas se deben seguir para obtener un vidrio con determinada composición química?, ¿cuáles son las características y propiedades del vidrio que se obtiene con cada procedimiento? Y así podríamos enumerar una larga lista de interrogantes que aguardan una respuesta completamente fundamentada.

Podemos comenzar recordando que el estado sólido clasifica los materiales en: a) cristalinos, en los que sus átomos están organizados periódicamente en estructuras tridimensionales estables, b) amorfos, en los que se pierde tal periodicidad y, c) semi-cristalinos, en los que hay regiones cristalinas y amorfas (fig. 1.1.1) [4].

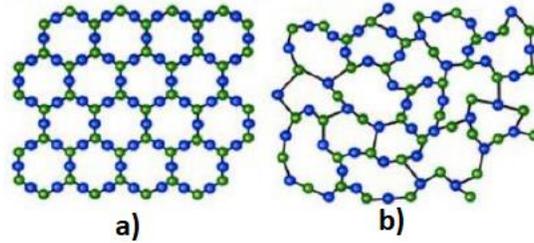


Figura 1.1.1: Esquema en dos dimensiones de las diferencias estructurales entre un a) material cristalino y b) material amorfo [9].

Los vidrios fueron catalogados en 1985 por C.A. Angell [5-6] como frágiles y fuertes. Para justificar esta clasificación graficó la viscosidad de algunos líquidos y utilizó el valor de la T_g (transición vítrea) de una serie de compuestos formadores de vidrio para obtener una comparación de sus viscosidades en diferentes rangos de temperaturas, encontrando que la viscosidad es del orden de 10^{12} Pa.s para la mayoría de los vidrios cuando ocurre la T_g [1, 7-8].

Teniendo en cuenta que las propiedades de los vidrios son fuertemente influenciadas por su historia térmica, en la fig. 1.1.2 se muestra el cambio en la entalpía o el volumen específico en función de la temperatura que se requiere para sub-enfriar un líquido formador de vidrio (fundido). Para obtener el estado vítreo la velocidad de enfriamiento debe ser suficientemente rápida como para que se “congele” el desorden estructural del fundido en el vidrio fig. 1.1.2.a (línea ABGCD). Por el contrario, cuando la tasa de enfriamiento es más lenta, se forman estructuras organizadas al alcanzar el equilibrio fig. 1.1.2.a (línea ABH). También se puede formar un material intermedio cuando el enfriamiento es rápido pero no lo suficiente y entonces se forma un material vítreo con regiones cristalinas fig. 1.1.2.a (línea ABGEF) [10].

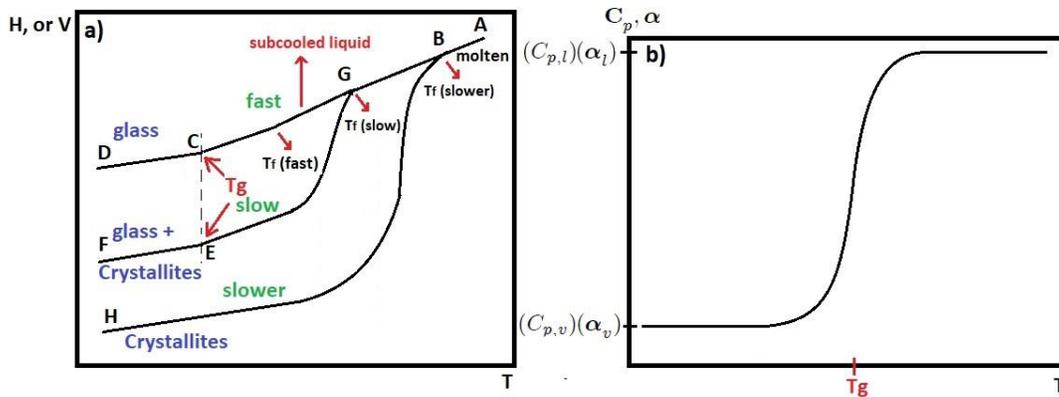


Figura 1.1.2: a) Esquema de la entalpía o variación del volumen en función de la temperatura para formar un vidrio, en el enfriamiento la temperatura T_f (temperatura ficticia) depende de la tasa de enfriamiento “fast” o “slow” y el material forma o no el vidrio respectivamente. [10]. b). Representación del coeficiente de expansión, α , y calor específico, C_p , en función de la temperatura [11].

La preparación típica de vidrios consiste en llevar sus componentes cristalinos a altas temperaturas hasta que se obtiene una fase líquida homogénea que al subenfriarla alcanza el estado vítreo fig.1.1.2.a línea ABGCD. Este estado, a temperatura suficientemente baja, es un sólido propiamente.

En un material completamente cristalino las celdas unitarias tienen un orden tridimensional que al aumentar la temperatura se alcanza el estado líquido como se observa en la línea HBA de la fig.1.1.2.a. La curva FEG de la fig.1.1.2.a muestra la formación de un material semi-cristalino como es el caso de los polímeros o cuando no se aplica un enfriamiento rápido a un líquido formador de vidrios formando un vidrio parcialmente cristalizado.

Por debajo de la T_g la estructura vítrea se encuentra en un estado de no-equilibrio estructuralmente desordenado, la movilidad disminuye y el tiempo necesario para que las estructuras adquieran sus configuraciones de equilibrio es muy superior al tiempo de observación. [11-12].

Los materiales que alcanzan un estado vítreo pueden ser orgánicos o inorgánicos, los óxidos formadores más destacados son: B_2O_3 , SiO_2 , GeO_2 , P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 , P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 y Al_2O_3 . Éstos óxidos se llaman formadores de matriz

vítrea. También se pueden agregar modificadores como son los óxidos metálicos alcalinotérreos o alcalinos, que rompen algunos enlaces de oxígeno cambiando la matriz y sus características. Además de modificar la red, también se puede anexar a la matriz átomos pertenecientes a los metales de transición u otros átomos que presenten estados de oxidación múltiple [1].

1.2. Vidrios de P_2O_5

Los formadores de la matriz vítrea como el óxido de fósforo ha recibido gran atención en las últimas décadas [13] debido a algunas de sus excelentes propiedades de interés tecnológico, como son: un alto coeficiente de expansión térmica y baja temperatura de fusión. Sin embargo, la pobre durabilidad química de estos vidrios han limitado el proceso de su industrialización [14-15]. En general, la estructura de los vidrios de fosfato consiste en tetraedros $(PO_4)^{3-}$ unidos entre sí en cadenas muy largas y anillos sobre dos puentes de oxígeno (**BO**). Se presume que los cationes modificadores se localizan entre los oxígeno no puente (**NBO**), que forman enlaces iónicos considerablemente débiles entre los fuertes enlaces covalentes dentro de las cadenas. Es conocido que la estructura de los vidrios de fosfato depende fuertemente de la relación O/P de las composiciones. El tetraedro de fosfato se puede describir como unidades Q^3 , Q^2 , Q^1 y Q^0 como se muestra en la figura (1.2.1). Q^3 denota una unidad de estructura neutra totalmente polimerizada, Q^2 es una estructura basada en cadenas y anillos que tiene carga negativa, Q^1 significa dos unidades tetraédricas que comparten esquinas y Q^0 indentifica tetraedros aislados.

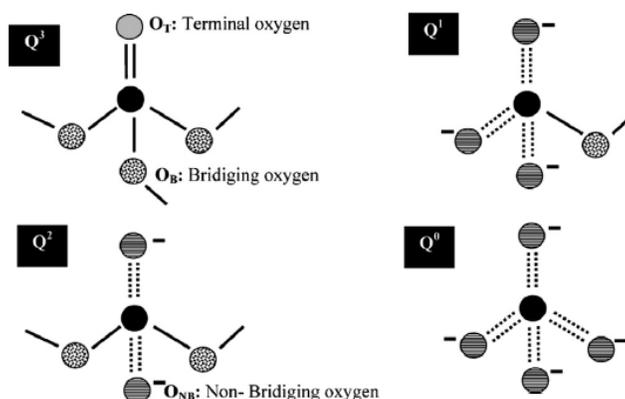


Figura 1.2.1: Grupo Q^n de vidrios de fosfato (n representa el número de puente de oxígeno por tetraedro) [16].

1.3. Modelos de conducción iónica

El estudio de la conductividad iónica en vidrios es una fascinante área de investigación, la cual ofrece ventajas en comparación con sólidos cristalinos por la fácil formación sobre un extenso rango de composiciones, isotropía, ausencia de fronteras de granos y fácil fabricación en formas complejas, entre otras propiedades.

La conductividad total, σ , de una muestra vítrea es igual a la suma total de la conductividad de cada portador de carga:

$$\sigma = \sum t_i \sigma_i \quad (1.3.1)$$

$$\sigma = \sigma_i = n|Ze|\mu \quad (1.3.2)$$

donde t_i es el número de transporte y σ_i es la conductividad de la i -ésima especie portadora de carga, en los vidrios iónicos con un portador de carga $t_i \approx 1$ y la conductividad se escribe como en la ec. 1.3.2. Siendo n la concentración, $|Ze|$ la carga y μ la movilidad. Al aplicar un campo eléctrico externo, E , que mueve al portador de carga causando un gradiente de concentración, la fuerza inducida se puede expresar como $(k_B T/n) \cdot \nabla n$, donde ∇n es el gradiente de concentración, T la temperatura y k_B la constante de Boltzmann. Por lo tanto, la aplicación de un campo eléctrico establece un equilibrio dinámico y el flujo causado por las fuerzas de oposición es balanceado y descrito por:

$$D \nabla n = n v_d \quad (1.3.3)$$

aquí D es el coeficiente de difusión y v_d la velocidad de deriva, como $|Ze|E = (k_B T/n) \cdot \nabla n$, el coeficiente de difusión se escribe como:

$$D = kT \left(\frac{v_d}{ZeE} \right) = \left[\frac{k_B T}{(Ze)} \right] \mu \quad (1.3.4)$$

$$D = \frac{\sigma k_B T}{n(Ze)^2} \quad (1.3.5)$$

Usando la ec. 1.3.2 se obtiene la ec. 1.3.5. que es la relación de Nernst-Einstein. Una definición más sutil del coeficiente de difusión usa la frecuencia de salto, Γ_m , y la distancia entre dos sitios cercanos para el salto iónico, λ , que es deducido usando el cálculo del camino aleatorio.

$$D = \frac{1}{6} \lambda^2 \Gamma_m \quad (1.3.6)$$

$$\text{así:} \quad \sigma = \left[\frac{n(Ze)^2 \lambda^2}{6k_B T} \right] \Gamma_m \quad (1.3.7)$$

Esto es un proceso activado térmicamente y relacionado a la frecuencia vibracional del catión ν_0 . Si la energía libre de la barrera de activación para la migración es $\Delta G = \Delta H_m - T\Delta S_m$, Γ_m se define como:

$$\Gamma_m = \nu_0 \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (1.3.8)$$

ΔH_m y ΔS_m son las entalpía y entropía de migración respectivamente. Sustituyendo la ec. 1.3.8 en la ec. 1.3.7 se obtiene:

$$\sigma = \left[\frac{n(Ze)^2 \lambda^2 \nu_0}{6k_B T} \right] \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (1.3.9)$$

que también se puede reescribir como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{k_B T}\right) \quad (1.3.10) \quad \text{donde:} \quad \sigma_0 = \frac{n(Ze)^2 \lambda^2 \nu_0}{6k_B T} \exp\left(\frac{\Delta S_m}{k_B}\right)$$

donde σ_0 es dependiente de la temperatura, por lo tanto, la ec. 1.3.10 algunas veces se presenta como $\sigma = \frac{\sigma'_0}{T} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, donde E_a es la energía de activación y la influencia ejercida de T en $\frac{\sigma'_0}{T}$ es más pequeña que en $\exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$.

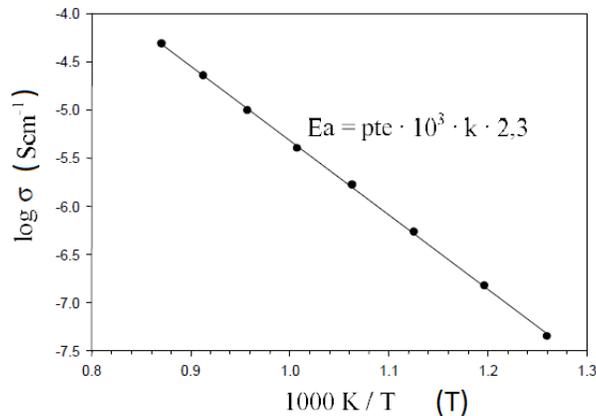


Figura 1.3.1: Representación de Arrhenius.

Al usar la entalpía como $\Delta H_m = \Delta E_m + P\Delta V_m$, donde el segundo término dependiente de la presión y el volumen se puede despreciar, se puede sustituir ΔH_m por $\Delta E_m \equiv E_a$:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (1.3.11)$$

esta es la ec. de Arrhenius y la energía de activación es calculada de la gráfica de $\log(\sigma)$ vs $1/T$ (fig. 1.3.1).

Ahora, para entender el significado de la barrera de activación o energía de activación en los vidrios se introducen los modelos de conducción iónica de Anderson – Stuart, del electrólito débil y de senderos de conducción [18].

1.3.1. Modelo de Anderson – Stuart (A-S) o modelo de electrolito fuerte de conducción en vidrios

En este modelo de movimiento iónico se requiere de una energía de activación de acuerdo con la siguiente expresión: $E_a = E_b + E_s$, donde E_s es la energía de tensión de red requerida para expandir las puertas de paso para que los iones móviles pasen y E_b es la diferencia entre la energía de Coulomb del ion móvil en el punto máximo de la barrera correspondiente al centro de la puerta de paso con el sitio estable del pozo de potencial. Estas puertas son la combinación de átomos con oxígeno puente (**BO**) y no oxígeno puente (**NBO**).

La expresión para la energía de activación en un vidrio formado por óxidos se expresa como:

$$E_a = \frac{\zeta Z Z_0 e^2}{\gamma(r+r_0)} + 4\pi G r_D (r - r_D)^2 \quad (1.3.1.1)$$

donde:

$$E_s = 4\pi G r_D (r - r_D)^2, \quad E_b = \frac{\zeta Z Z_0 e^2}{\gamma(r+r_0)} = \underbrace{\frac{Z Z_0 e^2}{r+r_0}}_{\substack{\text{posición estable} \\ \text{pozo de potencial}}} - \underbrace{\frac{Z Z_0 e^2}{\lambda/2}}_{\substack{\text{posición centro} \\ \text{de la puerta de paso}}}$$

donde r es el radio del ion móvil, r_D es el radio de la puerta de paso sin expandir, G es el módulo elástico, r_0 es el radio del O^{2-} , Z y Z_0 son los estados de oxidación del catión y del oxígeno, e es la carga del electrón, γ es la deformación de las posiciones de los átomos de oxígeno o parámetro de covalencia que se asume porque la covalencia del enlace entre el ion móvil y el oxígeno reduce la energía de Coulomb; ζ , es una constante de desplazamiento relativa a la estructura (tipo constante de Madelung) y λ es la distancia entre dos sitios equivalentes de salto para los iones.

La falencia de este modelo radica en que si $\lambda < 2(r + r_0)$ el valor de E_b sería negativo [18-19]. McElfresch [20] realizó una modificación de la energía de tensión de red añadiéndole el término λ , quedando la energía de tensión de red como:

$$E_s = 4\pi G (r - r_D)^2 \lambda \quad (1.3.1.2)$$

En la figura (1.3.1.1) se esquematiza los **BO** y **NBO** junto con la superficie de energía potencial dada por el movimiento del ion móvil en el vidrio según Anderson y Stuart, la barrera de energía Coulómbica muestra las fuerzas electrostáticas y E_s describe las fuerzas mecánicas que actúan sobre el ion móvil.

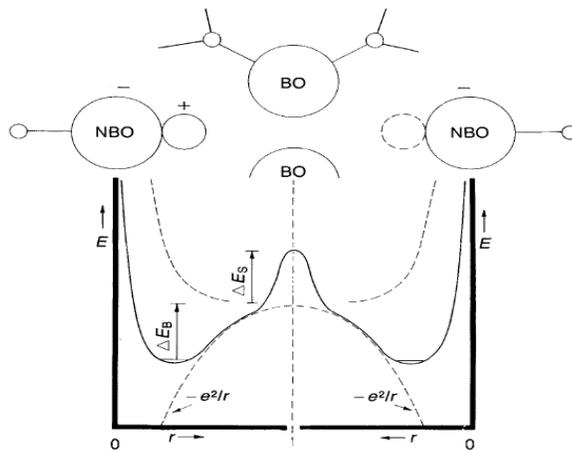


Figura 1.3.1.1: Visualización de la superficie de energía potencial dada por Anderson y Stuart [20-21].

Al incrementarse los NBO, la interacción del ion móvil con la energía de enlace electrostática disminuye y aumenta la sobreposición de la superficie de energía con una disminución en la distancia de salto λ , el término Coulómbico que actúa sobre los cationes se hace menos negativo antes que el ion móvil interactúe con el potencial Coulómbico del siguiente sitio de NBO, esto da como resultado la disminución de la energía de activación. fig. 1.3.1.2. [13]. Este modelo es válido cuando $\Delta E_B \ll \Delta E_S$.

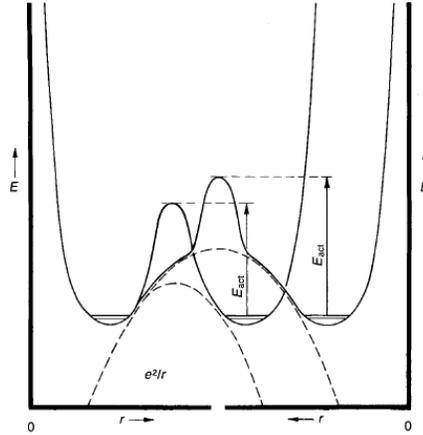


Figura 1.3.1.2: Visualización de la superficie de energía de Anderson y Stuart al aumentar los NBO. [13].

1.3.2. Modelo del electrolito débil (WE) de conducción en vidrios

En el modelo del electrolito fuerte todos iones de la concentración se consideran móviles y participan de la conductividad mientras que, en el modelo del electrolito débil, sólo una fracción de éstos iones son móviles y participan. En este modelo un viejo problema ha sido el encontrar el equivalente iónico respecto del semiconductor electrónico, es decir, encontrar la importancia relativa de la movilidad frente a los efectos de la población de la banda de conducción al fijar el valor medido de la conductividad.

El modelo del electrolito débil contiene los siguientes elementos [22]: usa la misma ecuación para la energía de activación que el modelo del A-S pero la diferencia en este modelo es que $\Delta E_B \gg \Delta E_S$ como se muestra en la figura 1.3.2.1 [13]. También explica el proceso de conductividad al variar la composición del vidrio postulando la existencia de, al menos, dos tipos de sitios de ocupación con diferentes niveles de energía y el proceso es dominado por los iones que ocupan los sitios de mayor energía (fig. 1.3.2.1).

El **WE** toma la barrera de energía de la puerta de paso (corto alcance) constante con la composición dando una movilidad constante y el efecto de la composición es el de disminuir la diferencia de energía entre los sitios de iones móviles e inmóviles. Como resultado, los iones móviles están en mayor proporción de acuerdo con el factor de Boltzmann.

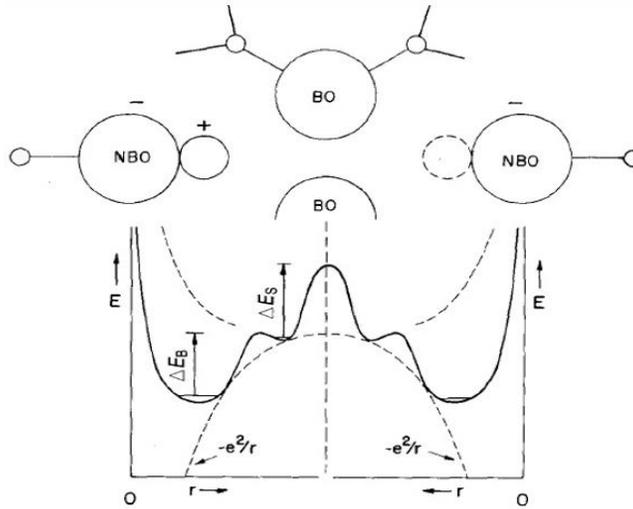


Figura 1.3.2.1: Esquema energético del modelo del electrolito débil [13].

Como el trabajo de ocupar los sitios de los iones móviles es de interacción electrostática, la energía de conducción se representa por la fig. 1.3.2.1 es de forma similar al modelo de **A-S**. La diferencia está en la presencia de crestas adicionales que están en la parte superior de la "cúpula de Coulomb" antes que se alcance la barrera de migración de corto alcance.

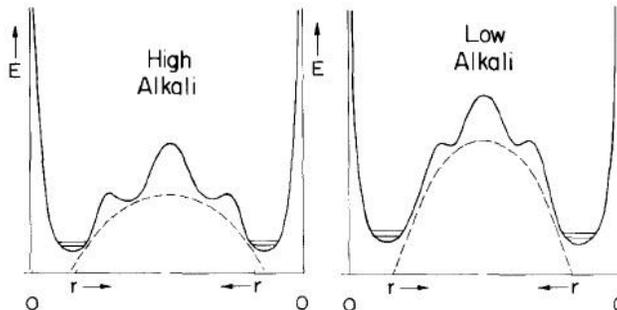


Figura 1.3.2.2: Representación del cambio en el pozo de potencial en relación con el borde de la energía de paso de la compuerta con alto y bajo porcentaje de iones alcalinos para el modelo de electrolito débil.

El **WE** surge de los trabajos de Raviane y Souquet [23] y se aplica donde la conductividad iónica es menor que la concentración total de dicho ion en el compuesto. Estos resultados parten de trabajos de vidrios de silicato (también aplicable a otros vidrios) donde se da un equilibrio iónico de disociación que se representa por:



El óxido alcalino M_2O se disocia como un electrolito débil, y la concentración de iones móviles es dada por $K = ([M^+][OM^-])/[M_2O] \approx \alpha^2$, entonces, no todos los iones de M_2O son considerados como móviles. El potencial químico, μ_q , de M_2O está dado por:

$$\mu_q(M_2O) = \mu_q^0(M_2O) + RT \ln(a_{M_2O}) \quad (1.3.2.2)$$

donde R es la constante universal de los gases, como la constante de disociación es pequeña también lo es la concentración de iones móviles:

$$\mu_q(M_2O) = \mu_q^0(M_2O) + RT \ln[M^+]^2 \quad (1.3.2.3)$$

La conductividad encontrada por Raviane y Souquet en sus trabajos de vidrios de silicato fue:

$$\sigma = \text{const}(a_{M_2O})^{1/2} = \text{const}[M^+] \quad (1.3.2.4)$$

Esta ecuación sólo difiere de la ec. 1.3.2 al proponer que el número de iones M^+ disponibles para la conducción es menor y sin cambiar la movilidad total y, que al aumentar la constante de disociación para el equilibrio químico K , mejoraría la conductividad. Por lo tanto, lo anterior muestra que una fracción de la concentración de los iones alcalino/acalinotérreos en el compuesto participan en la conductividad de los vidrios [18, 23].

1.3.3. Modelo de senderos de conducción

En 1985 al investigar la conductividad del AgI en diferentes matrices vítreas se propuso el modelo de senderos, donde éste es introducido en la matriz vítrea como micro-segregaciones o pequeñas aglomeraciones para que los iones móviles difundan a través de la matriz [24-25]. En éste la difusión ocurre por medio de senderos creados por los iones ioduros y tiene barreras de baja energía, siendo estos senderos importantes para los vidrios estructurales como los de fosfato y silicio que presentan orden de corto alcance. La

representación de la red vítrea se realiza con el modelo de Continuous Random Network (**CRN**) [26], en la fig. 1.3.3.1.a y se observa que cada átomo de la red coordina con tres átomos de oxígenos (trigonal) a la cual se le llama orden de corto alcance. Los oxígenos enlazados con dos átomos en la red son los BO mientras que los oxígenos enlazados con un sólo átomo de la red son los NBO. Los NBO juegan un rol muy importante en la conducción de los vidrios y para representar éstos en una estructura vítrea se usa el modelo de Modified Random Network (**MRN**), en el cual las micro segregaciones están conformadas por redes del óxido modificador precisando conexiones de NBO, se resalta que estos micro dominios forman los senderos de menor energía que sirven de vías para los iones móviles como se presenta en la Fig. 1.3.3.1.b [25,27]. Para otro tipo de vidrios como los aluminosilicatos se suele usar el modelo de Compensated Continuous Random Network (**CCRN**) para representar su estructura como se muestra en la fig. 1.3.3.1.c aunque también puede ser usado el MRN.

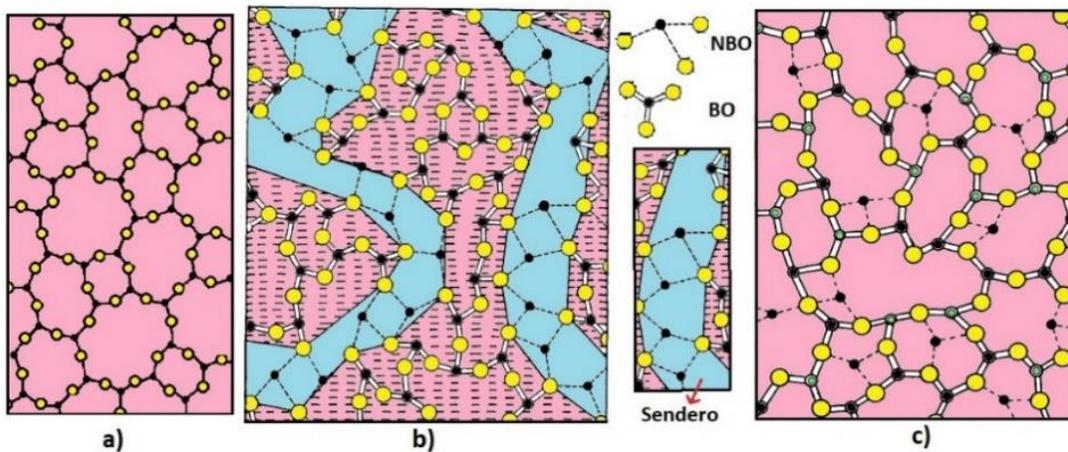


Figura 1.3.3.1: Representación para óxidos tetraédricos en redes 2D, círculo sólido negro es el átomo formador de red y el círculo sólido amarillo es oxígeno. a) Continuous Random Network Model para estructura vítrea. b) Modified Random Network Model para estructura vítrea. c) Compensated Continuous Random Network para estructura vítrea.

Estos modelos se dedujeron de compuestos binarios $M_2O_3(G_2O_3)$ donde M es el ion modificador y G el catión formador de red y, por conveniencia, a ambos se le asignó coordinación tres, siendo el modificador el causante de generar los NBO y que a bajas

concentraciones la probabilidad de salto de los iones móviles es menor que para altas concentraciones.

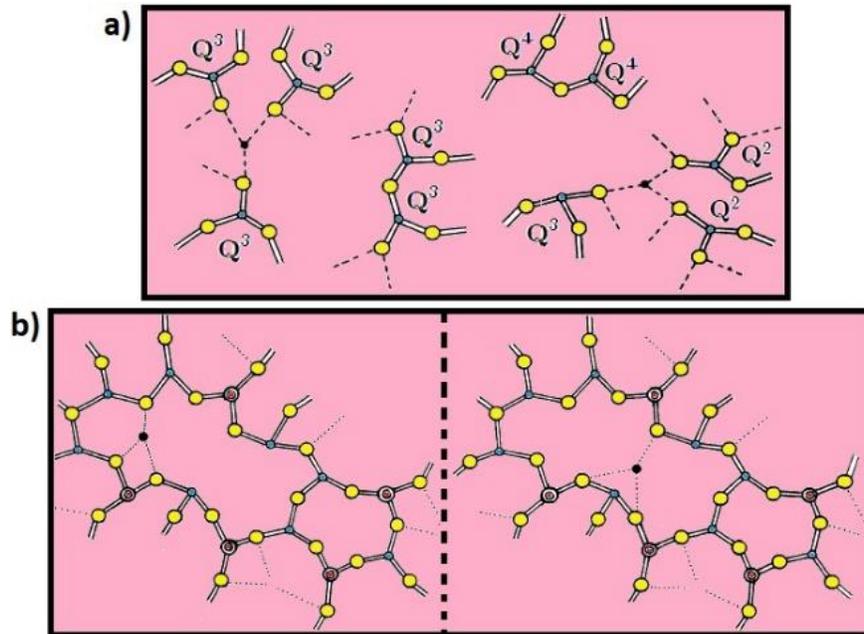


Figura 1.3.3.2: Esquema de los grupos Q^n en Continuous Random Network Model para una estructura vítrea.

El MRN surge a partir de los grupos Q^n explicados en la sección 1.2 representados en la fig. 1.3.3.2.a, donde los círculos sólidos azules son los cationes que forman la red, los círculos sólidos amarillos son los oxígenos y los círculos sólidos negros son los iones modificadores de red. En la fig. 1.3.3.2.b, se esquematiza los saltos que tendría el ion móvil debido a los NBO, los círculos dobles rojos son asignados para un segundo catione formador de red [27].

1.4. Polarización dieléctrica

Cuando un sistema de cargas está sujeto a un campo eléctrico constante, el desplazamiento de las cargas ocurre dependiendo de si estas están libres o enlazadas. Si los portadores de carga son libres, como es el caso de las soluciones electrolíticas, donde el desplazamiento de las cargas se da para la acomodación de éstas en dirección al campo si son positivas o dirección opuesta si son negativas. En el caso en el que las cargas están enlazadas formando dipolos, el campo induce la rotación en ellos, alineándose

paralelamente al campo aplicado. Como consecuencia del movimiento de los dipolos se tiene una conducción a través de una corriente de desplazamiento, lo cual es un proceso transitorio que dura hasta que los dipolos encuentren su nueva posición de equilibrio, la cual está determinada por las diferentes interacciones que ocurren en el material tales como fuerzas moleculares, térmicas y de campo. Un sistema de dipolos permanentes o dipolos inducidos es llamado un dieléctrico ideal [28].

Considerando un dieléctrico real sujeto a un campo eléctrico \mathbf{E} , la orientación de los dipolos en dirección del campo aplicado causa un momento dipolar macroscópico diferente de cero, debido a la influencia del campo [29]. La polarización \mathbf{P} de la muestra o la densidad dipolar puede ser representada como:

$$\mathbf{P} = \frac{\langle \mathbf{M} \rangle}{V} \quad (1.4.1)$$

donde $\langle \mathbf{M} \rangle$ y V son el momento dipolar macroscópico y volumen la muestra, respectivamente. En la aproximación lineal, la polarización macroscópica de un dieléctrico isótropo y uniforme es proporcional al campo eléctrico \mathbf{E} , esto es:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (1.4.2)$$

donde χ es la susceptibilidad dieléctrica del material y $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{Fm}^{-1}$ es la permitividad dieléctrica del vacío. De acuerdo a la aproximación macroscópica de Maxwell, la materia es tratada como una distribución continua de cargas, y el campo eléctrico dentro del material es el resultado directo del desplazamiento eléctrico (o inducción eléctrica) vector \mathbf{D} , el cual es definido como el campo eléctrico corregido más la polarización:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (1.4.3)$$

Para un medio dieléctrico isotrópico, los vectores \mathbf{D} , \mathbf{E} y \mathbf{P} tienen la misma dirección, y la susceptibilidad eléctrica es independiente de la posición, luego:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 (1 + \chi) \mathbf{E} = \epsilon_0 \epsilon_1 \mathbf{P} \quad (1.4.4)$$

donde $\epsilon_1 = (1 + \chi)$ es la permitividad dieléctrica estática, también conocida como permitividad a bajas frecuencias, la cual se mide usando campos alternos a bajas frecuencias. Tradicionalmente, esto se conoce como constante dieléctrica, por su independencia del campo eléctrico. Sin embargo, ésta puede ser función de otras variables. Por ejemplo, en el caso de los campos alternantes que depende de la frecuencia del campo eléctrico aplicado, la temperatura, la densidad y la composición química de la muestra, entre otras propiedades [28]. Para un sistema isotrópico uniforme en un campo eléctrico constante, la combinación de las ecuaciones (1.4.4) y (1.4.3) da la siguiente relación entre la polarización y el campo aplicado:

$$\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_1 - 1)\mathbf{E} \quad (1.4.5)$$

En esta ecuación y en las ecuaciones (1.4.4) y (1.4.3), ϵ_1 es una cantidad real, y esto es sólo válido para gases y líquidos sujetos a un campo constante, o que son poco variables, y también, para campos muy pequeños [29].

Para la polarización dada por un campo eléctrico dependiente del tiempo, el movimiento de las cargas (moléculas, iones, átomos y electrones) requiere de valores puntuales en cada instante de tiempo para la polarización. Si los cambios del campo son dependiente del tiempo $\mathbf{E}(t)$ ocurren lentamente comparados con el movimiento microscópico de las cargas, y hay tiempo suficiente para un fenómeno de polarización dependiente del tiempo $\mathbf{P}(t)$ estando en equilibrio con el campo eléctrico en cualquier momento. En este caso cuasi estático para un dieléctrico lineal e isotrópico se escribe:

$$\mathbf{P}(t) = \epsilon_0\chi\mathbf{E}(t) \quad (1.4.6), \quad \mathbf{D}(t) = \epsilon_0\epsilon_1\mathbf{E}(t) \quad (1.4.7)$$

$$\epsilon_1 = 1 + \chi \quad (1.4.8)$$

siendo la dependencia temporal de un campo eléctrico armónico de la forma:

$$\mathbf{E}^*(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (1.4.9)$$

donde E_0 es la amplitud, $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular, i es la unidad imaginaria. En este caso, el desplazamiento dieléctrico puede ser también descrito por una dependencia armónica dependiente del tiempo:

$$\mathbf{D}^*(t) = D_0 e^{-i(\omega t - \delta(\omega))} \quad (1.4.10)$$

donde $\delta(\omega)$ es la diferencia de fase con respecto al campo eléctrico, para una frecuencia dada ω . Comparando las ecuaciones (1.4.9) y (1.4.10), se puede reescribir la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia $\varepsilon^*(\omega)$, i.e,

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} e^{-i\delta(\omega)} \quad (1.4.11)$$

En el caso general, cuando el campo eléctrico aplicado es una combinación lineal de las componentes armónicas con diferentes frecuencias, las amplitudes E_0 y D_0 son dependientes de la frecuencia y en lugar de una relación cuasi estática, se tiene que:

$$\mathbf{D}^* = \varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \mathbf{E}^*(\omega) \quad (1.4.12)$$

Usando las relaciones de Euler para expresar la exponencial compleja en términos de seno y coseno se obtiene:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (1.4.13)$$

donde $\varepsilon'(\omega)$ y $\varepsilon''(\omega)$ representan los términos de dispersión y absorción, respectivamente, y que son función de la frecuencia del campo aplicado [30].

1.4.1. Tiempo de polarización en dieléctricos polares

La relajación dieléctrica se define como la demora a la respuesta que presenta los dipolos de un material al variar la acción del campo eléctrico externo. En el primer caso, si no se presenta diferencia de fase entre los vectores de desplazamiento eléctrico \mathbf{D} y el campo eléctrico \mathbf{E} , la polarización \mathbf{P} se encontrará en fase con el campo eléctrico.

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (1.4.1.1)$$

donde ε es la constante dieléctrica del material y tiene el mismo valor con o sin campo eléctrico. En el segundo caso, cuando hay una diferencia de fase entre los vectores \mathbf{D} y \mathbf{E} ,

la ec. 1.4.1.1 no es válida. Un dieléctrico en medio de dos electrodos a un voltaje alterno estará descrito por:

$$V = V_0 \cos \omega t \quad (1.4.1.2)$$

$$I = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (1.4.1.3)$$

En el primer caso no hay absorción de energía por el dieléctrico y en el segundo caso habrá una disipación de la energía denominada pérdida dieléctrica. Cuando $\varphi = \pi/2$ no hay pérdidas dieléctricas, pero sí hay pérdidas dieléctricas cuando $\varphi = \frac{\pi}{2} - \delta$ donde δ es el ángulo de pérdida. La energía disipada por un dieléctrico que presenta pérdidas entre dos electrodos es dada por:

$$W = \frac{1}{T_\omega} \int_0^{T_\omega} E I dt \quad (1.4.1.4)$$

donde $T_\omega = 2\pi/\omega$ y la densidad de corriente $I = \frac{1}{4\pi} \frac{dD}{dt}$, con $D = D_0 \cos(\omega t - \delta)$ y así:

$$\text{sen} \delta = \frac{8\pi W}{E_0 D_0 \omega} \quad (1.4.1.5)$$

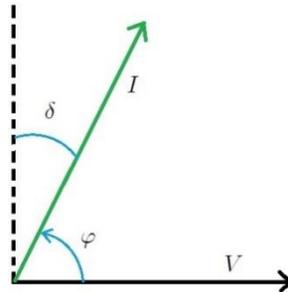


Figura 1.4.1.1: Ángulo de pérdidas dieléctricas.

El ángulo de pérdidas es independiente de la geometría del condensador [32]. Escrito en forma compleja se obtiene:

$$\mathbf{E}^* = E_0 e^{i\omega t}; \quad \mathbf{D}^* = D_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (1.4.1.6)$$

Así la permitividad compleja se define por:

$$\epsilon^* = \frac{D^*}{E^*} = \frac{D_0}{E_0} e^{-i\delta} = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta - i \text{sen} \delta) = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (1.4.1.7)$$

Siendo:

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{E_0} \cos\delta \quad \text{y} \quad \varepsilon'' = \frac{D_0}{E_0} \sin\delta \quad (1.4.1.8)$$

Cuyo módulo es: $|\varepsilon| = \frac{D_0}{E_0} = \sqrt{(\varepsilon')^2 + (\varepsilon'')^2}$ (1.4.1.9)

Y la tangente de pérdidas es: $\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ (1.4.1.10)

Por último, se obtiene la energía de disipación como:

$$W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \varepsilon'' \quad (1.4.1.11)$$

Al término ε'' se le llama “factor de pérdida” y a $\sin\delta$ “factor de potencia”.

Los dipolos en un dieléctrico presentan una inercia en su orientación, y al alienarse instantáneamente con el campo eléctrico se produce la relajación caracterizada por un tiempo de polarización, τ . En la teoría de Debye se consideran dos casos:

- Los dipolos sometidos a un campo eléctrico \mathbf{E} tendrán una polarización de distorsión \mathbf{P}_1 como resultado de los desplazamientos electrónicos dentro de cada molécula, cualquiera que sea la frecuencia del campo \mathbf{E} (frecuencias ópticas).
- La polarización en función del tiempo primero tendrá una polarización de distorsión \mathbf{P}_1 (o también \mathbf{P}_∞). La polarización \mathbf{P} depende de la inercia de polarización de orientación respecto al campo eléctrico tendiendo asintóticamente a un valor límite \mathbf{P}_0 . Ésto se representa en la Fig. 1.4.1.2.

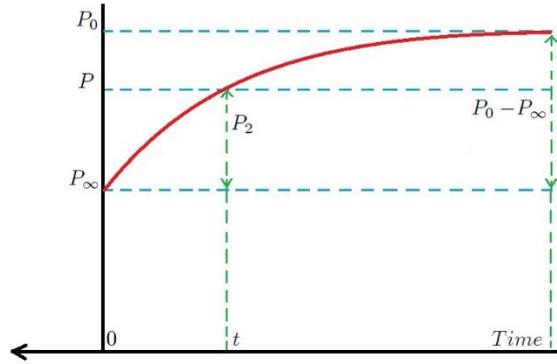


Figura 1.4.1.2: Gráfica de polarización vs tiempo.

donde P_0 y P_∞ representan la polarización a bajas y altas frecuencias, y después de un tiempo t la polarización será:

$$P = P_\infty + P_2 \quad (1.4.1.12)$$

Y el fenómeno de relajación queda expresado por:

$$\frac{dP_2}{dt} = \frac{1}{\tau} (P_0 - P_\infty - P_2) \quad (1.4.1.13)$$

Resolviendo a través de una integral se obtiene:

$$P_2 = (P_0 - P_\infty)(1 - e^{-t/\tau}) \quad (1.4.1.14)$$

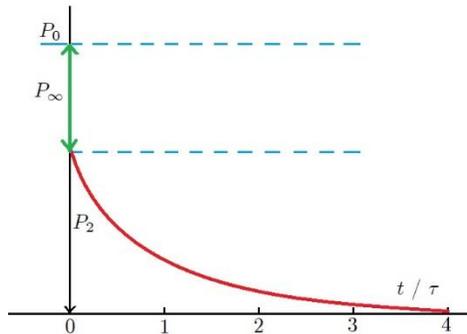


Figura 1.4.1.3. La orientación de polarización P_2 disminuye exponencialmente con el tiempo, siendo τ el tiempo que se demora en llegar al equilibrio.

La polarización se aproxima al equilibrio siguiendo una ley exponencial, instantáneamente al retirar el campo eléctrico \mathbf{E} , en $t = 0$, la polarización de distorsión \mathbf{P}_∞ se anulará, luego:

$$\mathbf{P}_2 = (\mathbf{P}_0 - \mathbf{P}_\infty)e^{-t/\tau} \quad (1.4.1.15)$$

Cuando el campo eléctrico aplicado es $\mathbf{E} = E_0 \cos \omega t$, donde $\omega = 2\pi\nu$. Empleando la ec. 1.4.1.6 las polarizaciones a bajas y altas frecuencias son:

$$\mathbf{P}_0 = \frac{\varepsilon_0 - 1}{4\pi} \mathbf{E}; \quad \mathbf{P}_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} \mathbf{E} \quad (1.4.1.16)$$

Quedando la ec. 1.4.1.13: $\frac{d\mathbf{P}_2}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} - \mathbf{P}_2^* \right)$ (1.4.1.17)

$$\mathbf{P}_2^* = A e^{i\omega t} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi(1+i\omega\tau)} \mathbf{E}^* \quad (1.4.1.18)$$

Entonces la polarización, desplazamiento eléctrico y permitividad compleja son dados por:

$$\mathbf{P}^* = \mathbf{P}_\infty^* + \mathbf{P}_2^* = \left[\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{4\pi(1+i\omega\tau)} \right] \mathbf{E}^* \quad (1.4.1.19)$$

$$\mathbf{D}^* = \mathbf{E}^* + 4\pi\mathbf{P}^* = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau} \right] \mathbf{E}^* \quad (1.4.1.20)$$

$$\varepsilon^* = \frac{\mathbf{D}^*}{\mathbf{E}^*} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+i\omega\tau} = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2} (1 - i\omega\tau) = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (1.4.1.21)$$

donde:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1+\omega^2\tau^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}; \quad \text{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_0 + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (1.4.1.22)$$

Estas tres últimas ecuaciones son las ec. de Debye para el estudio de la absorción de energía por un dieléctrico polar [32]. Para las frecuencias ópticas la permitividad es igual al cuadrado del índice de refracción: $\varepsilon_\infty = n^2$, así, las tres ecuaciones anteriores se pueden escribir como:

$$\varepsilon' = n^2 + \frac{\varepsilon_0 - n^2}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_0 - n^2)\omega\tau}{\varepsilon_0 + n^2 + \omega^2 \tau^2} \quad (1.4.1.23)$$

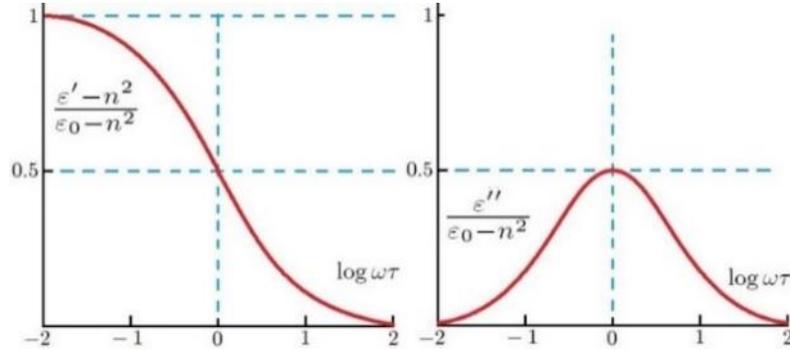


Figura 1.4.1.4: Representación gráfica de las pérdidas dieléctricas.

La absorción máxima de energía por el dieléctrico está dada por las ecuaciones de Debye $d\varepsilon''/d\omega = 0$ lo que conduce a $\omega_m \tau = 1$ donde ω_m es la frecuencia crítica. En la permitividad compleja estos puntos corresponden a:

$$\varepsilon''_m = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{2}; \quad \varepsilon'_m = \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2} \quad (1.4.1.24)$$

En la teoría de Debye existe un único tiempo de relajación τ el cual debe satisfacer la ec. de permitividad real. En la siguiente figura la zona central en la campana del factor de pérdida es la zona de dispersión dieléctrica, la zona de la izquierda es la zona estática y la zona de la derecha es la zona óptica [33].

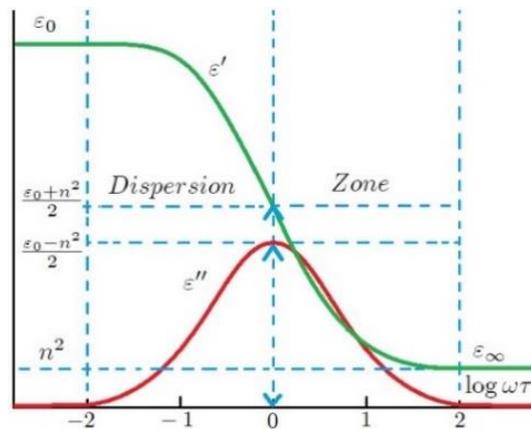


Figura 1.4.1.5. Gráfica de $\log(\omega\tau)$ vs ε' , ε'' .

La permitividad compleja representada en el plano de Argand por Cole-Cole se obtiene eliminando $\omega\tau$ entre las dos ecuaciones de Debye:

$$\left(\varepsilon' - \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2}\right)^2 + \varepsilon''^2 = \left(\frac{\varepsilon_0 - n^2}{2}\right)^2 \quad (1.4.1.25)$$

Esta es la ecuación de un círculo, con los valores de $\omega = 0$; $\varepsilon' = \varepsilon_0$ y $\omega = \infty$ se obtiene $\varepsilon' = n^2$ y $\varepsilon'' = 0$. Cuando $\omega\tau = 1$, para los ejes los valores máximos de $\varepsilon' = \frac{\varepsilon_0 + n^2}{2}$ y $\varepsilon'' = \frac{\varepsilon_0 - n^2}{2}$ así se obtiene el diagrama de Cole-Cole.

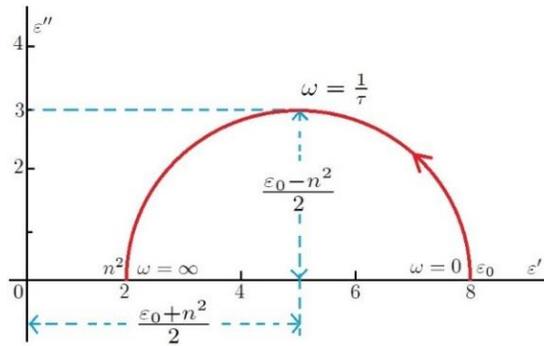


Figura 1.4.1.6: Gráfica de Cole-Cole.

Esta gráfica queda definida con los valores de ε_0 y n^2 que son independientes del tiempo de relajación de las ecuaciones de Debye las cuales pueden reescribirse como:

$$\varepsilon' = \frac{\varepsilon''}{\omega\tau} + n^2; \quad \varepsilon' = -\omega\tau\varepsilon'' + \varepsilon_0; \quad n^2 = \varepsilon_0 - \frac{1 + \omega^2\tau^2}{\omega\tau} \varepsilon'' \quad (1.4.1.26)$$

quedando:

$$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon' - n^2} = \tau\omega; \quad \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon'}{\varepsilon''} = \tau\omega \quad (1.4.1.27)$$

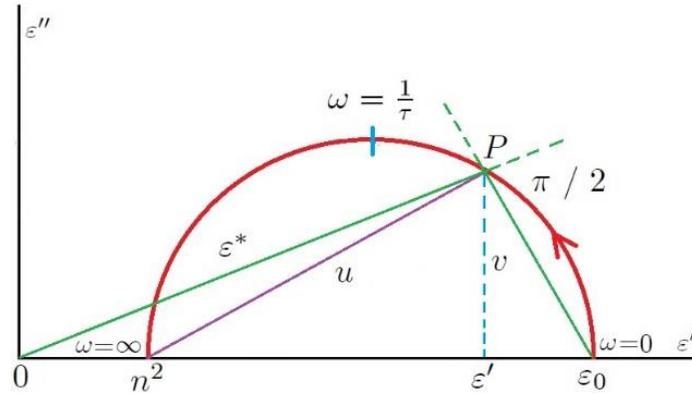


Figura 1.4.1.7: Representación geométrica de la gráfica de Cole-Cole.

Aquí el tiempo de relajación está dado por la pendiente de la recta en función de ω , haciendo una línea recta desde el origen tomando la mayor cantidad puntos de la circunferencia que estén sobre ésta. Un punto P del semicírculo pertenece a un valor ω y se representa en la fig. 1.4.1.7, donde:

$$u = \frac{\varepsilon''}{\tau\omega} + i\varepsilon''; \quad v = -\omega\tau\varepsilon'' + i\varepsilon'' \quad (1.4.1.28)$$

u y v son perpendiculares y la multiplicación por i da una rotación de $\pi/2$ en el plano. Las gráficas de Cole-Cole de la mayoría de los dieléctricos dan arcos de semi-círculo definido por un parámetro β y con centro debajo del eje ε' . La permitividad compleja en este caso, debe tener $v = u(i\omega\tau_0)^{1-\beta}$ siendo τ_0 el tiempo de relajación más probable de $\varepsilon'' = \varepsilon''_{max}$ y $0 < \beta < 1$. La ec. De Debye se modifica por Cole-Cole y se obtiene:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0\varepsilon_\infty}{1+(i\omega\tau_0)^{1-\beta}} \quad (1.4.1.29)$$

Para un valor de $\beta = 1$ se generará una recta y la distribución de los tiempos de relajación se extenderá indefinidamente, mientras para $\beta = 0$ se generará un semicírculo perfecto.

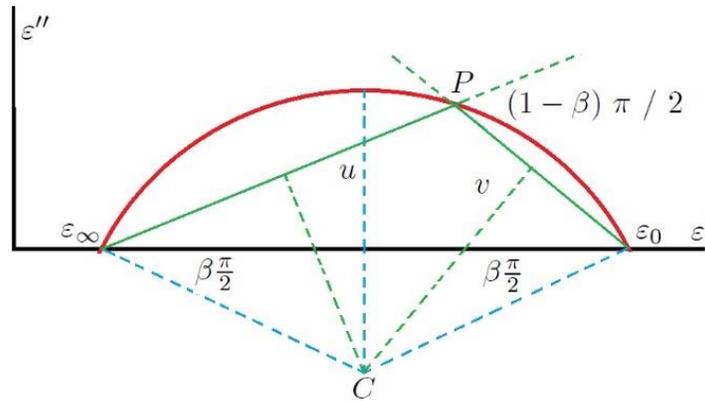


Figura 1.4.1.8: Representación geométrica del centro del arco de círculo.

En la Fig. 1.4.1.8 se observa el centro del semicírculo y para hallar el valor de β solo se requiere de hallar $tg(\beta \pi/2)$ y el tiempo de relajación más probable (τ_0) también se puede hallar por medio de la relación:

$$\frac{v}{u} = (\omega\tau_0)^{1-\beta} \quad (1.4.1.30)$$

donde v y u son las distancia indicadas en la fig. 1.4.1.8 [34-35].

1.5. Ley de relajación universal

En principio, un sistema físico ideal que pueda describirse mediante una ecuación lineal de primer orden del tipo [36-37]:

$$\frac{dy}{dt} = -\frac{y}{\tau} \quad (1.5.1)$$

debe comportarse de acuerdo a la ley de Debye y, por lo tanto, la desaparición de una perturbación externa debería conducir a un proceso de relajación exponencial en el dominio del tiempo con un tiempo de relajación característico τ . Para este tipo de sistemas y en el dominio de la frecuencia, la susceptibilidad (transformada de Fourier de la derivada temporal de la función de relajación $\Phi(t)$), debería ser:

$$\chi(\omega) = (1 + i\omega\tau)^{-1} \quad (1.5.2)$$

en la cual debe existir una fuerza interna que restaure el equilibrio ($y = 0$) y, siendo la tasa o ritmo de cambio proporcional a la desviación con respecto a la posición de equilibrio. Sin embargo, ésta respuesta de Debye es extremadamente inusual en sistemas reales, ya sea porque su descripción requiera de una ecuación diferencial de mayor orden, o por no ser estrictamente lineales o bien, porque intervienen en los procesos efectos cooperativos o propios de una colectividad que requieren de una descripción más compleja que la mencionada anteriormente [34]. Hace ya más de cien años F. Kohlrausch identificó dos posibles comportamientos que parecían repetirse en la respuesta dinámica de un gran número de sistemas físicos diferentes, incluso, ante perturbaciones externas también de distinta naturaleza. Estos comportamientos en el dominio del tiempo parecían tener cierta “universalidad” y correspondían a funciones de relajación no exponenciales del tipo:

$$\Phi(t) = \exp(-(t/\tau_0)^\beta) \quad (1.5.3)$$

donde $0 < \beta < 1$ y τ_0 representa un tiempo de relajación característico y es llamada función de Kohlrausch-Williams-Watts (KWW) [39].

Otra explicación alternativa para la función de relajación fue dada por Curie-von Schweidler en 1907 y es de la forma:

$$\Phi(t) \propto \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-\alpha} \quad (1.5.4)$$

donde $0 < \alpha < 2$ y llamada función de Curie-von Schweidler (CvS) [34].

Ambas funciones permiten interpretar la respuesta de tipo no-Debye encontrada experimentalmente en multitud de sistemas reales donde el tiempo de relajación no es constante, sino que se incrementa con el tiempo. Es evidente que si esto sucede en el dominio del tiempo, también se presenta en el dominio de la frecuencia en donde las respuestas suelen describirse con funciones empíricas como la de Havriliak-Negami:

$$\chi(\omega) = (1 + (i\omega\tau)^\alpha)^{-\gamma} \quad (1.5.5)$$

o la función de Cole-Davidson [40-41]:

$$\chi(\omega) = (1 + i\omega\tau)^{-\beta} \quad (1.5.6)$$

que dan cuenta de dependencias potenciales de la susceptibilidad en el dominio de la frecuencia. Este comportamiento fue bautizado por A.K. Jonscher como “respuesta dieléctrica universal” [34,39-41]. Su rango de validez se extiende en gran escala de frecuencias en materiales amorfos, policristalinos, mono-cristales o vidrios, orgánicos o inorgánicos e incluso, en sistemas biológicos. Se observa, además, en experimentos tan dispares como la espectroscopia de impedancia, resonancia magnética nuclear o dispersión cuasi-elástica de neutrones.

La relajación dieléctrica observada en sistemas electrolitos sólidos amorfos y cristalinos se caracteriza porque el gráfico de pérdidas dieléctricas $\varepsilon''(\omega)$ en función de $\log(\omega)$ no es simétrico alrededor de la frecuencia máxima de pérdidas ω_{\max} . Es posible interpretar este comportamiento en términos de una distribución de tiempos de relajación, donde se asume que hay un número de procesos elementales de relajación, siguiendo cada uno una función exponencial de decaimiento en el tiempo [42].

A continuación, se representa la forma de cómo se obtiene la serie de curvas teóricas para el estudio de la relajación dieléctrica con β entre 0.1 hasta 1.0, a intervalos de 0.1. Estas curvas fueron obtenidas analíticamente y numéricamente utilizando el programa Mathematica, usando los trabajos pioneros de G. Williams y D. C. Watts quienes ya han representado estas curvas de forma analítica [39,44]; por medio de la función de decaimiento empírica $\phi(t) = \exp-(t/\tau_0)^\beta$, $0 < \beta \leq 1$, la cual produce curvas de pérdidas no simétricas del tipo observado en sistemas conductores iónicos. La permitividad dada por la ec. 1.4.1.21 puede expresarse por medio de una integral usando la función de relajación:

$$\frac{\varepsilon(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \int_0^\infty \left[-\frac{d\phi(t)}{dt} \right] e^{-i\omega t} dt \quad (1.5.7)$$

donde ε_0 y ε_∞ , son los límites de bajas y altas frecuencias de la permitividad dieléctrica respectivamente. $\phi(t)$, es la función de decaimiento normalizada obtenida al remover el campo eléctrico constante para una muestra colocada en un capacitor de placas paralelas. $\phi(t)$, involucrando solamente la relajación, y omitiendo el decaimiento

instantáneo debido a la deformación de la polarización. Reemplazando la ec. 1.5.3 en 1.5.7 con las consideraciones, $\lambda = \tau_0^{-\beta}$ y $s = \lambda_0 + i\omega$ donde λ_0 se puede elegir tan cerca de cero como se desee, así:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \beta \lambda \int_0^\infty [\exp - st][\exp - \lambda t^\beta] t^{\beta-1} dt \quad (1.5.8)$$

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \mathcal{L}[\beta \lambda t^{\beta-1} \exp - \lambda t^\beta] \quad (1.5.9)$$

donde \mathcal{L} es la transformada de Laplace. Para diferentes valores de β , la transformación es realizada con una aproximación que consiste en expresar $\exp - \lambda t^\beta$ como una serie:

$$\exp - \lambda t^\beta = \sum_{n=1}^\infty \frac{(-1)^{n-1} \lambda^{n-1} t^{(n-1)\beta}}{(n-1)!} \quad (1.5.10)$$

Si la ec. (1.5.10) es sustituida en la ec. (1.5.9), entonces una integral infinita de una serie infinita es obtenida. Es posible mostrar que los signos de la integral y de la suma se pueden intercambiar dando una integración término por término:

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{\lambda^n}{n!} n\beta \int_0^\infty [\exp - st] t^{n\beta-1} dt \\ \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &= \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{\lambda^n}{n!} n\beta \frac{\Gamma(n\beta)}{s^{n\beta}} \\ \frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} &\cong \sum_{n=1}^\infty (-1)^{n-1} \frac{1}{(\omega \tau_0)^{n\beta}} \frac{\Gamma(n\beta+1)}{\Gamma(n+1)} \left[\cos(n\beta \frac{\pi}{2}) - i \sin(n\beta \frac{\pi}{2}) \right] \end{aligned} \quad (1.5.11)$$

donde Γ es la función Gamma, así es posible obtener $\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$ usando la serie (1.7.11), pero para valores dados de $(\omega \tau_0)$ y de β . Sin embargo, cuando $\beta \rightarrow 1$, la convergencia de la serie llega a ser muy lenta, así, que el cálculo usando ésta ecuación es solamente conveniente en los siguientes rangos:

$$\begin{aligned} 0 < \beta \leq 0.25, & \quad -4 \leq \log \omega \tau_0 \leq +4 \\ 0.25 < \beta \leq 1.0, & \quad -1 \leq \log \omega \tau_0 \leq +4 \end{aligned} \quad (1.5.12)$$

Debido a lo anterior, en la ec. (1.5.11) para pequeños $\omega\tau_0$ es más conveniente calcular la serie obtenida por la expansión $\exp(-s\lambda)$ en la Ec. (1.5.11). Esto conduce a la siguiente expansión asintótica para pequeños valores de $\omega\tau_0$.

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty} = \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} \frac{(\omega\tau_0)^{n-1}}{\Gamma(n)} \Gamma\left(\frac{n+\beta+1}{\beta}\right) \left[\cos(n-1)\frac{\pi}{2} + i \sin(n-1)\frac{\pi}{2} \right] \quad (1.5.13)$$

La Ec. (1.5.13) es utilizada para calcular $\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_\infty}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$, en el rango $0.25 < \beta < 1.0$, $-4 \leq \log \omega\tau_0 \leq -1$, y se usan las Ec. (1.5.12) y (1.5.13), para calcular la permitividad compleja normalizada en el rango $0.1 < \beta < 1.0$ y $-4 \leq \log \omega\tau_0 \leq +4$ [38].

La fig. 1.5.1 presenta las curvas de la parte real (a) e imaginaria (b) de la permitividad compleja obtenidas para diferentes valores de β , a partir del cálculo obtenido en las Ec. (1.5.12) y (1.5.13) y considerando la ec. 1.4.1.21 se obtiene:

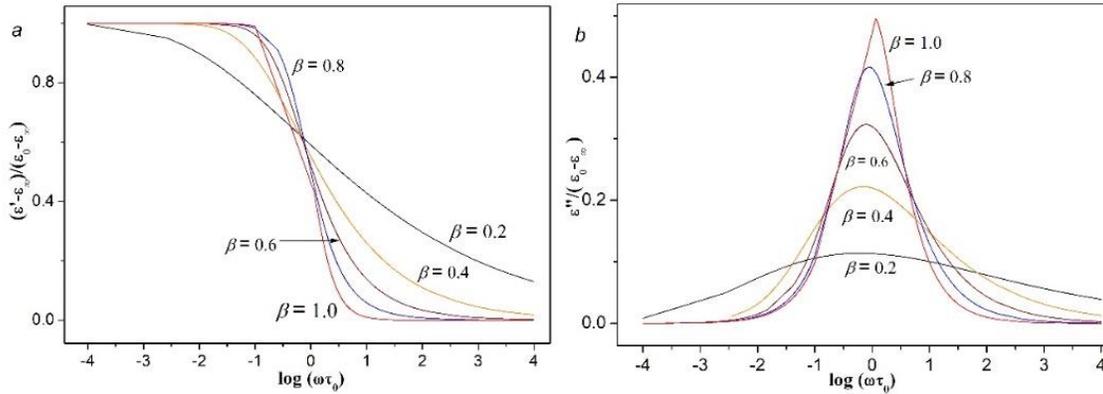


Figura 1.5.1: a) Gráficos de $(\varepsilon' - \varepsilon_\infty)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ y b) $\varepsilon''/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ frente $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β . El comportamiento de Debye corresponde a $\beta = 1.0$.

También se puede estudiar la dinámica del movimiento de los iones mediante el formalismo del módulo eléctrico [39,44], a través de la relación:

$$M^*(\omega) = M_\infty \left[1 - \int_0^\infty -\frac{d\phi(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \right] \quad (1.5.14)$$

donde $M^*(\omega)$, es el módulo eléctrico y M_∞ representa el valor de su parte real a altas frecuencias. El recíproco de la permitividad compleja es conocido como módulo eléctrico y está relacionado con la permitividad compleja de la siguiente forma:

$$M^*(\omega)\varepsilon^*(\omega) = 1, \quad M^*(\omega) = M'(\omega) + M''(\omega)$$

$$M'(\omega) = \frac{\varepsilon'(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)}, \quad M''(\omega) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'^2(\omega) + \varepsilon''^2(\omega)} \quad (1.5.15)$$

donde $M'(\omega)$ y $M''(\omega)$ son las partes real e imaginaria del módulo eléctrico, respetivamente. Este formalismo resulta especialmente interesante por permitir la conexión con el dominio del tiempo pero, también, permite analizar ciertas características de la respuesta eléctrica de un conductor iónico cuando se analiza simplemente $M^*(\omega)$ en el dominio de la frecuencia. En lo anterior se asume un sólo tiempo de relajación en el módulo eléctrico y no se usa la función de distribución del tiempo de relajación $g(\tau_0)$ propuesta por Moynihan que tiene la forma:

$$M^* = M_s \int_0^\infty g(\tau_0) d\tau_0 \left[\frac{(\omega\tau_0)^2 + i\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} \right] \quad (1.5.16)$$

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_s}{\sigma_0}, \quad M_s = \frac{1}{\varepsilon_s} \quad (1.5.17)$$

donde ε_s y σ_0 son la permitividad relativa independiente y límite de la conductividad a baja frecuencia respectivamente. Se asume $g(\tau_0)$ debido a que los materiales con esqueleto amorfo producen pozos de potencial con diferentes valores de energía, mientras que una estructura cristalina, presenta pozos de potencial de un solo valor de energía, fig. 1.5.2.

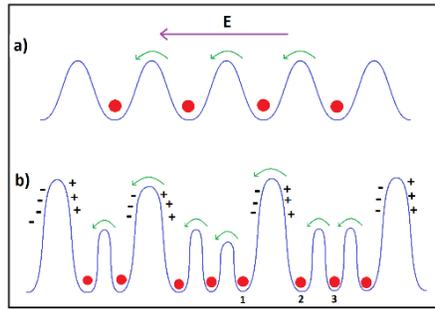


Figura 1.5.2: Representación esquemática de pozos de potencial: a) Cristal, b) Esqueleto amorfo.

La razón de usar un sólo tiempo de relajación es necesaria para hacer útil la ec. 1.5.18 que propuso Joncher, la cual se representa en las figuras de este subcapítulo [34].

En la fig. 1.5.3 se muestran las curvas obtenidas por cálculos numéricos para diferentes valores de β a partir de las soluciones de las Ec. (1.5.14) y (1.5.15), con la aplicación de las relaciones (1.5.17), de la Ec. (1.5.16) y considerando la función empírica de decaimiento (1.5.9).

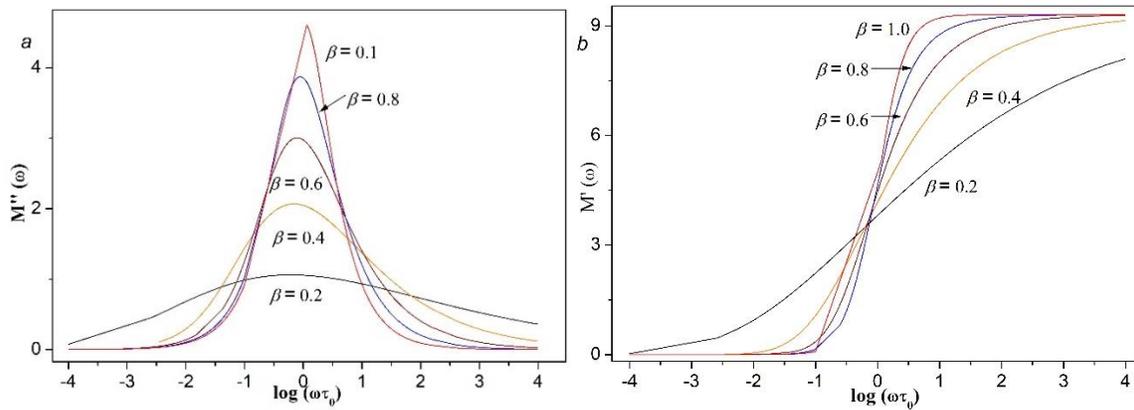


Figura 1.5.3: Parte imaginaria (a) y parte real (b) del módulo eléctrico en función de $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β .

Cuando se analiza el comportamiento de la conductividad iónica en el dominio de la frecuencia, se utiliza también el formalismo de la conductividad compleja [34,39,40,45], el

cual está relacionado con la permitividad eléctrica o con el módulo eléctrico a través de la relación:

$$\varepsilon^*(\omega) = \frac{\sigma^*}{i\omega\varepsilon_0} \quad o \quad M^*(\omega) = \frac{i\omega\varepsilon_0}{\sigma^*} \quad (1.5.18)$$

En el caso de los conductores iónicos, los resultados experimentales que apuntan a la existencia de saltos no-aleatorios de los portadores de carga son, por un lado, las dependencias potenciales observadas en las respuestas en frecuencia, por ejemplo, la conductividad eléctrica, y por otro lado, las funciones no exponenciales que describen la relajación temporal de las magnitudes físicas. De acuerdo con una concepción del movimiento iónico en el que únicamente intervinieran saltos aleatorios, la conductividad eléctrica no debería mostrar dispersión alguna en frecuencia sino que debería mostrar un valor constante para todas las frecuencias que además correspondería al valor de la conductividad-dc (ver fig. 1.5.4 para el caso $\beta = 0$, línea suave), mientras que las relajaciones en el dominio del tiempo deberían ser perfectamente exponenciales, pero, ninguna de las dos situaciones coincide con lo que se observa experimentalmente ya que son curvas exponenciales no perfectas. Este comportamiento de la conductividad eléctrica constituye la principal característica de lo que Jonscher llamó “respuesta dieléctrica universal” [34] y se pone de manifiesto en sus representaciones gráficas como función de la frecuencia en una escala doble-logarítmica. En este tipo de gráficas aparece una región dispersiva caracterizada a frecuencias elevadas por una pendiente constante n que corresponde a una ley del tipo $\sigma' \propto \omega^n$, donde el valor de n está siempre restringido al rango $0 < n < 1$ mientras que a bajas frecuencias la conductividad permanece prácticamente constante. Esta dispersión cualitativa se puede expresar de la forma:

$$\sigma'(\omega) - \sigma_0 = \Delta\sigma = \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^n + A\omega \quad (1.5.19)$$

donde σ_0 es la conductividad de largo alcance o DC, ω_p es la frecuencia de relajación $f_p/2\pi$ característica de la conductividad que marca el cambio de régimen, es decir, de la región potencial (o de corto alcance, conductividad AC) a la región constante de la conductividad-

DC. El parámetro n es una medida del grado de interacción del movimiento de portadores de carga. El parámetro A en el segundo término de la Ec. 1.5.19, se encuentra experimentalmente para muchos sistemas conductores iónicos tomando valores pequeños y varía muy poco con la temperatura [34,40,45].

En una revisión hecha por Jonscher [28] se pueden encontrar multitud de ejemplos de esta dependencia potencial que, por otro lado, no son exclusivos de conductores iónicos sino que también son frecuentes en la respuesta dieléctrica de polímeros, semiconductores y otros sistemas ordenados y desordenados. Lo cierto es que, aunque los resultados experimentales son consistentemente incompatibles con la idea de saltos aleatorios, aún no se ha podido establecer de forma inequívoca la causa que da lugar a este “frenado” real o aparente del proceso de relajación, aunque en general se piensa que es debido a la interacción mutua entre las distintas unidades elementales del sistema en estudio. Ello convierte a la relajación en un problema de muchos cuerpos y los distintos modelos que se han formulado al respecto para explicar este proceso suelen basarse en efectos cooperativos o de correlación. Entre todos los modelos propuestos a la fecha, merecen especial atención los llamados “Jump Relaxation Model” (JMR) propuesto por K. Funke [42] y “Coupling Model” (CM) propuesto por K.L. Ngai [45,46]. Independientemente de su causa, y ya que el tipo de respuesta observada es universal, su origen debe residir en algo muy general, que no obedezca a características o propiedades propias del sistema. Aún más de cien años después de los experimentos de Kohlrausch, la explicación del porqué de la existencia de una relajación no exponencial, sigue indudablemente abierta a discusión.

La fig. 1.5.3 muestra las curvas de $\log(\sigma')$ en función $\log(\omega\tau_0)$ obtenidas por análisis numérico para diferentes valores de β . El comportamiento de Debye corresponde a $\beta=0$; observe que la curva de la conductividad no es constante en ningún rango de frecuencia.

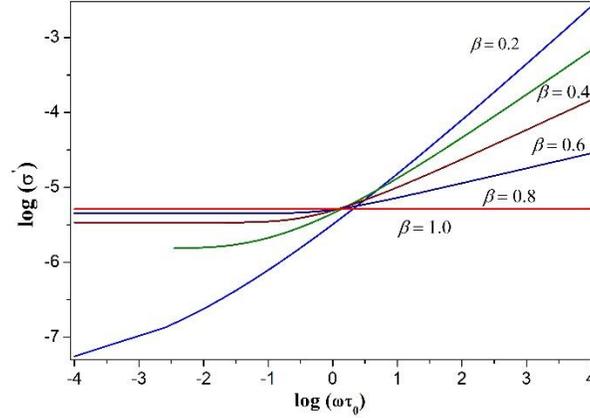


Figura 1.5.4: (a) Curvas de $\log(\sigma')$ en función $\log(\omega\tau_0)$ para diferentes valores de β . Comportamiento tipo Debye corresponde a $\beta = 0$.

1.6. Conducción por polarones

Un polarón se forma cuando un electrón es atrapado por una nube electrónica producida por una red amorfa o cristalina iónica, esto hace que el polarón interactúe con los fonones de la red y se explique a través de esta interacción. Este auto-atrapamiento del electrón genera un potencial negativo y es dado por:

$$V_p(r) = \frac{-e^2}{\epsilon_p r_p} ; \quad \frac{1}{\epsilon_p} = \frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon_1} \quad (1.6.1)$$

El potencial está dado por el desplazamiento de los iones, donde e es la carga del electrón, r_p es el radio del polarón, ϵ_1 y ϵ_∞ son las constantes dieléctricas estática y a altas frecuencias respectivamente. La masa efectiva del electrón (m^*) es grande haciendo que su energía cinética $\hbar^2 \pi^2 / 2m^* r_p^2$ en el pozo de potencial localizado sea pequeña y por lo tanto despreciable. Si todos los fonones se asumen iguales, r_p puede ser calculada, al cumplirse esta condición el polarón recibe el nombre de “small polaron”.

Este small polaron cede energía para polarizar el medio y es igual a $\frac{1}{2} e^2 / \epsilon_p r_p$ quedando la energía de enlace del polarón en términos de la polarización como:

$$-W_p = -\frac{1}{2} \frac{e^2}{\epsilon_p r_p} \quad (1.6.2)$$

El otro extremo es cuando m^* no es grande y el polarón es llamado “large polaron” y se le suma a la energía del polarón su energía cinética, la cual no es despreciable en este caso. En este trabajo se utiliza la teoría de small polaron por lo tanto no se profundizará en el large polaron.

Entre el electrón y el fonón existe una constante de acoplamiento dada por:

$$\alpha^2 = (e^2/\epsilon_p)^2 m^*/2\hbar^3 \omega_f ; \quad m_p = 0.02 m^* \alpha^4 \quad (1.6.3)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida, ω_f es la frecuencia del fonón y m_p la masa efectiva del polarón.

La polarización entre el electrón y la red que crea el acople y, subsecuentemente, el polarón, se explica esquemáticamente en la fig. 1.6.1. Dos aniones I, II (fig. 1.6.1.a) generan dos bandas de energía donde $\hbar\omega$ es la energía fonón ($\omega = 2\pi\nu$), R es la distancia entre los dos aniones, W_H es la energía requerida para el salto si $J=0$ cuando los dos aniones crean potenciales iguales y J' es la energía entre las dos líneas punteadas cuando los dos aniones crean los potenciales. Existen dos tipos de saltos y dependen del valor de J y J' , si J cumple con la ec. 1.6.6 y $J' < \frac{1}{2}W_p$, el salto será no-adiabático lo cual indica que la oportunidad de saltar la barrera de energía del electrón de un anión a otro durante el estado excitado será pequeña. Si J cumple con la ec. 1.6.5 y $J' \sim \frac{1}{2}W_p$, el salto será adiabático representando que los aniones están lo suficientemente cerca para que el electrón por *tunneling* pase el estado excitado de un anión a otro varias veces, esto es debido a que el tiempo de salto entre aniones es mucho mayor que el periodo de vibración de la red haciendo que la probabilidad de salto sea mayor en comparación con el caso no-adiabático. W_H y J son dados por:

$$W_H = \frac{1}{4} \frac{e^2}{\epsilon_p} \left(\frac{1}{r_p} - \frac{1}{R} \right) \quad (1.6.4)$$

$$J > \left(\frac{2k_B T W_H}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\hbar\nu}{\pi} \right) \quad \text{salto adiabático} \quad (1.6.5)$$

$$J < \left(\frac{2k_B T W_H}{\pi} \right)^{1/4} \left(\frac{\hbar\nu}{\pi} \right) \quad \text{salto no-adiabático} \quad (1.6.6)$$

donde h es la constante de Planck, ν es la frecuencia del fonón, T es la temperatura [48-49]. En compuestos donde la banda de energía es generada por iones que tienen dos estados de oxidación diferentes y su concentración se determina por:

$$N = 2 \left[\frac{dP_w}{M_{P_w}} \right] N_A \quad (1.6.7)$$

donde d es la densidad del compuesto, P_w es la fracción en peso de iones con diferente valencia, M_{P_w} es el peso molecular del compuesto y N_A es el numero de Avogadro [50]. La distancia media entre ellos es:

$$R = \left(\frac{1}{N} \right)^{1/3} \quad (1.6.8)$$

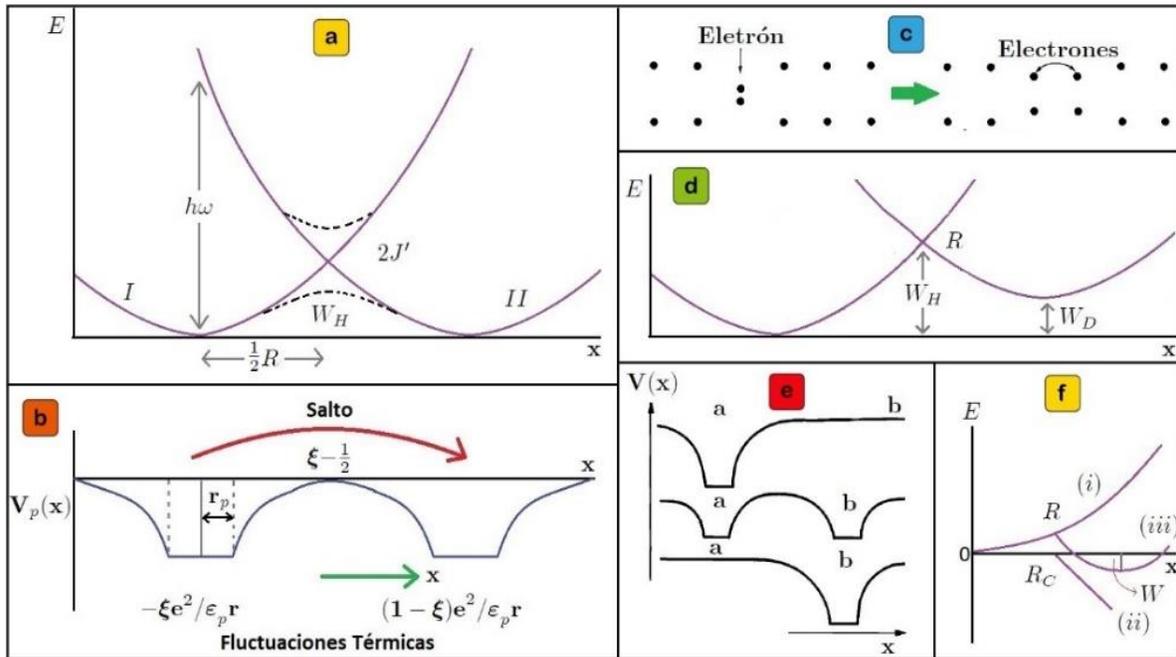


Figura 1.6.1: a) Energía del electrón en un par de aniones en función del parámetro x . b) Pozos de potencial debidos a la polarización de una red iónica alrededor del electrón atrapado cuando salta. c) Izq: Un polarón. Der: Estado excitado que debe formarse antes que el electrón salte. d) Salto en un electrón entre dos pozos de potencial separados por una energía W_D cuando se forma el polarón. e) Pozos de potencial a y b antes del salto, cuando se activan térmicamente generando que el electrón se mueva y después del salto. f) Energías involucradas en el proceso del polaron en una red 3D cuando el electrón es atrapado.

En la fig. 1.6.1.b se muestran los pozos de potencial dados en el proceso del movimiento del polarón que dependen de ξ que introduce la dependencia de la fluctuación térmica y el salto del polarón entre dos iones adyacentes sólo se dará si se supera la fluctuación térmica de $\xi - 1/2$. También se señala que es el radio del polarón y el término r en $-\xi e^2/\epsilon_p r$ o $(1 - \xi)e^2/\epsilon_p r$ el cual está relacionado con el radio requerido para formar el polarón [48], este tipo de potenciales se mantienen para múltiples polarones en la red ya que son los responsables del desplazamiento de un centro a otro.

El radio promedio del polarón de un compuesto está dado por:

$$r_p = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{1/3} \frac{R}{2} \quad (1.6.9)$$

La fig. 1.6.1.c y 1.6.1.e muestran el proceso de salto explicado por Mott [48] en el que un sólo polarón entre dos iones a, b generan un pozo de potencial el cual es intrínseco al polarón y se transfiere del ion a al ion b. Los componentes de la energía cuando el electrón es atrapado se muestran en la fig. 1.6.1.f y éstas corresponden a: (i) energía elástica, (ii) energía del electrón y (iii) la energía total W o energía de activación para el salto del polarón. El salto del polarón es condicionado por una distancia crítica R_c la cual si se supera no ocurre el salto ya que el electrón alcanza una energía crítica E_c en la cual no se pasa al siguiente estado localizado. La energía W está dada por la suma de la energía del salto de polarón W_H y la energía de separación de los estados localizados W_D (distorsión de la red, fig. 1.6.1.d) cuando es menor que la energía de fonón deforma el potencial y el diámetro del estado localizado (similar a las bandas de energía en un semiconductor). Cuando es mucho menor que la energía del fonón y el salto es por polarones, la energía de activación ocurre cuando $T > 1/2\theta_D$, donde θ_D es la temperatura de Debye, estableciendo las siguientes condiciones:

$$W = W_H + \frac{1}{2}W_D \quad \text{si} \quad T > \frac{1}{2}\theta_D \quad (1.6.10)$$

$$W = W_H \quad \text{si} \quad T < \frac{1}{4}\theta_D \quad (1.6.11)$$

donde θ_D es definida por $\hbar\omega = k_B\theta_D$ [50] y representa la temperatura característica de la frecuencia del fonón. $W_H = W_p/2$ y $W_D = n/\hbar\omega$ siendo n la cantidad de fonones emitidos por polarones de tal forma que la probabilidad de salto es:

$$P_{salto} = C \exp\left(-\frac{W_H}{\frac{1}{4}\hbar\omega}\right) \exp\left(-\frac{W_D}{k_B T}\right) \quad (1.6.12)$$

donde C es la constante de difusión [47-49]. La conducción polarónica apropiada para los materiales amorfos es dada por:

$$\sigma = (v_0 N e^2 a^2 / k_B T) c(1 - c) e^{-2\alpha a} e^{-W/k_B T} \quad (1.6.13)$$

donde a es el espacio entre sitios y suele relacionarse con R , N es el número de iones con dos estados de valencia que participan en la conducción, c es la fracción de sitios ocupados por los electrones en el estado de valencia más baja, v_0 es la frecuencia de salto y α es la probabilidad de *tunneling*. Los parámetros c , W , N y a varían con la proporción y naturaleza de los iones metálicos. A partir de esta ecuación se realiza una gráfica tipo Arrhenius de la cual se puede hallar la temperatura de Debye y obtener valores de la frecuencia del fonón. Como se muestra en la fig. 1.6.1.e al tener estas bandas de energía existe una energía de Fermi (E_F) con una cantidad de estados [51] dada por:

$$N(E_F) = \frac{3}{4\pi R^3 W} \quad (1.6.13)$$

Por último, cabe resaltar que cuando la conducción polarónica en materiales vítreos iónicos está acompañada de conductividad iónica se denomina conductividad mixta.

1.7. Importancia de los electrolitos vítreos en las baterías

El desarrollo de nuevos electrolitos sólidos es fundamental para mejorar la capacidad de carga de las baterías en estado sólido y poder reemplazar las baterías en estado líquido, uno de los grandes inconvenientes es el costo en su fabricación industrial

mientras que el mayor de los beneficios es que dan lugar a dispositivos más seguros por minimizar el riesgo de explosión.

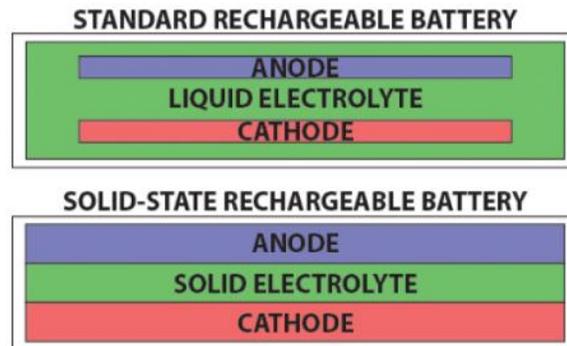


Figura 1.7.1: Esquema de baterías en estado líquido y sólido.

En este contexto, los electrolitos vítreos juegan un rol importante por su bajo costo de fabricación y su capacidad de ser modelados en cualquier forma por sus propiedades isotrópicas. El desarrollo actual por parte de John Goodenough (premio nobel Química 2019) de una batería cuyo electrolito está formado por cristales en porciones de vidrio mezclado con varios metales, con tres veces más capacidad de carga que las baterías actuales y que podría soportar hasta 23000 ciclos de carga y descarga. La empresa que aporta los fondos para esta novedosa batería es Hydro Quebec, y ésta sería la primera batería de “tercera generación”, siendo las baterías en uso actual las de “segunda generación” como las de la Compañía de Mercedes Benz que emplean un electrolito orgánico, donde el movimiento de iones es más dificultoso que en los electrolitos inorgánicos [51].

Las baterías sólidas de iones de litio darían cuenta de un:

- Menor peso y tamaño que las baterías actuales.
- Menores pérdidas de carga por no usarse y mayor poder de carga.
- Mínimo efecto de memoria por carga y descarga.

Pero también presentan ciertas desventajas:

- Proceso de envejecimiento, durabilidad entre 3 a 4 años.
- Reacción a altas temperaturas, cuando se alcanza ciertas temperaturas desde el primer minuto empiezan a degradarse.
- Daño total en el electrolito si éste se descarga por completo, siendo obligación mantener un mínimo de carga almacenada [52].

El estudio del envejecimiento en electrolitos vítreos es fundamental para entender los fenómenos que ocurren, comprender el fenómeno de la desvitrificación es fundamental para poder desarrollar baterías con materiales vítreos las cuales podrían tener capacidades de almacenamiento de energía superiores a las conocidas [53].

Referencias:

1. J. M. F. Navarro; El vidrio; ISBN: 9788400081584, 2003.
2. V. A. Ferrandis; El vidrio en la tecnología moderna; Madrid: ISBN: 84-600-5977-4, 1973.
3. J. Aramberrí; Vidrio: arte, industria, sociedad; País Vasco: Fabrikart 16-31. ISSN: 1578-5998, 2010.
4. C. Kittel; Introducción a la física del estado sólido; Barcelona: REVERTÉ S.A. ISBN: 84-291-4317-3, 2003.
5. C. A. Angell; Relaxation in Complex Systems; Natl. Tech. Inf. Ser. 1985.
6. E. Donth; The glass Transition; ISBN: 3-540-41801-6, 2001.
7. Angel, C. A; Perspective on the Glass Transition; 49, 863-871. 1988.
8. Angell, C. A., Mckenna, G. B., Mcmillan, P. F. and Martin, S. W; Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids; Journal of applied physics volume 88, Number 6. 2000.
9. <http://image.slidesharecdn.com/estadosmateria-120319180842-phpapp01/95/estados-de-la-materia-7-638.jpg?cb=1361964686>.
10. M. Henkel et al; Ageing and the Glass Transition; Lect. Notes Phys. 716 (Springer, Berlin Heidelberg. ISSN: 0075-8450. 2007.
11. C. I. Pilar; Estudio de la relajación estructural de poliésteres lineales mediante análisis térmico; tesis maestría. 1994.
12. T. G. Fox and P. J. Flory; Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight; J. Appl. Phys., 21, 581. 1950.
13. Steve W. Martin; Ionic Conduction in Phosphate Glasses; J. Am. Ceram. Soc., 74 1767-84. 1991.
14. P.S. Rao et al; Effect of Bi₂O₃ proportion on physical, structural and electrical properties of zinc bismuth phosphate glasses; Journal of Non-Crystalline Solids 357. 3585-3591. 2011.
15. A. Musinu, G. Piccaluga and G. Pinna; Structural properties of lead-iron phosphate glasses by x-ray diffraction; Journal of Non-Crystalline Solids 122. 52-58. 1990.
16. Mingwei Lu; The crystallization and structure features of barium-iron phosphate glasses; M. Lu et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 148. 1-6. 2015.
17. S. Rani; Effect of Bi₂O₃ on the dynamics of Li⁺ ions in Li₂O·P₂O₅ glasses; J Mater Sci. 44:5781-5787. 2009.
18. K. J. Rao; Structural Chemistry of Glasses; ISBN: 0080439586. 2002.
19. Anderson, O. L. and Stuart, D. A; Calculation of Activation Energy of Ionic Conductivity in Silica Glasses by Classical Methods; J. Am. Ceram. Soc. 37, 573. 1954.
20. D. K. Mcelfresh, D. Howtt; Activation Enthalpy for Diffusion in Glass; J. Am. Ceram. SOC., 69 [10] C-237-C-238. 1986.

21. S. W. Martin, C.A. Angell; De AND ac conductivity in wide composition range $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$ glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids* 83. 185-207. 1986.
22. Angell, C. A., Mckenna, G. B., Mcmillan, P. F. and Martin, S. W; Relaxation in glass forming liquids and amorphous solids; volume 88, number 6. 2000.
23. J. L. Souquet; Ionic transport in amorphous solid electrolytes; *Ann. Rev. Mater. Sci.* 11:211-31. 1981.
24. Tsutomu Minami; fast ion conducting glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids* 73. 273-284. 1985.
25. G.N. Greaves; EXAFS and the structure of glass; *Journal of Non-Crystalline Solids* 71. 203-217. 1985.
26. G. N. Greaves y E. A. Davis; A continuous random network model with three-fold Coordination; *Philosophical Magazine* 29, 1201. 1974.
27. G. N. Greaves y K. L. Ngai; Reconciling ionic-transport properties with atomic structure in oxide glasses; *Phys. Rev. B* 52, 6358. 1995.
28. Jonscher, A. K; A new understanding of the dielectric relaxation solids; *J. Mater. Sci.* 16, 2037-2060. 1981.
29. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R; Impedance Spectroscopy. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications; ISBN: 0-471-64749-7. 2005.
30. Feldman, Y., Puzenko, a. & Ryabov, Y; Dielectric relaxation phenomena in complex materials. Fractals, diffuse; *Relax. Disord. Complex Syst. A Spec. Vol. Adv. Chem. Phys.* 133, 125. 2006.
31. P. Debye; *Polar Molecules*; 1929.
32. H. Frohlich; *Theory of dielectrics, Dielectric constant and loss dielectric*; 1950.
33. C. Smythe; *Dielectric Behavior and Structure*; 1955.
34. Jonscher A. K; *Dielectric relaxation in solids*; ISBN: 0-9508711-0-9, 1983.
35. Antonio y Demetrio Spurz ; *Tiempo de relajación en los dieléctricos polares*; Universidad de Oviedo, *Revista de la Facultad de Ciencias*, XIII(2), 13-32. 1972.
36. N. G. McCrum; *Principles of Polymer Engineering*; ISBN 978-0-19-856526-0. 1997.
37. J. D. Ferry; *Viscoelastic Properties of polymer*; John Wiley and Sons, N. Y. ISBN: 0-471-04894-1. 1980.
38. G. Williams and D. C. Watts; Further Considerations of Non Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function; *Trans. Faraday Soc.*, **67**. 1323. 1971.
39. K. L. Ngai, C. T. Moynihan; *The Dynamics of Mobile Ions in Ionically Conducting Glasses and Other Materials*; *MRS Bull.* **23**. 51. 1998.
40. K. L. Ngai, in: R. Richert and A. Blumen (eds.); *Effects of disorder on relaxation processes*; Springer-Verlag, Berlin, 1994.
41. K. Funke, R. D. Banhatti; Modelling frequency-dependent conductivities and permittivities in the framework of the MIGRATION concept; *Solid State Ionics* 169. 1-8. 2004

42. K. Funke, Prog; Jump relaxation in solid electrolytes; Solid St. Chem., **22**, 111. 1993.
43. Vanessa N. Santos; Electrochemical and Monte Carlo studies of self-assembled trans-[Fe(cyclam)(NCS)₂]⁺ complex ion on gold surface as electrochemical sensor for nitric oxide; Electrochimica Acta 91, 1– 10. 2013.
44. I. M. Hodge, K.L. Ngai, C.T. Moynihan; Comments on the electric modulus function; J. Non-Cryst. Solids 351, 104-115. 2005.
45. K. L. Ngai; Analysis of NMR and conductivity-relaxation measurements in glassy Li₂S-SiS₂ fast-ion conductors; Phys. Rew. B 48(18), 13481. 1993.
46. G. Williams and D. C. Watts; Non-Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour Arising from a Simple Empirical Decay Function; Trans. Faraday Soc., 170, 66, 80. 1969.
47. N. F. Mott., E. A. Davis; Electronic processes in non-crystalline materials; ISBN 978-0-19-964533-6. 2012.
48. I.G. Austin & N.F. Mott; Polarons in Crystalline and Non-crystalline Materials; 1969.
49. A. M. Al-Syadi; Grain size effects on the transport properties of Li₃V₂(PO₄)₃ glass-ceramic nanocomposites for lithium cathode batteries; J Mater Sci: Mater Electron. 2016.
50. Sergei L. Pyshkin and John M. Ballato; Optoelectronics and advanced materials; ISBN 978-953-51-0922-8. 2013.
51. Gonzalo García; Baterías de litio-vidrio: tres veces más de capacidad energética y vida infinita. Divulgación científica. 2020.
52. Prashant Mishra; Lithium Ion Battery: An Era of Portable Energy and the Nobel Prize 2019; Advanced Materials Proceedings, 4(4), 134-135. 2019.
53. John C. Mauro; Grand challenges in glass science; Frontiers, 1, 20, 1. 2014.

Capítulo 2

Objetivos

El presente trabajo de Tesis se ha realizado con la finalidad de diseñar y estudiar las propiedades de nuevos materiales vítreos que puedan ser utilizados como electrolitos sólidos en dispositivos electroquímicos acumuladores de energías alternativas. Particularmente, se buscaron desarrollar nuevas formulaciones en estado vítreo utilizando óxidos de bajo impacto ambiental donde el portador de carga sea el ion litio. Del estudio de las características estructurales de la matriz vítrea y su relación con la respuesta eléctrica, se espera haber contribuido al conocimiento que se requiere para el diseño inteligente de este tipo de materiales.

Los objetivos específicos que se desarrollaron para alcanzar el objetivo general se enumeran a continuación:

- Se sintetizaron por el método del quenching dos familias de matrices vítreas, una a base de fosfatos y otra a base de boratos para ser evaluadas como potenciales electrolitos sólidos de litio.
- Se diseñó una celda especial para las medidas para espectroscopia de impedancia en un rango extendido de temperatura (39K – 850K) para ser usada con atmósfera controlada (helio, vacío y regular).
- Se realizó un estudio del envejecimiento del material de fosfato. Se establecieron metodologías de análisis mediante el uso de los formalismos de la respuesta de la impedancia.
- Se propuso un nuevo método para el análisis del fenómeno de nucleación y crecimiento de cristales en una matriz vítrea que podría ser de aplicación en la fabricación controlada de vitrocerámicos por nucleación homogénea.
- Se estudió el fenómeno de interacción de la conductividad iónica y polarónica (mixta) en un conjunto de matrices de óxidos de fósforo, de boro y telurio modificadas con metales de transición.
- Se buscó establecer una explicación detallada de la relación existente entre la conductividad eléctrica de una matriz vítrea y las características fundamentales del esqueleto vítreo.

Capítulo 3

Fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas, métodos de preparación de materiales y montaje experimental.

3. Fundamentos teóricos de las técnicas experimentales utilizadas, métodos de preparación de materiales y montaje experimentales

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En 1895 el físico Wilhelm korand Röentgen (1845-1923) en la Universidad de Wurzburg, Alemania, experimentando con el tubo de Crookes observó que la luz al interactuar con objetos sólidos producía sombras en éstos y en el vidrio del tubo. En una variante experimental, cubrió con papel negro el tubo para impedir la entrada de luz exterior y por casualidad a corta distancia se hallaba una pantalla de platinocianuro de bario el cual presentó fluorescencia. Röentgen, después de meticulosos experimentos llegó a la conclusión que había una luz invisible que provocaba esta fluorescencia y la llamó RAYOS X. Este accidental descubrimiento se extendió a numerosas aplicaciones como por ejemplo, en medicina para observar el interior del cuerpo.

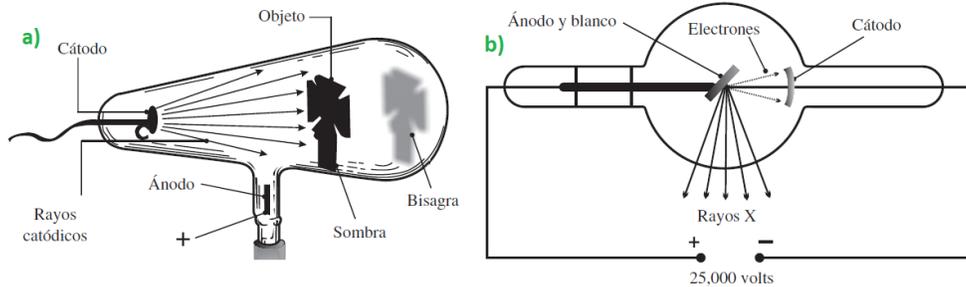


Figura 3.1.1: a) Tubo de Crookes. b) Tubo primitivo de rayos X.

El funcionamiento de un tubo de rayos X requiere una gran aceleración de electrones la cual se logra con una diferencia de potencial de miles de voltios entre el cátodo y el ánodo, los cuales al colisionar en una superficie metálica (ánodo) generan los rayos X. Como toda onda de luz puede ser difractada por una red, considerando que en este caso la longitud de onda es del orden de la distancia entre átomos que componen la materia llevó a Max Von Laue (1879-1960) a sugerir que el arreglo regular de los átomos de los cristales podría difractar los rayos X encontrando que la distancia entre átomos es de 10^{-7} - 10^{-8} cm.

Explicó que la difracción sólo ocurrirá cuando la longitud de onda incidente, λ , se encuentre con los planos de átomos que estén separados una distancia d y con un cierto valor de ángulo θ . Basándose en esta idea Willian Henry Bragg y su hijo William Lawrence Bragg, en 1913, perfeccionaron el concepto de difracción por los átomos de los cristales deduciendo la ec. que lleva su nombre, la ley de Bragg y que es descripta por la ecuación:

$$n\lambda = 2d\text{sen}(\theta) \quad (3.1.1)$$

donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d es la distancia entre los planos de la red cristalina y θ es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión los cuales deben ser iguales, ver figura 3.1.2.

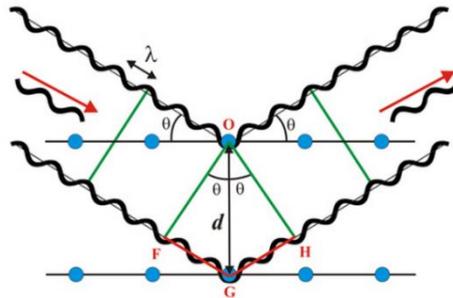


Figura 3.1.2: Esquema de difracción de rayos X para obtención de la ley de Bragg [1]

Por lo tanto, la energía de los fotones de rayos X está dada por la relación:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1.2)$$

La dispersión encontrada por la ley de Bragg fue explicada por Arthur Holly Compton (1892-1962) en 1923, quién suponiendo que los fotones de rayos X tenían momento, explicó de forma correcta el cambio en la longitud de onda de los rayos X dispersados por la materia, ya que los rayos X primarios eran menos penetrantes que los rayos X secundarios fig. 3.1.3.

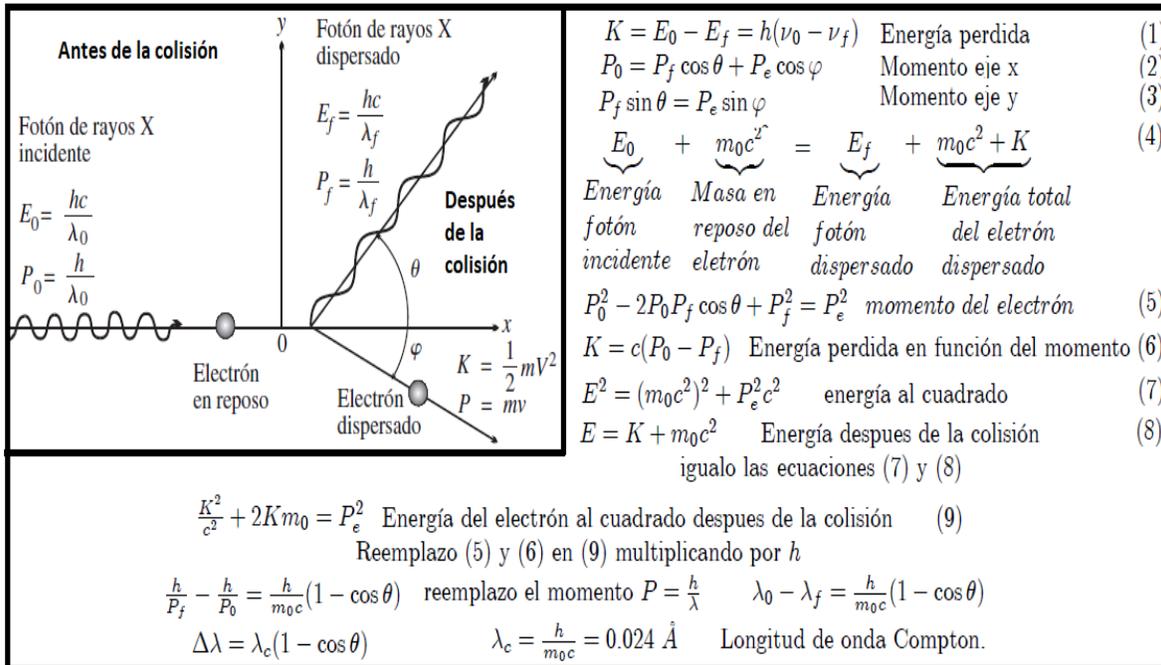


Figura 3.1.3: Efecto Compton. P: Momento. E: Energía. λ : Longitud de onda. h: Constante de Planck. m_0 : Masa del electrón. K: Energía perdida del fotón. θ y φ : Ángulos de dispersión del fotón y electrón respectivamente. c: Velocidad de la luz [2].

La difracción de rayos X es una técnica de estudio, en principio, no destructiva para el análisis de materiales. La aplicación fundamental es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina y su estructura, aunque también sirve para el análisis cuantitativo, la determinación de tamaños de cristales, la determinación del coeficiente de dilatación térmica, así como para cálculos sobre la simetría del cristal y en especial, para la asignación de distancias en determinadas familias de planos para la obtención de los parámetros de la red.

La longitud de onda de los Rayos X va desde 0.5 hasta 5 Angstrom y su energía es del orden de 12.3 KeV.

La cristalografía de rayos X utiliza un haz de rayos X que se divide en varias direcciones debido a la simetría y agrupación de los átomos (fig. 4.1.4) y da lugar a un patrón de picos de diferentes intensidades [1], en cambio, cuando se trata de materiales amorfos se presentan curvas suaves sin picos como se muestra en la fig. 3.1.4.

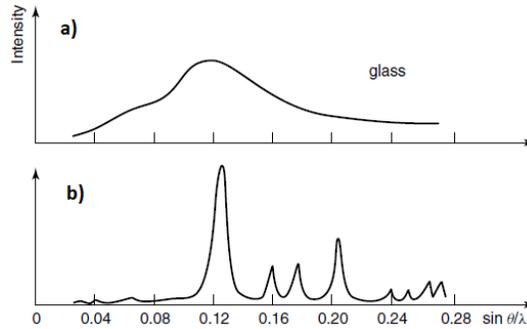


Figura 3.1.4: a). Diagrama de rayos X de un vidrio. b). Diagrama de rayos X de un material cristalino [3].

Los materiales cristalinos se presentan en 14 redes de Bravais y múltiples grupos de simetría, estos presentan planos cristalográficos responsables de la dispersión de los rayos X y se los identifica por los índices de Miller [h,k,l], la fig. 3.1.5 muestra un ejemplo [3].

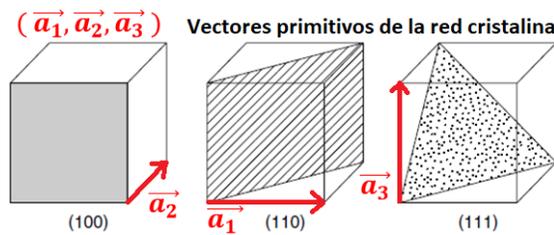


Figura 3.1.5: Algunos planos cristalográficos de la red cúbica simple y los vectores primitivos de la red cristalina [3].

La explicación de que los materiales cristalinos presentan picos de difracción se debe a que todo cristal tiene asociada dos redes, una red cristalina con vectores primitivos $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ y una red recíproca con vectores axiales $(\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3)$ que se definen y deducen respectivamente en las figs. 3.1.5 y 3.1.6. Por el contrario, los materiales amorfos presentan estructura al azar (sin vectores primitivos), no tienen red recíproca asociada y por ende carecen de planos de átomos que satisfacen la conclusión de Laue y no es posible definir una esfera de Ewald [2,4-5].

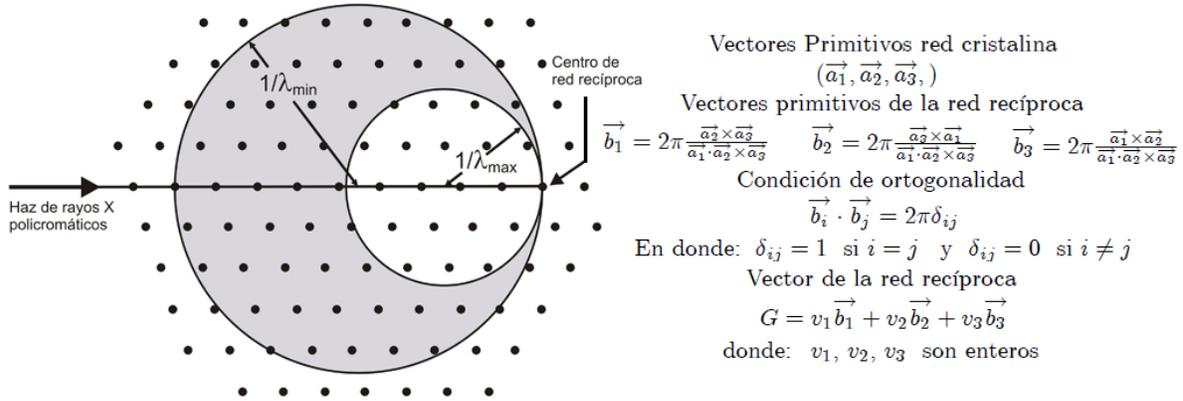


Figura 3.1.6: Esfera de Ewald (radio: $1/\lambda$) y deducción de los vectores de la red recíproca de una red cristalina.

El método del polvo es el más usado para realizar DRX, en el cual la muestra se pulveriza y se le asocia con un material policristalino. El material está formado por partículas cristalinas orientadas al azar para asegurar que esto se refleje en las medidas, la muestra se hace girar en el haz incidente de rayos X durante la exposición.

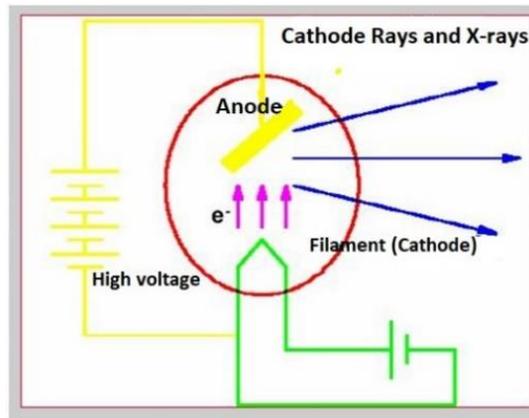


Figura 3.1.7: Esquema del tubo de rayos X.

3.2. Espectroscopia de impedancia (EI)

El concepto de EI fue introducido por primera vez por Oliver Heaviside [8] en el año 1886, y es un concepto más general que el de resistencia debido ya que toma en cuenta las diferencias de fase entre voltaje y corriente cuando se utiliza una perturbación periódica.

La impedancia fue poco después desarrollada en términos de diagramas de vectores y en representación compleja por A. E. Kennelly y C. P. Steinmetz. Actualmente es una técnica muy utilizada para la caracterización de las propiedades eléctricas de materiales [8].

Esta técnica consiste en la aplicación de una perturbación de V o I en función de la frecuencia ω y de pequeña amplitud sobre una muestra entre dos electrodos, permitiendo así hacer medidas en el equilibrio o estado estacionario de la forma que:

$$V = V_0 \sin(\omega t) \quad (3.2.1)$$

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (3.2.2)$$

Si V es el voltaje aplicado en un tiempo t , cuya amplitud y frecuencia angular son V_0 y $\omega = 2\pi f$, la respuesta del sistema será una corriente armónica I a un tiempo t , con amplitud I_0 , que tiene la misma frecuencia ω del voltaje aplicado pero que podrá presentar un desplazamiento de fase φ de la corriente con respecto al voltaje aplicado. Teniendo en cuenta lo anterior, definimos la impedancia Z , de forma análoga a la resistencia de un circuito común (ley de Ohm), es decir, la relación entre el voltaje y la corriente será:

$$Z = \frac{V}{I} = Z_0(\cos\varphi + i\sin\varphi) = Z' + iZ'' \quad (3.2.3)$$

$$\text{o} \quad Z = \frac{V}{I} = \frac{V_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (3.2.4)$$

$$\text{considerando que: } \cos\varphi + i\sin\varphi = \exp(i\varphi) \quad (3.2.5)$$

Z' y Z'' son llamadas resistencia y reactancia y la amplitud de la impedancia es:

$$Z_0 = \frac{V_0}{I_0} \quad (3.2.6)$$

Los valores de la impedancia medidos experimentalmente se suelen representar a través de los diagramas de Nyquist o de Bode. En los diagramas de Nyquist se representa la parte imaginaria de la impedancia en función de la parte real, mientras que en los diagramas

de Bode se representa el logaritmo del módulo de la impedancia y el ángulo de fase en función del logaritmo de la frecuencia [9]. El tratamiento de los datos se realiza mediante la formulación de un circuito equivalente que reproduzca el espectro de impedancia obtenido en el experimento, dicho circuito incluye elementos como resistencias, condensadores, elementos de fase constante (CPE) y en algunos casos, inductores.

El método más popular para procesar e interpretar los resultados de impedancia es el diagrama de Nyquist, Z' vs Z'' (fig. 3.2.1.a), pero también, se recurre frecuentemente a los formalismos alternativos como la admitancia Y^* , la permitividad ϵ^* y el módulo eléctrico M^* (fig. 3.2.1.b) ya que proporcionan información adicional, la cual no se obtiene del diagrama de Nyquist.

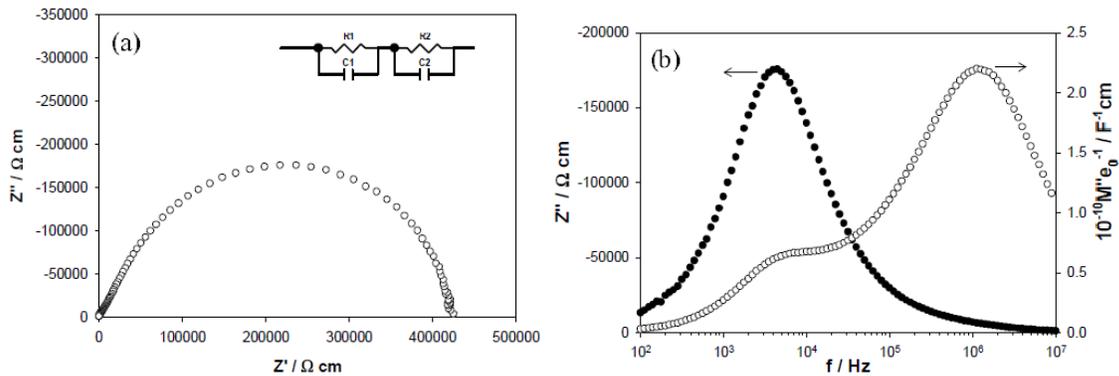


Figura 3.2.1: Gráficos de impedancia representados en formato de plano complejo de la impedancia (a) y espectroscópicas de los componentes imaginarios M'' y Z'' (b). El circuito equivalente utilizado para interpretar los datos se muestra en el margen superior derecho de la figura (a) [10].

El tamaño del arco en el diagrama de Nyquist (fig. 3.2.1.a) es directamente proporcional a la resistencia del elemento, por tanto, si en un material hay regiones menos resistivas que en otras regiones, su arco va a ser muy pequeño estando dentro del arco que tiene mayor resistencia, observándose una deformación en los extremos ya sea a baja o alta frecuencia y en estos casos el semicírculo se ve asimétrico en uno de sus extremos. Los materiales que presentan homogeneidad en toda su extensión suelen presentar un arco sin asimetrías. Otro caso que suele presentarse bastante es cuando el arco no intercepta en el

origen, indicando que existe otro elemento a altas frecuencias. La representación del espectro imaginario M'' vs frecuencia es dada por:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + M'' \quad (3.2.7)$$

donde i es la unidad imaginaria, ω la frecuencia angular, C_0 es la capacidad en el vacío, $M' = \omega C_0 Z''$ y $M'' = \omega C_0 Z'$. El interés de representar los datos en espectros de Z'' y M'' es debido a que evidencian diferentes características de la muestra. La gráfica de reactancia (Z'') vs la frecuencia (Hz) destaca los elementos más resistivos en la muestra mientras que la del módulo eléctrico imaginario (M'') vs frecuencia (Hz) destaca aquellos elementos con la menor capacidad.

En el ejemplo de la fig. 3.2.1.a. se observa un único arco que muestra una ligera desviación de la idealidad a altas frecuencias, en la fig. 3.2.1.b. de Z'' vs frecuencia se observa un único pico correspondiente al arco observado en éste diagrama de Nyquist, mientras que la gráfica de M'' vs frecuencia se observan dos máximos. El pico de alta frecuencia de M'' corresponde a la respuesta eléctrica del interior del grano mientras que el de baja frecuencia corresponde a la respuesta eléctrica de la superficie entre granos [10].

Los valores de capacitancia y resistencia se pueden obtener por medio de un circuito RC en paralelo (o combinaciones más apropiadas) que simulen el/los arco/s del diagrama de Nyquist, en este tipo de circuitos la impedancia total es la suma de los inversos de las impedancias y la resistencia es $Z_R = R$ en su intercepción a bajas frecuencias con el eje Z' , mientras que la impedancia del condensador es $Z_C = 1/i\omega C$.

$$\frac{1}{Z_T} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{R}{1+i\omega RC} \quad (3.2.8)$$

donde la parte real e imaginaria de la impedancia compleja $Z^* = Z' + iZ''$ son:

$$Z'' = -R \left[\frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (3.2.9)$$

$$Z' = -\frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad (3.2.10)$$

Teniendo en cuenta la ec. 3.2.4 se obtiene que la parte real e imaginaria del módulo complejo <ec. 3.2.7> como:

$$M' = \frac{C_0}{C} \left[\frac{(\omega RC)^2}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (3.2.11)$$

$$M'' = \frac{C_0}{C} \left[\frac{(\omega RC)}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (3.2.12)$$

El término entre corchetes en la ec. 3.2.12 describe la forma del pico de M'' que se suele representar por un único tiempo de relajación [10], entonces para $RC\omega_{max} = 1$ al sustituirse en las ec. 3.2.9 y 3.2.12 se obtienen:

$$Z''_{max} = \frac{R}{2} \quad (3.2.13)$$

$$M''_{max} = \frac{C_0}{2C}, \quad C_0 = \epsilon_0 \quad (3.2.14)$$

El centro de un arco experimental en el diagrama de Nyquist (fig. 3.2.2) suele estar desplazado bajo el eje real indicando que no existe un único tiempo de relajación τ pero que se distribuye alrededor de una media $\tau_m = \omega_m^{-1}$. Esto es debido a defectos en la superficie, inhomogeneidades de carga local, entre otras posibles.

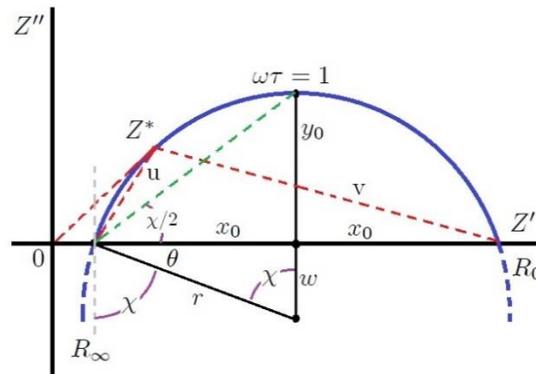


Figura 3.2.2: Plano de impedancia para un arco con depresión bajo el eje real.

En la fig. 3.2.2. θ es el ángulo por el cual el arco se deprime en el eje real y está relacionado con el tiempo de relajación, R_∞ y R_0 son las resistencias a alta y baja

frecuencias, $r = y_0 + w$ es el radio del arco, $\chi = (\pi/2) - \theta$, $x_0^2 = r^2 - w^2$, $w = x_0 \tan(\theta)$ y u, v tienen valores diferentes en cada frecuencia. Este arco es ajustado por un circuito RCPE en paralelo siendo CPE un elemento de fase constante que describe un circuito no ideal y aproxima la respuesta eléctrica de la muestra donde $\theta \neq 0$. La capacitancia está relacionada con la polarización del material e inclusive con la doble capa eléctrica entre electrodo y el material [9].

3.3. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Las primeras medidas calorimétricas se realizaron con el calorímetro de Lavoisier y Laplace en 1784 (Ice calorimeter) que consistía en la medición antes y después de colocar la muestra para observar una diferencia de temperatura logrando un desplazamiento Δx en el termómetro de mercurio (fig. 3.3.1 a y b), Δx es proporcional al intercambio de calor entre la muestra y el hielo fundido, este calorímetro presentaba una incertidumbre de 0.02% con un rango de temperatura de 100° a 600° C. La siguiente evolución fue lograda por Bronsted en 1906 con el calorímetro simple (medida de calor en soluciones) el cual consta de una solución salina en agitación y con el objetivo de compensar el calor (P_{el}) con el efecto Joule y mantener una temperatura constante (fig. 3.3.1 c y d).

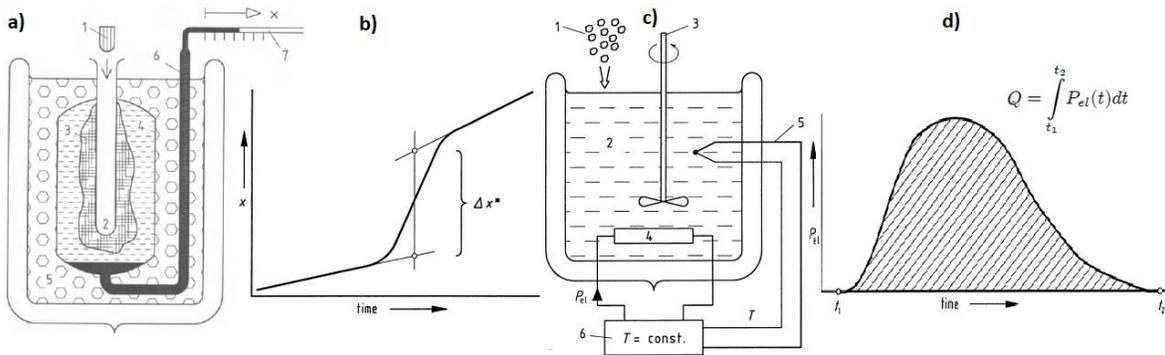


Figura 3.3.1: a. "Ice Calorimeter": 1. Muestra, 2. Recipiente de la muestra, 3. Hielo, 4. Agua, 5. Mezcla de hielo y agua, 6. Mercurio, 7. Tubo capilar, x es la posición del mercurio. b. Curva obtenida del "Ice calorimeter". c. Calorímetro Simple: 1. Muestra (sal), 2. Agua, 3. Agitador, 4. Calentamiento eléctrico, 5. Sensor de temperatura, 6. Controlador, P_{el} es la potencia de calentamiento eléctrico. d. Curva de compensación obtenida del calorímetro simple, Q es el calor endotérmico [12].

Otros calorímetros fueron desarrollados y clasificados según su funcionamiento:

1. Por compensación de calor: calorímetro adiabático de barrido, DCS de compensación de potencia.
2. Por cambio de calor en la muestra medida: calorímetro de gota, calorímetro de bomba adiabática, calorímetro de flujo, calorímetro adiabático.
3. Intercambio de calor con los alrededores: calorímetro diferencial de barrido de flujo de calor.

En la actualidad, el DSC es uno de los más utilizados. Ésta es una técnica en la cual la tasa de flujo de calor de una muestra es monitoreada en el tiempo mientras que la temperatura cambia, la muestra puede estar sumergida en una atmósfera inerte específica (condición adiabática) para así medir el calor de transición y reacción, o el flujo de calor y sus cambios característicos usando pequeñas masas (miligramos) en amplios rangos de temperatura. El modo de operación más común es el dinámico: escaneo de alrededores, escaneo adiabático y exploración. [11-12].

En esta técnica la muestra y la referencia se colocan en unos pequeños crisoles que se sitúan sobre una placa que genera un flujo de calor controlado hacia la muestra, fig. 3.3.2.

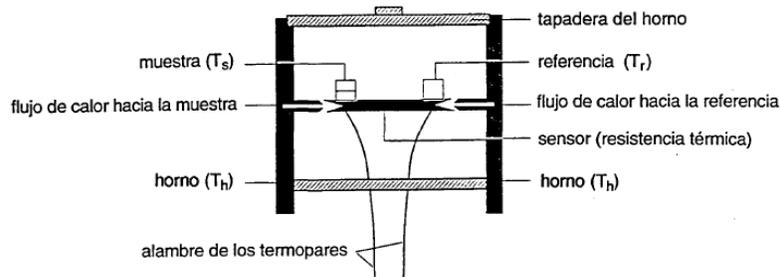


Figura 3.3.2: Esquema de una celda DSC de flujo de calor [13].

La medida de la temperatura se realiza por la ubicación de 2 termopares situados sobre la placa directamente debajo de los crisoles y en contacto con éstos. Así, la influencia de los cambios en la resistencia de la muestra se elimina y es posible medir los cambios entálpicos que se producen en la misma. El DSC registra la diferencia en el cambio de

entalpía que tiene lugar entre la muestra y un material inerte de referencia en función de la temperatura [13]:

$$\frac{\Delta H}{\Delta t} = \frac{Q_s}{\Delta t} - \frac{Q_r}{\Delta t} \quad (3.3.1)$$

donde ΔH es la entalpía, Δt el tiempo, Q_s es calor de la muestra y Q_r el calor de la referencia. La tasa de calentamiento constante es lineal tal cual es definida por T_0 que es la temperatura inicial, β_0 el valor del calentamiento y t que es el tiempo:

$$T(t) = T_0 + \beta_0 \cdot t, \quad \Phi_{C_p} = C_p \cdot \frac{dT}{dt} \quad (3.3.2)$$

donde C_p es un factor de proporcionalidad. Cuando $\beta_0 = 0$ se convierte en una isoterma y se suele usar para observar la asimetría térmica entre el crisol con la muestra y el crisol de referencia sin muestra. La tasa de flujo de calor es proporcional a la tasa de calentamiento que es dada por la ec. 3.3.2.

$$\Phi(T, t) = \Phi_0(T) + \Phi_{C_p}(T) + \Phi_r(T, t) \quad (3.3.3)$$

donde $\Phi_0(T)$ es causado por la inevitable asimetría térmica y $\Phi_{C_p}(T)$ es dado por la diferencia en la capacidad calorífica de la muestra-referencia, estos dos términos definen la línea base. El Flujo de calor real $\Phi_r(T, t)$ es generado por el calor latente ya sea de reacción o transición de la muestra y definen los picos de la curva obtenida. En la fig. 3.3.3. se observa de forma más específica el tercer término, las áreas bajo las curvas definen el calor:

$$Q_R = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_R(t) dt = -\frac{1}{R} \left[\int_{t_1}^{t_2} \Delta T(t) dt - \int_{t_1}^{t_2} (-R) \cdot \Delta C \cdot \beta dt \right] - \int_{t_1}^{t_2} \frac{\tau}{R} \cdot \frac{d\Delta T}{dt} dt \quad (3.3.4)$$

donde los términos en el paréntesis corresponden al área ② y el último término es el área ① la fig. 3.3.3. respectivamente.

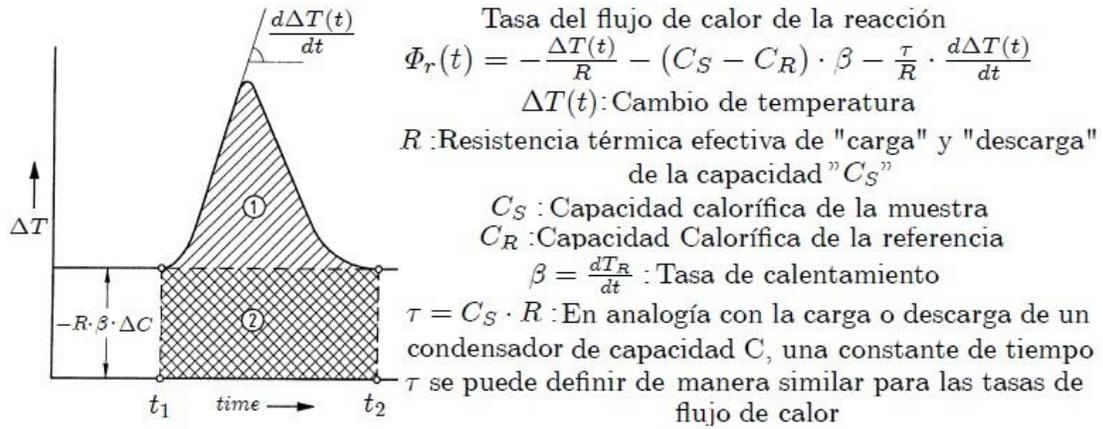


Figura 3.3.3: Medida esquemática de flujo de calor DSC con un efecto exotérmico ($C_R > C_S$) y es el calor requerido para calentar la muestra entre los tiempos t_1 y t_2 [12]. ① Área del pico exotérmico. ② Área bajo la línea base.

3.3.1. Aspectos cinéticos de la transición vítrea

3.3.1.1. Efecto de la velocidad de calentamiento / enfriamiento experimental

La transición vítrea y el estado vítreo han sido estudiados ampliamente desde hace mucho más de medio siglo. La transición vítrea es una propiedad que depende de la velocidad de calentamiento/ enfriamiento con la que se la determine y de la historia térmica de cómo fue obtenido el material. A grandes rasgos, está asociada al paso del estado vítreo al estado líquido sobre-enfriado (fig. 1.1.2.a).

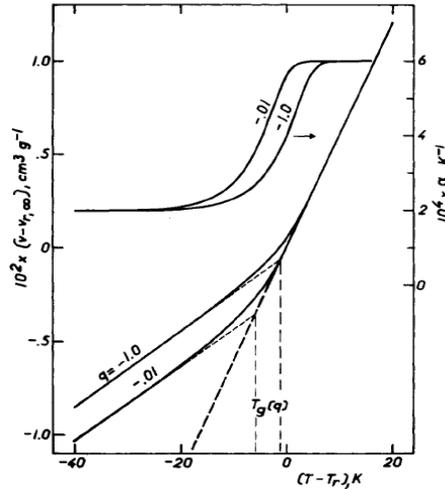


Figura 3.3.1.1.1: Representación del volumen y del coeficiente de expansión para dos velocidades de enfriamiento distintas (Aklonis, 1979) [14].

Una disminución en la velocidad de calentamiento ocasiona un aumento en el tiempo de escala experimental dt . El rango de temperaturas donde la propiedad térmica se desvía del equilibrio en un proceso isobárico disminuye y por tanto se producirá una disminución en la temperatura de transición vítrea (fig. 3.3.1.1.1) [13-15].

3.3.1.2. Asimetría.

En la práctica, la T_g se determina mediante medidas DSC por calentamiento de la muestra desde una temperatura inferior a la T_g hasta una temperatura superior a ésta con una rampa de calentamiento de 10 K/min. Cuando se realiza un calentamiento y un enfriamiento, se puede observar un comportamiento distinto en el volumen y la entalpía como se puede observar en las figs 3.3.1.2.1 a y b.

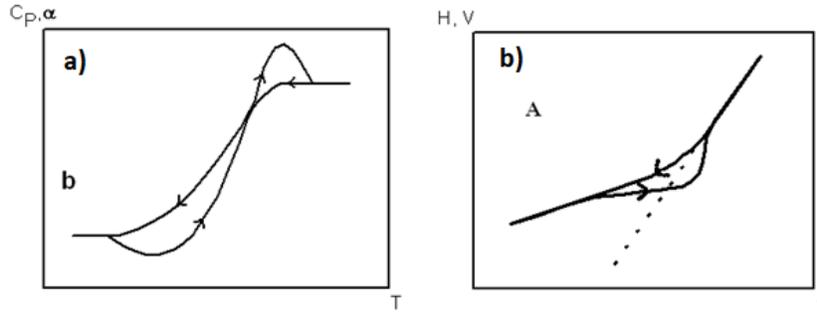


Figura 3.3.1.2.1: a) Representación del volumen o la entalpía con la temperatura, b) Coeficiente de expansión o capacidad calorífica para un ciclo de enfriamiento o calentamiento [13].

La no superposición de las curvas de enfriamiento y calentamiento se conoce como fenómeno de histéresis y es función de la relación existente entre la velocidad de enfriamiento q_1 y la velocidad de calentamiento q_2 . Si la velocidad de enfriamiento es mucho mayor que la velocidad de calentamiento (fig. 3.3.1.2.1.a) la entalpía o el volumen durante el calentamiento disminuyen aproximándose a los valores de equilibrio; esto produce la aparición de un mínimo en la curva de C_p o α durante el calentamiento. Cuando la velocidad de enfriamiento es mucho menor que la velocidad de calentamiento (fig. 3.3.1.2.2.b) se produce una disminución de la entalpía o el volumen de forma que aparece un máximo en la curva de C_p o α durante el calentamiento.

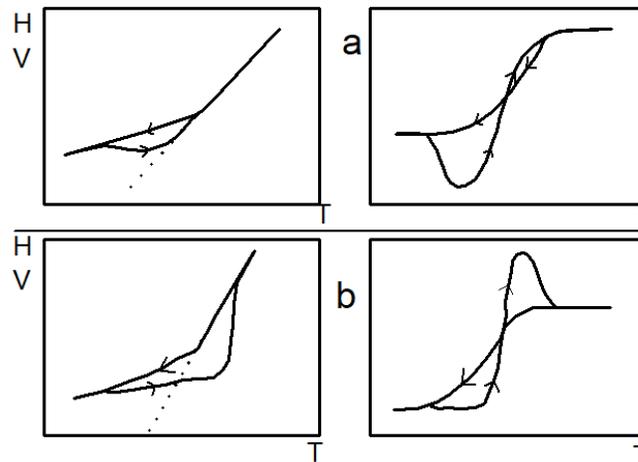


Figura 3.3.1.2.2: Representación de H o V y C_p o α con la temperatura para: a) Velocidad de enfriamiento mucho mayor que la velocidad de calentamiento, b) velocidad de calentamiento mucho mayor que la velocidad de enfriamiento [13].

3.3.2. Aspectos termodinámicos de la transición vítrea.

Según Ehrenfest, una transición de primer orden es aquella en que la función de energía libre (G) medida en función de alguna de las variables de estado (V, P, T) es continua, pero la primera derivada parcial de la energía libre respecto a las variables de estado es discontinua (figura 3.3.2.1.a).

$$S = - \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P \quad V = \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \quad H = \left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \quad (3.3.2.1)$$

En el caso de las transiciones de segundo orden, hay una discontinuidad en la segunda derivada parcial de la energía libre en función de las variables de estado (V, P, T), pero una continuidad de la energía libre así como en la primera derivada parcial de ésta frente a las variables termodinámicas V, H y S (fig. 3.3.2.1.b).

$$- \left[\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right] = \left[\frac{\partial S}{\partial T} \right]_P = \frac{C_p}{T} \quad (3.3.2.2)$$

$$- \left[\frac{\partial^2 G}{\partial P^2} \right]_T = \left[\frac{\partial V}{\partial P} \right]_T = -\kappa V \quad (3.3.2.3)$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \left[\left[\frac{\partial(G/T)}{\partial(1/T)} \right]_P \right]_P = \left[\frac{\partial H}{\partial T} \right]_P = C_p \quad (3.3.2.4)$$

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T \right]_P = \left[\frac{\partial}{\partial T} V \right]_P = \alpha P \quad (3.3.2.5)$$

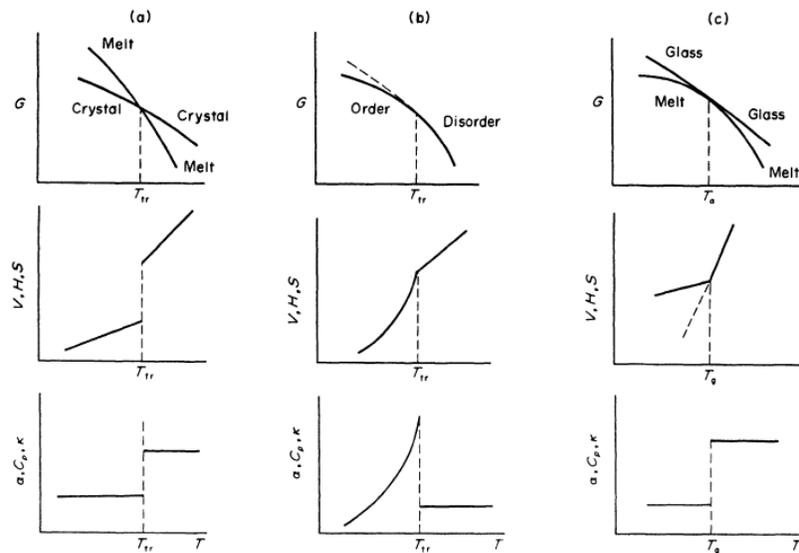


Figura 3.3.2.1: Representación esquemática de los cambios de energía libre, su primera y segunda derivada en función de la temperatura para las transiciones a) de primer orden, b) de segundo orden, c) transición vítrea [16].

La transición vítrea tiene ciertas similitudes con una transición de segundo orden, sin embargo existe una diferencia significativa que los valores de α , C_p y κ son más pequeños bajo T_g que por encima de ésta. La transición vítrea no es una transición de segundo orden propiamente dicha, ya que al aumentar la tasa de calentamiento o enfriamiento se obtiene diferentes valores de T_g siendo más grande cuando es más alta la tasa del cambio de temperatura, esto no ocurre con las transiciones de segundo orden (fig. 3.3.2.1.c). Las transiciones de segundo orden se producen entre dos estados de equilibrio mientras que en la transición vítrea, el vidrio se encuentra en estado de no equilibrio [16-18].

3.3.3. Determinación experimental de la temperatura de transición vítrea

Utilizando DSC, la determinación de la transición vítrea se define como el punto de intersección entre la línea de la entalpía del vidrio extrapolada y la línea de la entalpía del líquido, para un experimento de enfriamiento/calentamiento a una velocidad dada, desde una temperatura en la cual la muestra se encuentra en el equilibrio hasta una temperatura en la cual la muestra se encuentra en el estado vítreo. Dado que es difícil el calibrado del calorímetro durante el enfriamiento, es difícil obtener valores exactos de C_p a partir de las curvas DSC obtenidas en el enfriamiento. Por esta razón, la medida de la T_g se realiza a partir de las curvas de calentamiento a velocidad constante de 10 K/min, y se define como temperatura de transición vítrea a la temperatura en la cual la curva se desvía de la línea base, el punto de inflexión de la curva en la región de la transición vítrea y después se desvía de la línea de sobrecalentamiento. El problema de definir la T_g de esta forma es que ésta depende de las condiciones experimentales o de la historia térmica de la muestra.

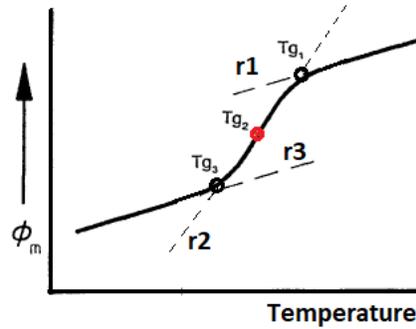


Figura 3.3.3.1: Representación del flujo de calor frente a la temperatura en la región correspondiente a la transición vítrea con la indicación de las temperaturas características que se usan para hallar la transición vítrea [11,13].

T_{g_1} : Temperatura correspondiente a la intersección entre las rectas de regresión r_1 y r_2 .

T_{g_2} : Temperatura a la cual la transición se ha producido en un 50%, o temperatura a la cual el calor específico adquiere el valor medio entre el valor del líquido, $C_{p,l}$ y del vidrio $C_{p,v}$.

T_{g_3} : Temperatura correspondiente a la intersección de las rectas de regresión r_2 y r_3 [13].

En general, el instrumento DSC puede trabajar en un intervalo de temperaturas que va desde la temperatura del nitrógeno líquido hasta 600° C. Por esta razón, esta técnica de análisis se emplea para caracterizar aquellos materiales que tienen transiciones térmicas en dicho intervalo de temperaturas.

En este trabajo se empleó un DSC 131 Evo (fig. 3.3.3.2) y una velocidad de calentamiento de 10 K/min con flujo de gas He para medidas a bajas temperaturas (360 K a 113 K) y con un flujo de N_2 para las medidas desde temperatura ambiente hasta 823 K, las cápsulas usadas fueron de aluminio, los encapsulamientos se realizaron evitando la hidratación de las muestras usando sílice.



Figura 3.3.3.2: Equipo 131 Evo para medidas de DSC.

3.4. Método de Arquímedes para determinar la densidad

3.4.1. Principio de Arquímedes

Es bien sabido que *todo cuerpo sumergido en un fluido experimenta un empuje vertical y hacia arriba igual al peso del fluido desalojado*. La explicación de este principio contiene dos partes como se indica en la gráfica:

1. El análisis de las fuerzas ejercidas sobre una porción del fluido en equilibrio con el resto del fluido.
2. El reemplazo de dicha porción del fluido con un cuerpo sólido con las mismas dimensiones y forma.

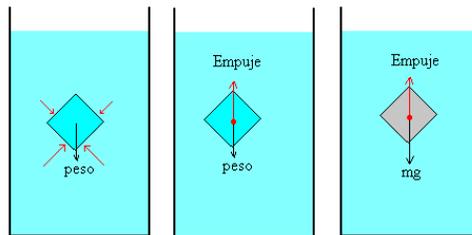


Figura 3.4.1.1: Porción del fluido en equilibrio con el resto del fluido.

Primero se consideran las fuerzas sobre la porción de fluido en equilibrio con el resto del fluido. La fuerza debida a la presión del fluido sobre la superficie de separación es igual a $p \cdot dS$, donde p solo depende de la profundidad y dS es un elemento de superficie. Puesto que la porción de fluido está en equilibrio, la resultante de las fuerzas debidas a la presión se debe anular con el peso de dicha porción de fluido. Esta resultante se llama empuje y su punto de aplicación es sobre el centro de masa del fluido (centro de empuje).

Así, para una porción de fluido en equilibrio con el resto, se debe cumplir:

$$\text{Empuje} = \text{peso} = \rho_f gV \quad (3.4.1)$$

donde ρ_f es el peso del fluido, g la aceleración de la gravedad y V el volumen de la porción de fluido. Si se sustituye la porción de fluido con un cuerpo sólido de la misma forma y dimensiones, las fuerzas debidas a la presión no cambian, entonces, su resultante o empuje

es la misma que actúa en el mismo punto. Lo que cambia es el peso del cuerpo sólido y su punto de aplicación que puede no coincidir con el centro de empuje. Por lo tanto, sobre el cuerpo actúan dos fuerzas: el empuje y el peso del cuerpo, que no tienen en principio el mismo valor y no están aplicados en el mismo punto. Por lo general, se supone que el sólido y el fluido son homogéneos y así, coinciden el centro de masa del cuerpo con el centro de empuje.

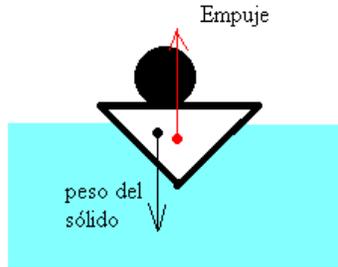


Figura 3.4.1.2: Centro de masa diferente al centro de empuje.

3.4.2. Medida de la densidad de un sólido por el método de Arquímedes

En este trabajo se utilizó un recipiente conteniendo un líquido de referencia (alcohol isopropílico) y una balanza electrónica a la cuarta cifra decimal. Cuando el cuerpo se sumerge en el fluido suspendido desde un fino alambre de cobre y se introduce completamente en el fluido, éste ejerce sobre él un empuje, pero según la tercera ley de Newton el cuerpo ejerce una reacción igual y en sentido opuesto sobre el fluido que es registrado por la balanza. En consecuencia, el empuje se lee directamente. También se realiza esta misma medida con el material suspendido en el aire y se aplica la siguiente fórmula utilizada para determinar la densidad:

$$\rho_v = \frac{m_a}{m_a - m_l} \rho_l + \left(1 - \frac{m_a}{m_a - m_l}\right) \rho_a \quad (3.4.2)$$

donde:

m_a : masa del cuerpo suspendido en el aire [g]

m_l : masa del cuerpo sumergido en el fluido [g]

ρ_l : densidad del líquido de referencia: Alcohol isopropílico, 0.7863 [g/cm³] a temperatura ambiente

ρ_a : densidad del aire: 0.00129 [g/cm³] a temperatura ambiente

ρ_v : densidad del vidrio [g/cm³]

Se tomaron múltiples medidas hasta obtener una desviación estándar inferior a 0.002 g/cm³.

A partir de los valores de densidad se calcularon: el volumen molar ($V_m = M_m/V$) y el empaquetamiento denso de oxígenos como aproximación (número de moles de oxígeno por unidad de volumen (OPD)) para cada material obtenido [18].

3.5. Síntesis (preparación) de los materiales vítreos

En general, se sabe que un vidrio puede obtenerse a partir de reactivos en cualquier estado de agregación siempre y cuando el método apropiado sea elegido. A grandes rasgos, se puede hacer con técnicas que busquen:

1. Hacer un esqueleto amorfo a través de reacciones químicas.
2. Retener el estado desordenado del líquido, condensar muy rápidamente un vapor.
3. Desorganizar la estructura del cristal.

Las materias primas requieren ciertos estándares en pureza y se debe considerar siempre la posibilidad de generación de gases tóxicos para ser evitada [19-20].

3.5.1. Formadores de vidrio

En este trabajo se emplearon como formadores de vidrio pentóxido de fósforo, dado que es un óxido de bajo impacto ambiental. Sin embargo, los vidrios de fosfato como generalmente se denominan, tienen una fuerte tendencia a ser higroscópicos y por tanto cuentan con una baja estabilidad química. Por esta razón, se recurrió a la estrategia de modificar estas matrices de fosfato con óxidos de bismuto y otros óxidos alcalinotérreos dado que contábamos con la experiencia previa de la gran estabilidad química que se alcanza [21, 22]. Teniendo en cuenta que las principales propiedades del vidrio están determinadas por el esqueleto formador de fosfato, por el tipo de coordinación que adopta

y por las modificaciones incorporadas por los modificadores/formadores como se explicará más adelante, las diferentes formulaciones fueron estudiadas.

Luego, y tal como se mencionó en la introducción, las propiedades de las matrices vítreas pueden ser ajustadas mediante la incorporación de los denominados óxidos modificadores. En este trabajo se utilizó el óxido de litio, tanto para alcanzar las modificaciones buscadas en la matriz como para alcanzar el objetivo fundamental de obtener un vidrio conductor iónico, en este caso de iones litio. Esto se debe a que los óxidos alcalinos rompen la interacción entre los poliedros de oxígeno y crean los denominados oxígenos no puente (NBO) que como se mostrará en este trabajo es un elemento fundamental en el proceso de la conducción iónica en estos materiales. También estudiamos la variación del tipo de esqueleto de la matriz utilizando óxido de boro como formador, vidrios de borato, recurriendo a los mismos modificadores para comparar la respuesta del portador frente a un cambio en su medio de migración.

Por último, estudiamos la influencia del portador iónico cuando se utilizan metales de transición, en virtud de que éstos pueden coexistir en la matriz vítrea con diferentes estados de oxidación dando lugar a la aparición de conductividad polarónica que en presencia de la conductividad iónica origina la denominada conducción mixta. Estos materiales revisten notable interés tecnológico, como por ejemplo en materiales de cátodo de celdas electroquímicas [23, 24].

3.5.2. Método del Quenching

El método del quenching (enfriado rápido del fundido) es el más usado para la fabricación de vidrios, éste consiste en fundir la mezcla de reactivos para luego verterlo sobre una superficie fría mediante una rápida velocidad de enfriamiento para evitar que se alcance el orden estructural de largo alcance en el producto final, es decir, sin cristalizar. El proceso de síntesis de materiales amorfos en general, implica restricciones cinéticas para evitar que los átomos lleguen a una situación de equilibrio termodinámico. En este trabajo se sinterizaron diferentes vidrios en base de óxidos a partir de reactivos de calidad analítica, en cada capítulo se describe la proporción particular [19].

3.6. Montaje Experimental para las medidas de impedancia en función de la temperatura

Las medidas de impedancia se realizaron utilizando el equipo HIOKI 3532-50 LCR HITESTER, en un rango de frecuencias comprendido entre 5 Hz hasta 5 MHz y con una perturbación de voltaje de 800 mV. La celda de medición construida para este trabajo permitió caracterizar la respuesta eléctrica en un rango de temperatura desde 39 K hasta 365 K aplicando una rampa de enfriamiento y con un controlador de temperatura LakeShore 331. Se utilizaron electrodos planos mejorados con pintura de plata. El equipo de medida incluye una bomba de vacío que alcanza -85 KPa y un criostato como se muestra en la fig. 3.6.1 al igual que el esquema de la celda de medida.

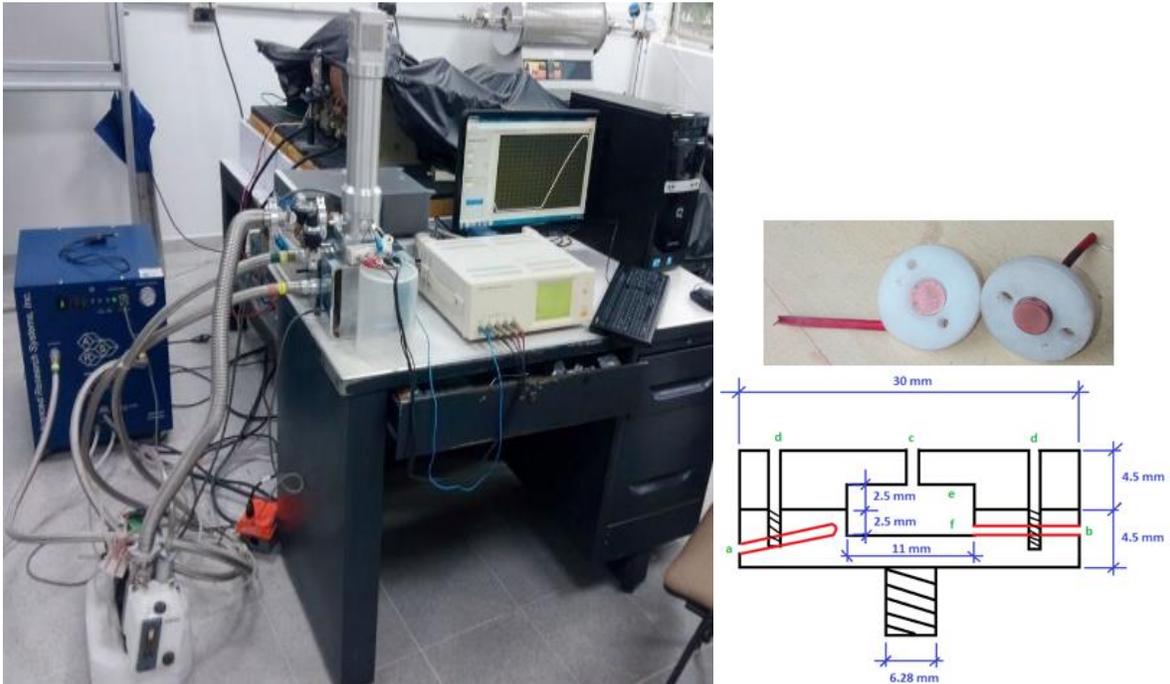


Figura 3.6.1: Izq: Equipo de medidas de impedancia a bajas temperaturas: impedancímetro, criostato, bomba de vacío. Der: Celda para medidas para bajas temperaturas.

Para el rango de las temperaturas mayores, desde 293 K hasta 843 K, se utilizó un horno tubular de tres zonas Carbolite TZF. Los electrodos, en este caso, fueron dos placas de acero inoxidable de área de 1.00 cm^2 , las conexiones con el impedancímetro, dos

alambres de acero inoxidable, aislados con tubos de cerámico. La muestra mostró un contacto de tipo óhmico con los electrodos por presión. El diagrama de bloques del montaje experimental se puede observar en la fig. 3.6.2 y junto al diseño de la celda, en el que se puede observar que los electrodos planos se presionan mediante dos placas de cerámica a través de dos tornillos con tuercas para asegurar el típico formato sándwich de capacitor de caras paralelas (fig. 3.6.2.Izq.). La celda es luego introducida en un tubo de cuarzo al cual se le hace un vacío de -81 KPa, para después llenar con helio hasta alcanzar una presión de -42 KPa para evitar una posible oxidación.

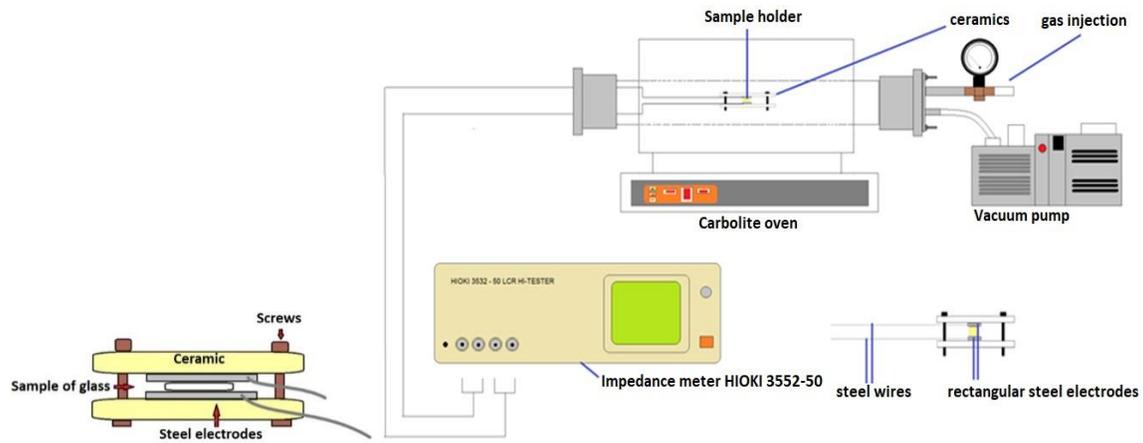


Figura 3.6.2: Izq: Diseño de la celda utilizada para medir impedancia a altas temperaturas. Der: Diagrama de bloque del montaje experimental para altas temperaturas.



Figura 3.6.3: Horno Carbolite TZF para hacer medidas de impedancia a altas temperaturas.

Referencias

1. G. A. Pérez Alcázar, H. D. Colorado Restrepo; "Difracción de rayos X y el método Rietveld"; 2012.
2. V. Acosta, C. L. Cowan, B.J. Graham; "Curso de Física Moderna"; ISBN: 968-6199-27-6. 1975.
3. B. S. Mitchell; Materials Engineering and Science; ISBN: 0-471-43623-2. 2004.
4. C. Kittel; Introducción a la física del estado sólido; Barcelona: REVERTÉ S.A. ISBN: 84-291-4317-3, 2003.
5. N. E. Flores; Física moderna; ISBN: 978-970-26-0789-2. 2007.
6. C. Giacovazzo, H. Monaco, D. Viterbo, F. Scordari, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti; Fundamentals of Crystallography IUCr; Oxford University Press. 1992.
7. O. Heaviside; Electromagnetic Theory; 1912.
8. A. H. Tera; "Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y técnicas de análisis"; Revista Mexicana de física 38. 1992.
9. Barsoukov, E. & Macdonald, J. R; Impedance Spectroscopy. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications; ISBN: 0-471-64749-7. 2005.
10. M. Prades. T; "Materiales ferroeléctricos basados en BaTiO₃ y Ba(Nd,Sm)Ti₂Nb₃O₁₅. Caracterización eléctrica por espectroscopia de impedancia"; Tesis Doctoral. 2011.
11. G. Höhne; Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners; ISBN: 978-3-662-03304-3. 1996.
12. G. Höhne; Differential Scanning Calorimetry; ISBN: 978-3-642-05593-5. 2003.
13. C. I. Pilar; Estudio de la relajación estructural de poliésteres lineales mediante análisis térmico; tesis Maestría. 1994.
14. A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson and A. R. Ramos; Isobaric Volume and Enthalpy Recovery of Glasses; Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition. Vol. 17, 1097-1162. 1979.
15. Shiro Matsuoka; Entropy, Free Volume, and Cooperative Relaxation; [J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol. **102**, 213]. 1997.

16. R. N. Haward, R. J. Young; *The Physics of Glassy Polymers*; ISBN: 978-94-011-5850-3. 1997.
17. T. G. Fox and P. J. Flory; *Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight*; *J. Appl. Phys.*, 21 581. 1950.
18. M. T. Shaw, W. J. MacKnight, M. Shen; "Introduction to Polymer Viscoelasticity"; Ed. Wiley-Interscience. ISBN: 978-0-471-74045-2. 2005.
19. José Antonio Martínez-Pons; *La corona de Gerión y el Eureka de Arquímedes*; *An. Quím.* 108(2), 119–125. 2012.
20. Navarro, J. M. F; *El Vidrio*; ISBN: 9788400081584. 2003.
21. Alexandre Ferrandis; *V. El vidrio en la tecnología Moderna*; Madrid, España. ISBN: 84-600-5977-4. 1973.
22. P. E. Di Prátula, S. Terny, M. E. Sola and M. A. Frechero; *A remarkable improvement of ionic conduction in an environmental friendly glassy lithium electrolyte*; *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry* Vol. 7, Issue 1, Pages 25-42. 2016.
23. E.C. Cardillo, S. Terny, C. López, G. Narda, M.A. Frechero; *Importance of finding the proper ratio of alkaline earth oxide in a lithiumbismuthate-phosphate glass in order to enhance the tailoring of structural and electrical properties*; *Ceramics International* 46, 21014–21020. 2020.
24. Marisa A. Frechero, E. C. Cardillo, P. Di Prátula, S. Terny, L. A. Hernandez, M. E. Sola, M. C. Molina; *Unravelling the efectos of polaron conduction on mixed conductivity glasses*; ISBN: 978-1-53613-936-5. 2018.
25. S. Terny, J. Vega-Castillo, M.A. de la Rubia, J. de Frutos, M.A. Frechero; *Sol-gel synthesis and electrical characterization of doped-carbon decorated mixed conductor ceramics*; *Materials Science & Engineering B* 241, 66–74. 2019.

Capítulo 4

**Análisis de los
resultados**

de la caracterización del

$55\text{Li}_2\text{O}$ 8BaO [$33\text{P}_2\text{O}_5$ $4\text{Bi}_2\text{O}_3$]

en estado vítreo

4. ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DEL 55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃] EN ESTADO VÍTREO

4.1. 55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃], (LBPB5), en estado vítreo

Este material se sintetizó aplicando el método de *quenching* para obtener un vidrio cuya fórmula general es: 55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃] partiendo de reactivos de grado analítico: Li₂CO₃, BaCO₃, Bi₂O₃ y H₂(NH₄)PO₄ mezclados en las cantidades apropiadas y utilizando un crisol de platino para la fusión. El tratamiento térmico para descarbolixar fue de 15 minutos a cada una de las temperaturas de 300°C, 400°C y dejando 5 horas en 500°C; por último se llevó hasta 1080°C para fundir durante dos horas. Luego, se volcó sobre una placa de aluminio a 0° C, en un todo de acuerdo con el procedimiento ya reportado por miembros de este grupo de investigación [1].

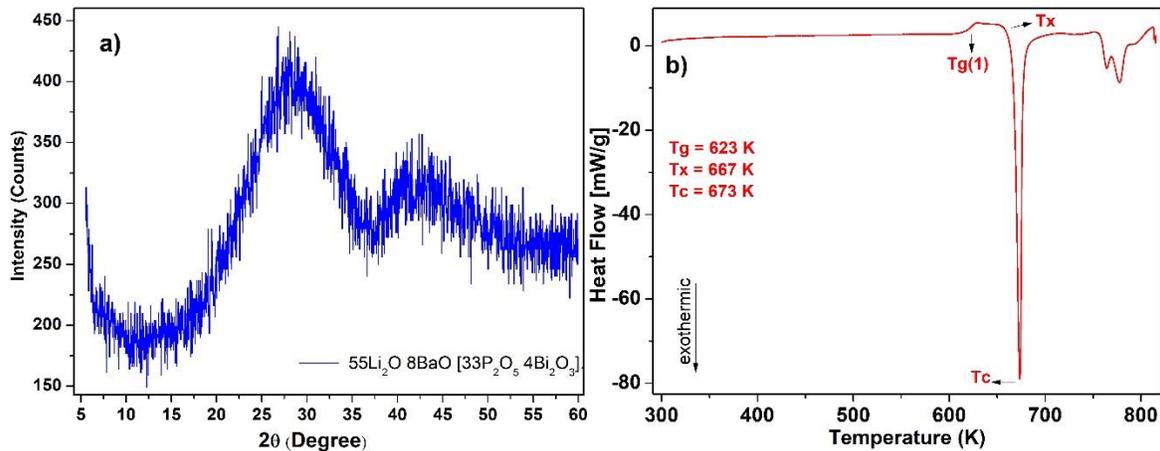


Figura 4.1.1: a) RX LBPB5; b) DSC LBPB5.

La naturaleza vítrea de la muestra es confirmada a partir de los resultados de DRX y DSC presentados en la fig. 4.1.1 por la ausencia de picos agudos e intensos en el patrón de difracción y, de los resultados calorimétricos, se determina con claridad su temperatura de transición vítrea, $T_g = 623 K$, seguida de varios picos exotérmicos que señalan una sucesión de fenómenos de cristalización (T_c).

Teniendo en cuenta que el Bi_2O_3 no puede formar con facilidad un vidrio por sí mismo pero, en cambio, puede actuar como modificador de red y a la vez formar parte de ésta cuando se combina con formadores de vidrios convencionales, en ésta matriz de fosfato se recurrió a la incorporación de este óxido por varios motivos a saber. Dado que la polarizabilidad del catión de Bi(III) le permite reducir su número de coordinación de seis a tres en la matriz vítrea podrá formar octaedros altamente distorsionados de BiO_6 y unidades piramidales de BiO_3 . Debido a su doble rol, como modificador formando octaédros de BiO_6 y como formador, como BiO_3 piramidal, los iones de bismuto influyen fuertemente en la arquitectura de la matriz vítrea, algo que se pondrá en evidencia a partir de sus propiedades eléctricas. Otra de las razones para su incorporación es la baja durabilidad química de los vidrios de fosfato. Este inconveniente puede ser mejorado con la adición de este óxido, el Bi_2O_3 , por la formación de enlaces de P–O–Bi. Además, los iones de bismuto son más polarizables que los iones de fósforo y por lo tanto tienden a disminuir la reactividad en la superficie con las moléculas de agua. Por último, en otras matrices ha sido establecido también que su presencia en la red actúa como una unidad polarizadora del esqueleto que facilita la migración de los iones en movimiento, como discutiremos más adelante, dado que también facilita las “puertas de paso” para los iones móviles sin degradar los enlaces P–O–P presentes en la matriz vítrea [1].

4.1.1 Medidas de espectroscopia de impedancia a baja temperatura (39K-365K)

Se usaron muestras para las medidas de espectroscopia de impedancia con un área (A) de 0.60 cm^2 y un espesor (d) de 0.048 cm , la cual se pintó con pintura de plata para mejorar el contacto con los electrodos del instrumento.

Se puede encontrar en la literatura que para materiales sólidos conductores iónicos desordenados, la dinámica de los iones bajo la acción de un campo eléctrico dependiente de la frecuencia permite ser estudiada empleando diferentes formalismos tales como la conductividad y la permitividad eléctrica, así como también, la denominada representación del módulo eléctrico. Sin embargo, hay un debate sobre cuál de estos formalismos proporciona mejor discernimiento dentro del fenómeno de la dinámica del ion. Lo cierto es

que ninguno por sí solo resuelve todas las características del transporte, mientras que el estudio en su conjunto permite tener una comprensión más acabada del problema. Por lo que en este trabajo se estudió la relajación iónica y de polarización inducida utilizando la representación de estos tres formalismos, con el objeto de examinar los mecanismos asociados a los fenómenos de relajación en conductores iónicos vítreos [2-3].

En primer lugar en esta teoría, la parte real de la conductividad eléctrica es $\sigma'(\omega) = (d/A)G(\omega)$, donde $\omega = 2\pi f$ es la frecuencia angular y G es la conductancia. En términos de los datos de impedancia:

$$\sigma'(\omega) = \left(\frac{d}{A}\right)G(\omega) = \frac{d}{A} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (4.1.1.1)$$

Similarmente, la permitividad eléctrica en función de la frecuencia es calculada como $\varepsilon(\omega) = \sigma(\omega)/i\omega\varepsilon_0$, donde ε_0 es la permitividad del vacío, tal que, la parte real e imaginaria de la permitividad eléctrica en términos de los datos de impedancia son:

$$\varepsilon_r' = \frac{d}{\omega A \varepsilon_0} \left[\frac{-Z''}{Z'^2 + Z''^2} \right], \quad \varepsilon_r'' = \frac{d}{\omega A \varepsilon_0} \left[\frac{-Z'}{Z'^2 + Z''^2} \right] \quad (4.1.1.2)$$

donde Z' y Z'' son la parte real e imaginaria de la impedancia.

Mientras que, el recíproco de la permitividad compleja es conocido como módulo eléctrico y está relacionado con la impedancia compleja de la siguiente forma: $M = 1/\varepsilon_r = i\omega C_0 Z = M' + jM''$. La parte real e imaginaria del módulo eléctrico pueden ser interpretadas en términos de la impedancia compleja de la siguiente forma: $M' = -\omega C_0 Z''$ y $M'' = \omega C_0 Z'$, donde C_0 es la capacitancia en el vacío para un capacitor de placas paralelas y está definido por el área de la sección transversal A y la longitud d de la celda: $C_0 = \varepsilon_0(A/d)$ [4].

Una de las formas más utilizadas para representar los datos de las medidas de impedancia son los diagramas de Nyquist. Para las medidas obtenidas del vidrio en estudio, el LBPB5 a bajas temperaturas se obtuvieron los resultados mostrados en las figs. 4.1.1.1 a la 4.1.1.4 para las temperaturas de 39 K a 365 K. En estas gráficas puede observarse un ligero achatamiento del arco que lleva el centro del arco debajo del eje Z' , algo que es habitualmente atribuido a una relajación no Debye, donde no hay un único tiempo de

relajación característico. Sin embargo, siendo que solamente un arco se observa se puede asumir la presencia de una única fase amorfa en el vidrio, al menos en el límite de detección de esta técnica. La intersección de los semicírculos con el eje Z' permite determinar el valor de la resistencia del volumen de la muestra R_p para cada temperatura [5-9]. Determinada la resistencia, se puede calcular la conductividad DC a cada temperatura como:

$$\sigma_{DC} = \frac{d}{A} \frac{1}{R_p} \quad (4.1.1.3)$$

Se puede observar en las figs. 4.1.1.1 a la 4.1.1.4 que el diámetro del semicírculo, es decir la resistencia del material, disminuye a medida que aumenta la temperatura [10]. En la fig. 4.1.1.1 los puntos representan las medidas experimentales entre las temperaturas de 39 K a 203 K donde la resistencia del material es tan grande que no es posible medirla con el instrumento de impedancia usado.

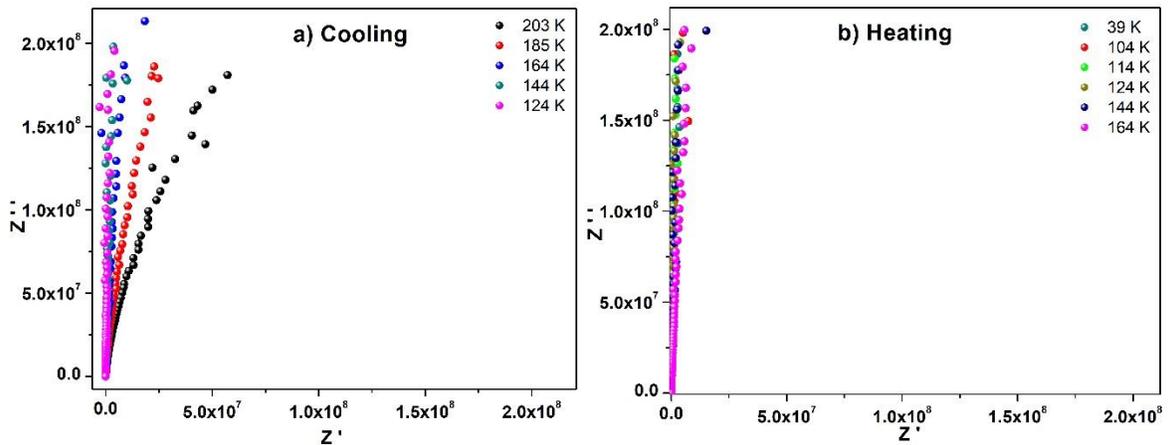


Figura 4.1.1.1: Diagrama de Nyquist LBPB5. a: Enfriando desde 203 K a 124 K. b: Calentando desde 39 K a 164 K.

La fig. 4.1.1.2 muestra que a partir de 233 K a 266 K se obtienen semicírculos más definidos. Estos pueden ser ahora ajustados aplicando el método del circuito equivalente, el cual se muestra en las mismas gráficas, que consta de una resistencia y un elemento de fase constante (CPE) y que permite determinar el valor de la resistencia de volumen a cada temperatura. El CPE sirve para interpretar el achatamiento en el semicírculo pues considera el hecho de que no hay un único tiempo de relajación τ , tal como sucede siempre con los

sistemas reales [10]. El software usado para hacer los ajustes fue Zview y estos resultados se representan por las curvas rojas en las figuras. La impedancia del elemento de fase constante es dada por:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A_0(i\omega)^n} \quad (4.1.1.4)$$

donde A_0 es una constante ($F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{1-n}$), ω es la frecuencia angular y n es un parámetro adimensional que varía entre cero y uno y que mide el desvío del comportamiento Debye; los valores de capacitancia C_p , resistencia R_p y n obtenidos se muestran en la tabla 4.1.1.1.

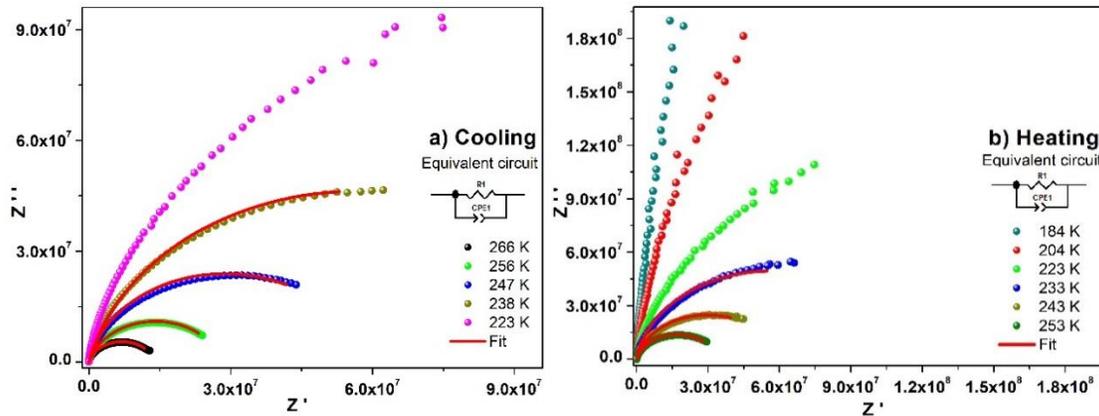


Figura 4.1.1.2: Diagrama de Nyquist del LBPB5. Der: Calentando de 184 K a 253 K. Izq: Enfriando de 266 K a 223 K.

Tabla 4.1.1.1. Datos obtenidos con el circuito equivalente R-CPE en paralelo desde el software Zview para el LBPB5.

Calentando				Enfriando			
Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n	Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n
233	$1.1 \cdot 10^8$	$3.8 \cdot 10^{-11}$	0.91	365	$7.5 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.85
243	$6.0 \cdot 10^7$	$5.6 \cdot 10^{-11}$	0.88	355	$1.1 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.86
253	$3.4 \cdot 10^7$	$7.7 \cdot 10^{-11}$	0.87	345	$1.6 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	0.86
272	$1.1 \cdot 10^7$	$8.9 \cdot 10^{-11}$	0.86	335	$2.5 \cdot 10^5$	$1.6 \cdot 10^{-10}$	0.85
283	$5.6 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.84	326	$3.9 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	0.85
293	$3.1 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	0.85	316	$6.5 \cdot 10^5$	$1.3 \cdot 10^{-10}$	0.85
302	$1.9 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	0.86	306	$1.1 \cdot 10^6$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.86

314	$9.0 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	0.85	296	$2.0 \cdot 10^6$	$1.1 \cdot 10^{-10}$	0.86
326	$4.9 \cdot 10^5$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	0.85	286	$3.5 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	0.86
335	$3.0 \cdot 10^5$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.85	276	$6.8 \cdot 10^6$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	0.86
345	$2.1 \cdot 10^5$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.84	266	$1.4 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	0.85
355	$1.2 \cdot 10^5$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.87	256	$2.8 \cdot 10^7$	$1.0 \cdot 10^{-10}$	0.84
365	$8.6 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.86	247	$5.8 \cdot 10^7$	$6.1 \cdot 10^{-11}$	0.88

En la fig. 4.1.1.3 se muestran los resultados para las temperaturas desde 272 K hasta 316 K. En éstas, se comienza a observar un comportamiento lineal a baja frecuencia el cual es asociado al fenómeno de bloqueo del portador de carga en los electrodos, que se hace más notable a medida que aumenta la temperatura, confirmando la naturaleza iónica del portador de carga mayoritario.

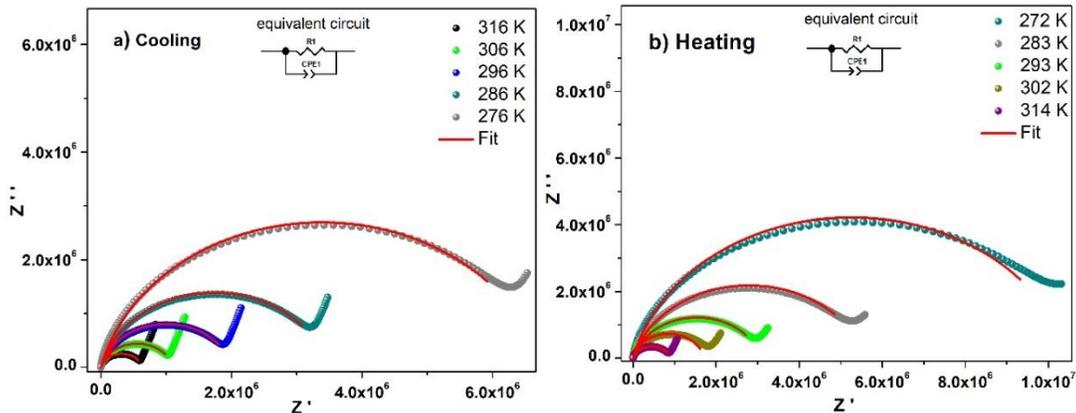


Figura 4.1.1.3: Diagrama de Nyquist del LBPB5. Der: Calentando de 272 K a 314 K. Izq: Enfriando de 316 K a 276 K.

En la fig. 4.1.1.4 se hace más notable el bloqueo en los electrodos, poniendo en evidencia que cada vez hay más portadores disponibles en el transporte.

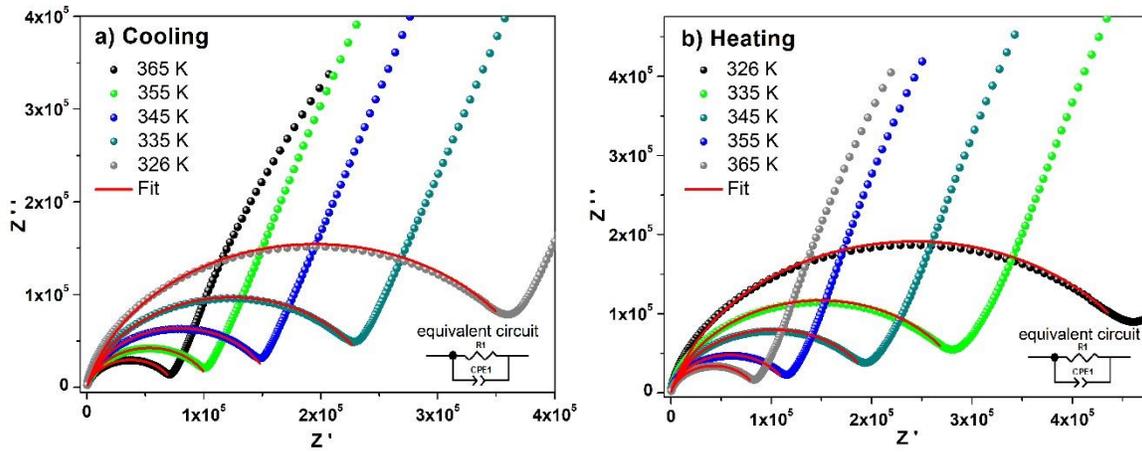


Figura 4.1.1.4: Diagrama de Nyquist del LBPB5 izq. Subiendo la temperatura. Der: bajando la temperatura.

De los resultados en las figs. 4.1.1.2 a la 4.1.1.4 se puede observar que la resistencia disminuye cuatro órdenes de magnitud, desde $1.10^8 \Omega$ a 233K a $1.10^4 \Omega$ a 365 K. El valor de la capacitancia hallada a partir del ajuste con el circuito equivalente ya descrito, es del orden de 1.10^{-10} F a 1.10^{-11} F, valores típicos para este tipo de material.

Si analizamos ahora el espectro de conductividad en el dominio de la frecuencia a bajas temperaturas comparando los valores experimentales con las curvas teóricas para el estudio de la relajación dieléctrica obtenidas numéricamente utilizando el programa Mathematica en base a los trabajos pioneros de G. Williams y D. C. Watts [3, 11, 12], vemos que aplicando la función empírica para el decaimiento, $\phi(t) = \exp - (t/\tau_0)^\beta$ con $0 < \beta \leq 1$, se obtienen curvas de pérdidas no simétricas del tipo comúnmente observado en sistemas conductores iónicos [13].

Para tener una visión completa de cómo varía la resistencia con la temperatura en este primer análisis, en la fig. 4.1.1.5 a y b se presentan los espectros de la parte real de la conductividad. De acuerdo con los fundamentos teóricos, la parte real de la conductividad a una dada temperatura en este tipo de materiales se caracteriza por un incremento a altas frecuencias que se ajusta a una ley de potencias, $\Delta\sigma \sim \omega^n$, donde $n = 1 - \beta$, siendo n un exponente fraccionario que toma valores entre cero y uno. De acuerdo con Jonscher (ec. 1.5.19) [3, 14], este parámetro n tiende a uno cuando el movimiento de los iones es

fuertemente correlacionado y, tiende a cero, para saltos de iones completamente aleatorios e independientes (comportamiento Debye) [13].

En los datos presentados con la dispersión de puntos en la fig. 4.1.1.5, las líneas rojas corresponden a la aproximación con la ecuación de Jonscher donde se observa que se ajustan adecuadamente. A bajas frecuencias, entre $1 \cdot 10^2$ y $1 \cdot 10^5$ Hz, en $\sigma'(\omega)$ las curvas muestran una región plana o independiente de la frecuencia que se atribuye a la conductividad DC o de largo alcance $\sigma_0(T)$, la cual está asociada al movimiento de largo alcance de los iones, los iones litio en este material, en la matriz del vidrio, tal como fuera observado en otros trabajos [2, 5].

Por otra parte, el parámetro A en el segundo término de la ec. 1.5.19, se encuentra aquí que toma valores del orden de 3.2×10^{-17} , los cuales son valores muy pequeños y que varían poco con la temperatura. Los valores de la conductividad que presenta la muestra son del orden de $1 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 365 K y a 223K ya no es posible identificar la región de conductividad DC. Para temperaturas inferiores a 223K únicamente la respuesta AC, correspondiente al movimiento de corto alcance de los iones de litio, es posible observar por esta técnica. El valor del parámetro n de la ec. de Jonscher obtenidos para este sistema en este rango de temperaturas tiende a 0.4 poniendo en evidencia que el proceso de relajación de los iones de litio se encuentran fuertemente correlacionados, muy alejado del comportamiento tipo Debye.

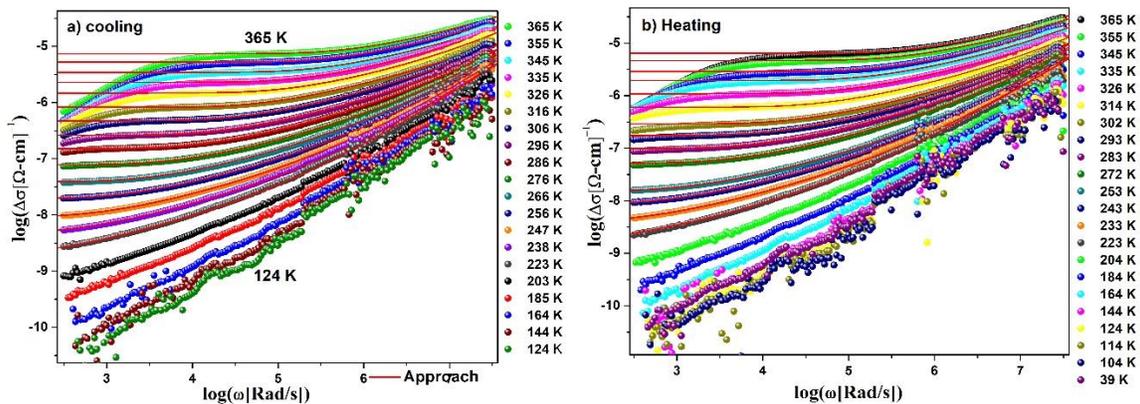


Figura 4.1.1.5: Espectro de conductividad escalada del LBPB5 a bajas temperaturas, medidas Izq: Enfriando. Der: Calentando.

Como antes mencionamos, otra forma de analizar los datos es a través del formalismo del módulo eléctrico. La fig. 4.1.1.6 presenta los datos de la parte real del módulo en función del logaritmo de la frecuencia. Entre otras ventajas para el análisis de la relación del portador, esta forma de presentación de los datos permite minimizar la respuesta de la respuesta dada por los electrodos y acentuar el fenómeno de relajación debida a la conducción. De las figuras, siendo que las curvas revelan sólo un máximo se puede asumir que es producido por un sólo fenómeno de relajación. Aplicando la ec. 1.5.15 se obtuvieron las curvas rojas de los ajustes [11].

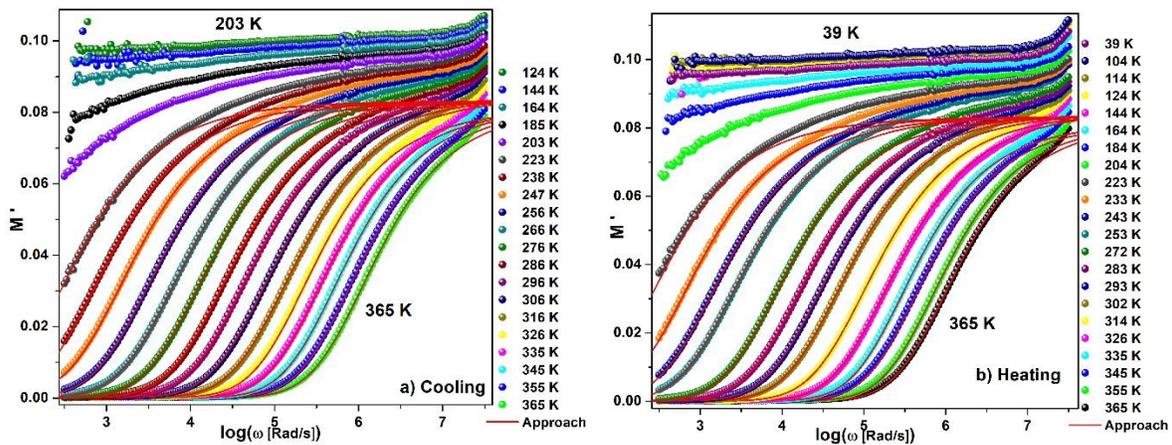


Figura 4.1.1.6: Parte real del módulo eléctrico: a) calentando y b) enfriando.

La fig. 4.1.1.7 presenta los resultados del formalismo del módulo imaginario en función del logaritmo de la frecuencia. En esta gráfica se puede observar un pico asimétrico. A la frecuencia correspondiente al máximo se la puede identificar como frecuencia de corte o de relajación, que además se observa que se desplaza a valores más altos cuando se incrementa la temperatura señalando una vez más que este proceso se corresponde con un proceso térmicamente activado [15]. El rango de frecuencias que queda por debajo del máximo de M'' indica el rango en el cual los iones se desplazan distancias largas, mientras que por encima de la frecuencia del pico los iones quedan confinados en sus pozos de potencial y sólo son libres de moverse dentro de éstos [3, 14, 10].

El ajuste del parámetro β entre las temperaturas de 223 K y 365 K (ya que a temperaturas menores los picos no están bien definidos), arrojó un valor aproximado a 0.6.

Luego, del análisis de la frecuencia de relajación en función del recíproco de la temperatura es posible determinar la energía de activación asociada al proceso de relajación [14].

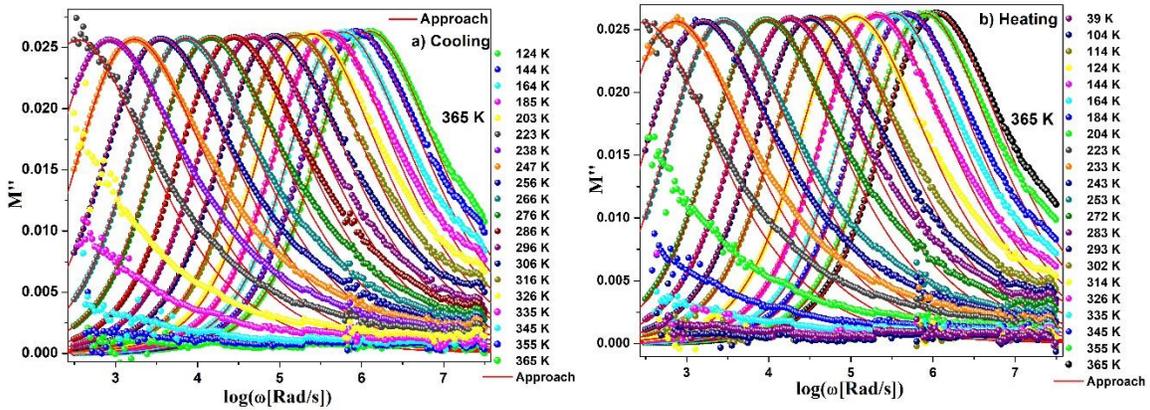


Figura 4.1.1.7: Parte imaginaria del módulo eléctrico: a) enfriando, b) calentando.

Es también interesante analizar los valores normalizados de la parte imaginaria del módulo, en la fig. 4.1.1.8 se puede observar que todas las curvas se colapsan en una única curva indicando que en este material el proceso de relajación es único e independiente de la temperatura [1, 5].

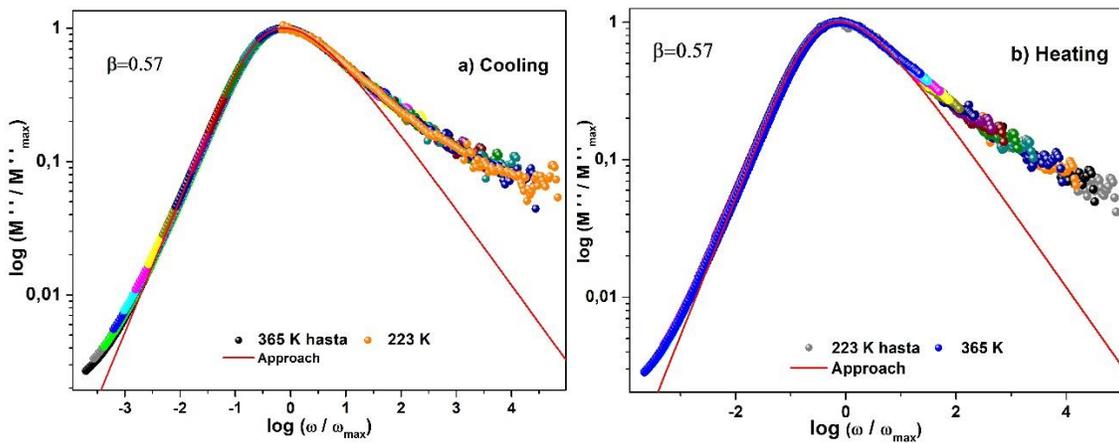


Figura 4.1.1.8: $\log (M''/M''_{max})$ vs $\log (\omega / \omega_{max})$: a) calentando, b) enfriando.

Por último, analizamos los resultados desde el formalismo de la permitividad y la tangente de pérdidas en su conjunto dado que están íntimamente relacionados. En la fig. 4.1.1.9 se presentan los valores de la parte real de la permitividad en función de la frecuencia, recordando que la permitividad compleja se puede expresar como $\epsilon^*(\omega) =$

$\frac{1}{j\omega C_0 Z^*}$ lo que ya explicamos en la ec. 1.4.1.21. Se puede comprender entonces que el aumento de la parte real de la permitividad a bajas frecuencias se debe al aumento de la polarización entre muestra y electrodos mientras que, al aumentar la frecuencia la polarización ya no puede acoplarse completamente al campo externo y por lo tanto, decae a menores valores tendiendo a un valor casi constante en los extremos de las frecuencias más altas [13]. De un modo un poco más detallado, entendemos que este comportamiento se debe que la polarización de la carga espacial acumulada en los electrodos es más pronunciada para altas temperaturas [4], tal como lo mencionamos en el bloqueo observado en la conductividad, sólo que aquí se magnifica su efecto. Por lo tanto toda la carga acumulada entre la muestra y el electrodo da mayor polarización y es justamente este efecto el que logramos minimizar cuando analizamos el módulo eléctrico [5].

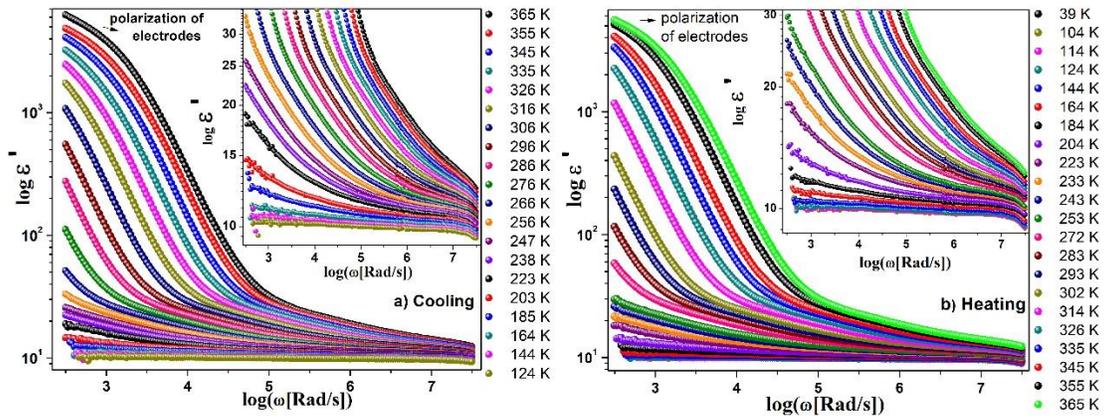


Figura 4.1.1.9: parte real de la permitividad: a) enfriando, b) calentando.

Por otra parte, la fig. 4.1.1.10 muestra el logaritmo de la imaginaria de la permitividad en función del logaritmo de la frecuencia, en esta figura podemos observar que ϵ'' aumenta al disminuir la frecuencia, lo que se atribuye a un incremento en la movilidad de los portadores, del litio en este caso, por lo que las pérdidas aumentan al aumentar la temperatura tal como lo explicamos en los fundamentos de la impedancia anteriormente [4].

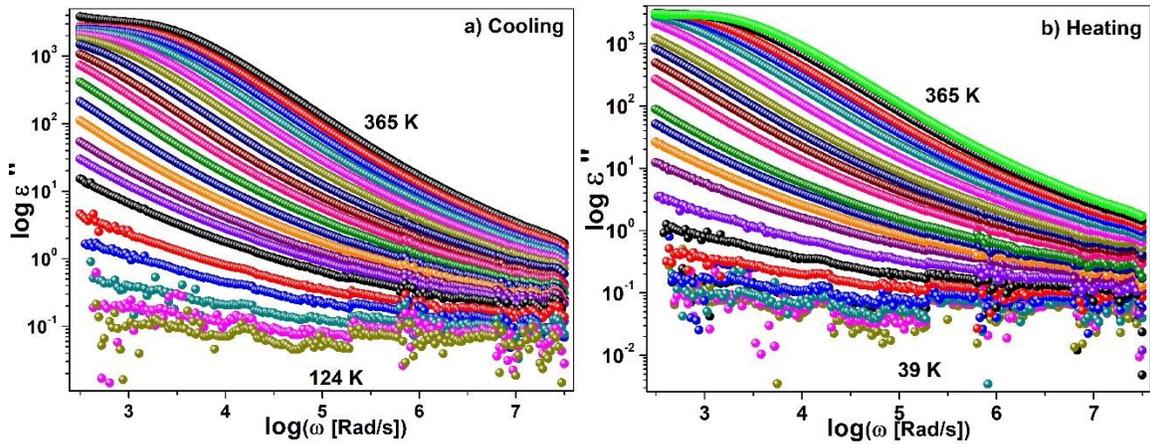


Figura 4.1.1.10: Parte imaginaria de la permitividad a) enfriando, b) calentando.

Como ya mencionamos, la permitividad eléctrica y la tangente de pérdidas están relacionadas a partir de la siguiente ecuación [4]:

$$\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (4.1.1.5)$$

En la fig. 4.1.1.11 se presentan los resultados del cálculo de la tangente de pérdidas en función de la frecuencia para diferentes temperaturas. En esta gráfica, durante el proceso de enfriamiento se observa un corrimiento del máximo a menores frecuencias a la vez que el pico disminuye de altura. Las pérdidas dieléctricas son debidas a los procesos de conducción y los máximos se obtienen para las mismas frecuencias donde se observa la conductividad DC, tal como vemos al comparar con la fig. 4.1.1.5, por lo que la conductividad DC domina en las frecuencias alrededor del máximo en el espectro de $\tan\delta$ [4].

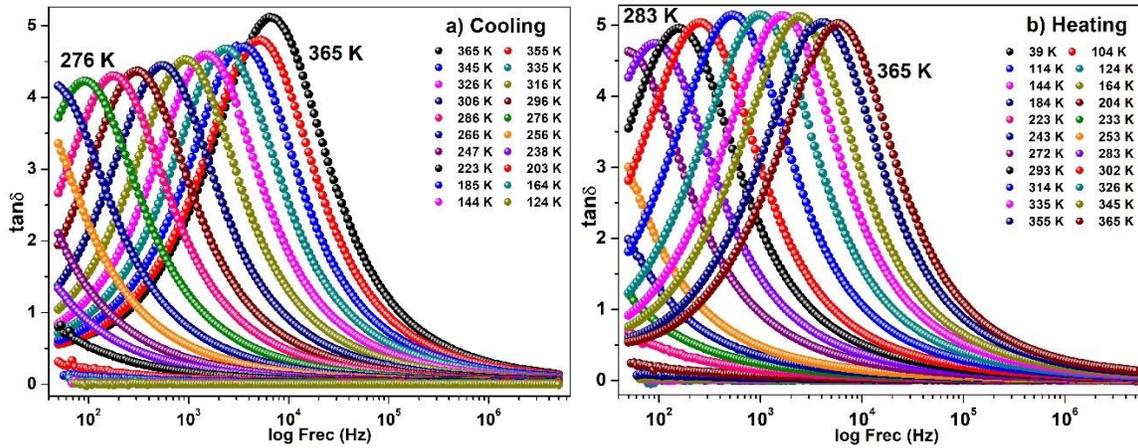


Figura 4.1.1.11: Tangente de pérdidas en función de la frecuencia: a) enfriando, b) calentando.

Durante el proceso de medición calentando la muestra se observa que los picos máximos aumentan de manera progresiva, pero, al enfriar el sistema, los máximos varían ligeramente su comportamiento. Esta diferencia se debe a que cuando se inyecta o se quita energía térmica al sistema se evidencia que las pérdidas dieléctricas dependen de la historia térmica, siendo estos cambios moderadamente significativos en este material.

Antes mencionamos que la dispersión de la conductividad puede ser ajustada utilizando la ec. de Jonscher y que, de este ajuste, podíamos obtener el parámetro Beta que nos da una idea de la magnitud de las correlaciones que experimentan los portadores de carga. Analicemos ahora cómo se relaciona este parámetro con la temperatura, en la fig. 4.1.1.12a se representa el logaritmo de la frecuencia del máximo de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función del recíproco de la temperatura. De la pendiente de esta recta, tal como se explicó en la introducción teórica de esta Tesis, es posible determinar el valor de la energía de activación asociada al proceso de relajación eléctrica, aplicando la ecuación:

$$\omega_c = \omega_0 e^{-Ea\omega/k_B T} \quad (4.1.1.6)$$

donde $k_B = 8.6173324 \cdot 10^{-5} \text{ eVK}^{-1}$ es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y $E_{a\omega}$ es la energía de activación asociada al proceso de relajación eléctrica AC [14, 4].

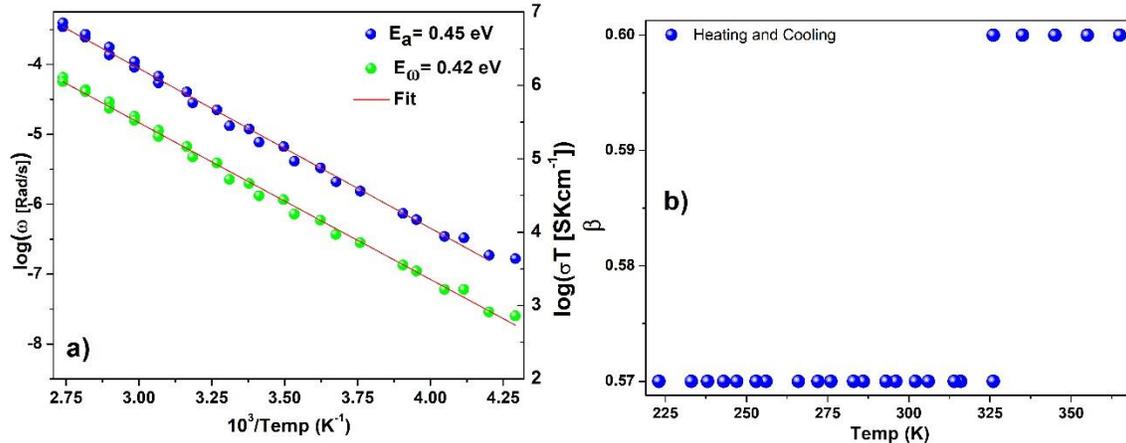


Figura 4.1.1.12: a) logaritmo de la frecuencia del máximo de la parte imaginaria del módulo eléctrico en función del recíproco de la temperatura comparada con el logaritmo de la conductividad DC por la temperatura absoluta en función del recíproco de la temperatura. b) valores del parámetro Beta en función de la temperatura (enfriando y calentando).

En la misma gráfica de la fig. 4.1.1.12a se representaron los valores del logaritmo de la conductividad DC por la temperatura absoluta porque permite observar rápidamente que ambas pendientes son prácticamente idénticas, por lo que tanto el valor de la energía de activación (E_a) para el proceso de conducción eléctrica es igual a la energía de activación del fenómeno de relajación eléctrica cuyos valores son de 0.45 eV y 0.42 eV respectivamente, siendo un poco mayor la energía de largo alcance o DC [3]:

$$\sigma_{dc} \cdot T = \sigma_0 e^{-E_a/k_B T} \quad (4.1.1.7)$$

$$\omega = \omega_0 e^{-E_{\tau}/k_B T} \quad (4.1.1.8)$$

El valor de la energía asociada al proceso de relajación eléctrica AC (E_{τ}) es aproximadamente igual al valor de la energía de activación de transporte iónico (E_a), y en la fig. 4.1.1.12.b observamos que el valor del parámetro Beta aumenta apenas un 5% cuando la temperatura supera los 326 K [16].

4.1.2. Análisis de las medidas de impedancia en el dominio de la temperatura a frecuencia constante. Isócronas

Este enfoque es interesante, porque aporta nueva información, al analizar la respuesta eléctrica a frecuencia constante, algo que en la jerga se denomina análisis de isócronas permite observar otros comportamientos de la respuesta eléctrica. El intervalo de temperaturas estudiado continúa siendo el mismo del apartado anterior, de 39 K a 365 K y en este caso se aplicó una con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 10 K/min. Para este estudio se eligieron las siguientes frecuencias: 1 KHz, 2 KHz, 4 KHz, 5 KHz, 14 KHz, 16 KHz, 35 KHz, 70 KHz, 400 KHz, 1 MHz, 2 MHz y 4 MHz.

En la fig. 4.1.2.1 se presentan los datos de la parte imaginaria del módulo en función de la temperatura. Tal como se espera, el máximo de M'' se desplaza a mayores temperaturas al incrementarse la frecuencia. Sin embargo, esta representación enfatiza los cambios estructurales que se dan en el rango del corto alcance del portador una vez que se completa el ciclo de enfriamiento y calentamiento, siendo que el sistema recibe energía no únicamente por el calentamiento sino también, la entregada por el campo eléctrico que en parte se disipa, tal como se explicó anteriormente. En la gráfica de enfriamiento, se puede observar que el máximo de M'' desde 400 KHz hasta 4 MHz no se desplaza sino que va disminuyendo, indicando que la frecuencia que señala el cambio del régimen AC al DC tiene una fuerte impronta del historial térmico del material, donde lo que disminuye es la probabilidad de esta transición, poniendo en evidencia una relación intrínseca con la temperatura que no se encuentra en forma explícita en la descripción del módulo eléctrico siendo que no es un fenómeno físico observable.

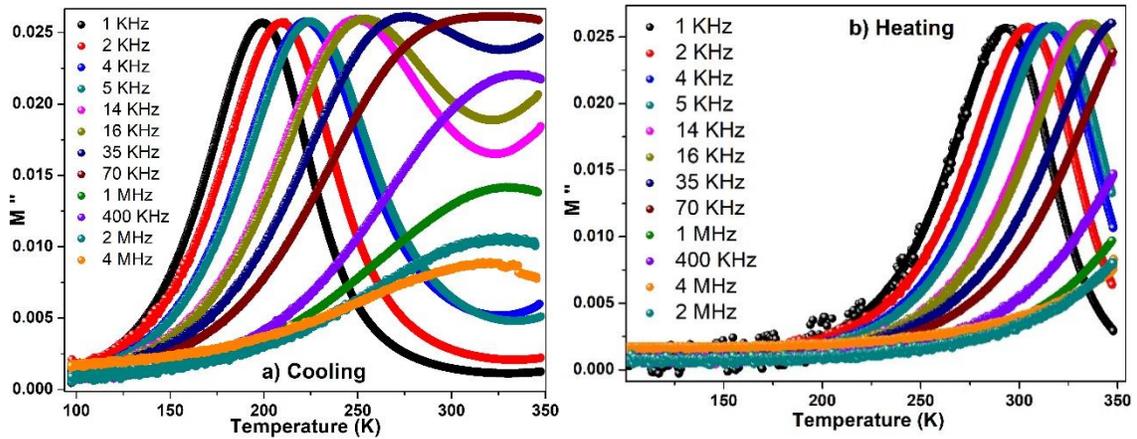


Figura 4.1.2.1: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.

De una forma similar analizamos ahora la tangente de pérdidas dieléctricas en función de la temperatura en la fig. 4.1.2.2 En esta figura observamos que durante el proceso de enfriamiento la intensidad y posición del máximo es función de la frecuencia cuando éstas son moderadas, mientras que para mayores frecuencias su intensidad disminuye y se hace evidente a temperaturas más elevadas, señalando que las pérdidas se incrementan a menores frecuencias donde el fenómeno de transporte de carga eléctrica tiene lugar [18]. Esta hipótesis se ve confirmada al analizar de la misma manera los valores de conductividad a frecuencia fija, para cada temperatura, mostrados en la fig. 4.1.2.3.

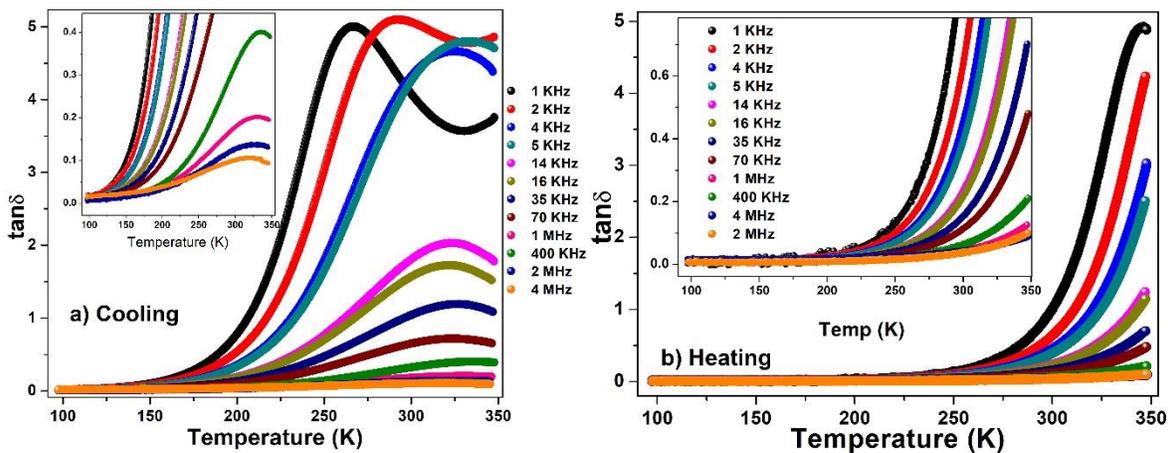


Figura 4.1.2.2: Tangente de pérdidas en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.

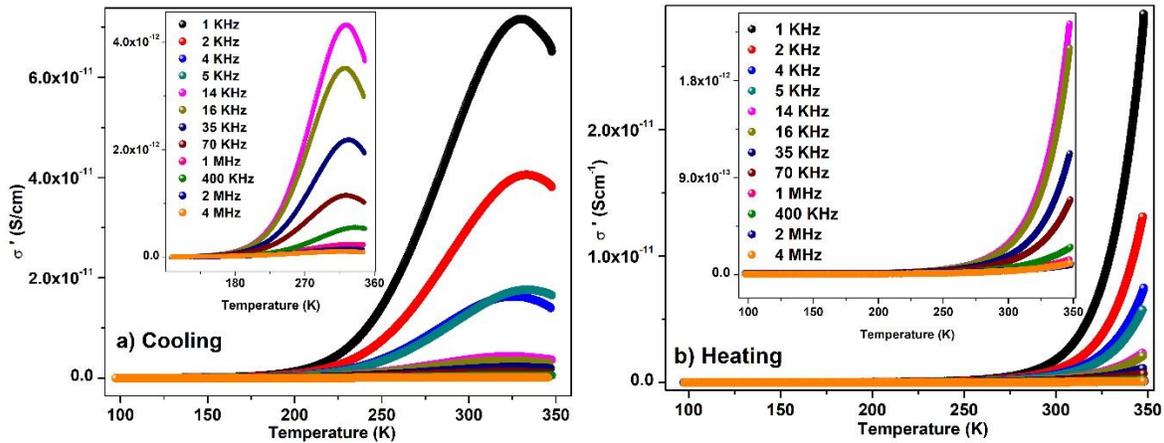


Figura 4.1.2.3: Parte real de la conductividad en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.

Algo más de información se puede obtener analizando las pérdidas dieléctricas en función de la temperatura como se muestra en la fig. 4.1.2.4, donde se observa que en el proceso de enfriamiento que existe un pico máximo alrededor de 325 K que va disminuyendo en intensidad a medida que aumenta la frecuencia, mientras que el proceso de calentamiento ya no se observan completamente resueltos los máximos, aunque se puede inferir un comportamiento similar. Este pico se atribuye a la migración de los iones en la matriz vítrea y es la razón fundamental de las pérdidas dieléctricas que tiene lugar a frecuencias moderadas y bajas debido a que junto al salto de los iones hay también una pérdida por la polarización electrónica de la red amorfa como ya fue analizado en otro tipo de matrices vítreas [19]. Mientras que, a altas frecuencias, la vibración de los iones es la principal razón de las pérdidas dieléctricas. Los portadores de carga en movimiento crean mayores pérdidas dieléctricas en el proceso de enfriamiento que en el de calentamiento progresivo, siendo que las pérdidas dieléctricas no son constantes [20].

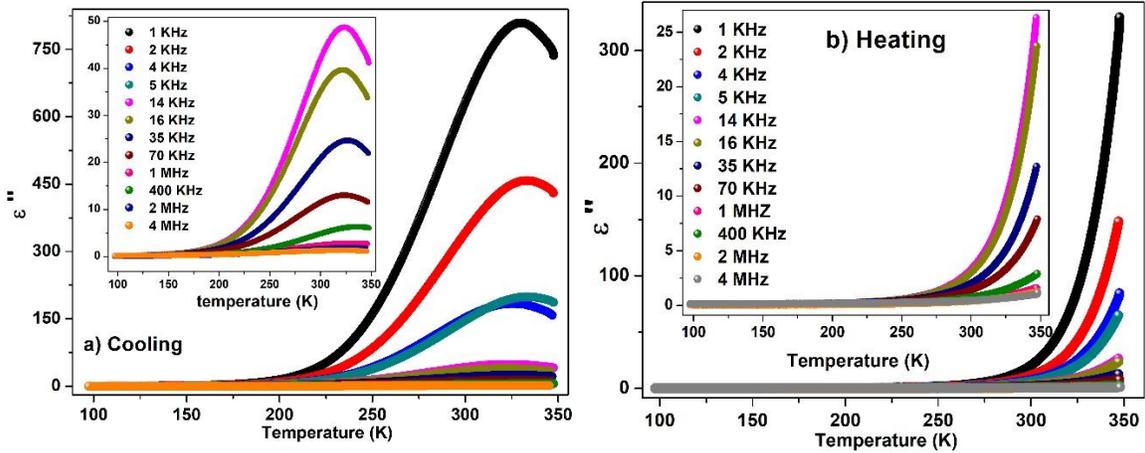


Figura 4.1.2.4: Parte imaginaria de la permitividad en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.

Por último y no menos importante, la parte real de la permitividad en función de la temperatura nos aporta algo más de información. En la fig. 4.1.2.5 se puede ver que el máximo a bajas frecuencias indica que los procesos de relajación en el vidrio es debido a que en los materiales amorfos hay una contribución a la constante dieléctrica por polarización que disminuye al aumentar la frecuencia tal como es de esperar. Pero, al disminuir la temperatura, la probabilidad de salto de portadores de carga disminuye e implica una menor polarización [20].

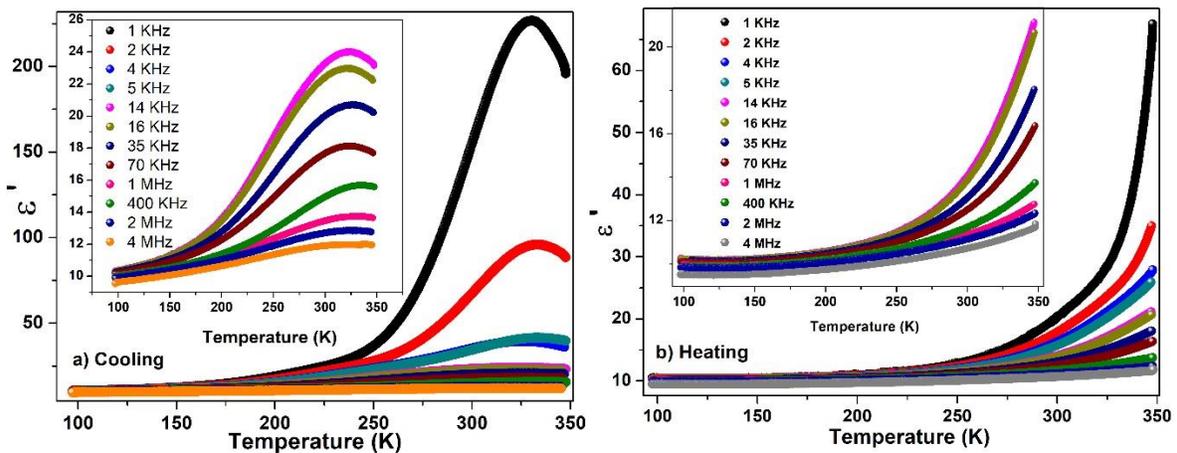


Figura 4.1.2.5: Parte real de la permitividad en función de la temperatura: a) enfriando, b) calentando.

La fig. 4.1.2.6 presenta una forma interesante de poner en evidencia una especie de histéresis en la respuesta eléctrica. Tras haber realizado cuatro medidas con un potencial de perturbación de 0.5 V a 2 KHz y con una velocidad de 10 K/min tanto para el enfriamiento como para el calentamiento, estas medidas permitieron mostrar la estabilidad del material siendo que se estableció un intervalo de una hora entre cada una de las medidas. En esta figura observamos que la temperatura a la que aparece el máximo en M'' difiere entre el proceso de calentamiento y enfriamiento, pero que sin embargo es reproducible.

Este resultado termina siendo un fuerte llamado de atención sobre el uso de la espectroscopia de impedancia y la interpretación de sus resultados siendo que no existe un consenso acerca de cómo deben ser llevadas a cabo este tipo de medidas y puede ser una fuente de delicadas controversias en la literatura.

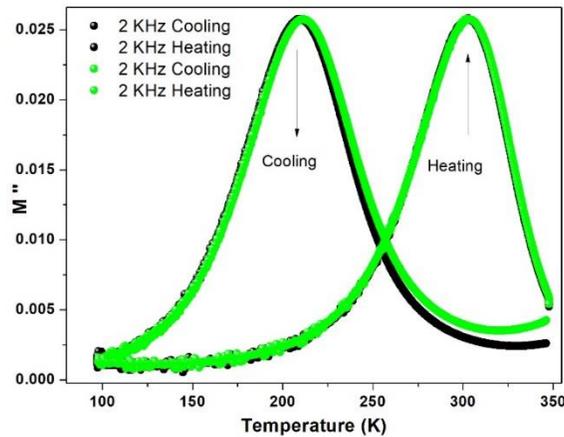


Figura 4.1.2.6: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura a 2 KHz.

Coclusiones parciales

Del análisis de la respuesta eléctrica del LBPB5 vítreo presentado en este capítulo podemos decir que:

- Fue posible ajustar adecuadamente la respuesta eléctrica con la ec. de Jonscher y de estos ajustes se puede obtener un valor del parámetro n que tiende a 0.4 poniendo en evidencia que el proceso de relajación de los portadores de carga en

este material se encuentran fuertemente correlacionados, es decir, con un comportamiento muy alejado al tipo Debye.

- El ajuste del parámetro β a partir de los resultados de la parte imaginaria del módulo eléctrico tiende a un valor de aproximado a 0.6, que se encuentra en perfecto acuerdo con el valor obtenido de la ec. de Jonscher en virtud de que la relación teórica entre ambos que es $\beta = 1-n$.
- De las pérdidas dieléctricas se desprende que la historia térmica de las medidas eléctricas tiene un impacto moderadamente significativo en este material.
- De los resultados de las isocronas surge un llamado de atención sobre la modalidad del uso de la espectroscopia de impedancia y la interpretación de sus resultados siendo que no existe un consenso acerca de cómo debe ser estrictamente el procedimiento, si las medidas deben ser realizadas durante el proceso de calentamiento o de enfriamiento. Que las diferencias no se observan a escala macroscópica, es decir los valores de la conductividad DC siguen apropiadamente un comportamiento tipo Arrhenius, pero puede ser una fuente de delicadas controversias en el análisis a escala microscópica.
- De los valores de conductividad obtenidos se puede concluir que podría tener un buen desempeño como electrolito de estado sólido a temperaturas moderadas.

Referencias:

1. P. E. Di Prátula, S. Terny, M. E. Sola and M. A. Frechero; A remarkable improvement of ionic conduction in an environmental friendly glassy lithium electrolyte; *Research and Reviews in Materials Science and Chemistry*, Vol. 7, Issue 1, pages 25 – 42. 2016.
2. W. Dieterich, P. Maass; Non-Debye relaxations in disordered ionic solids; *Chemical Physics* 284, 439–467. 2002.
3. Cristian Balbuena; Fenómenos de relajación y movilidad iónica en un vidrio paradigmático: el metasilicato de litio; Tesis. 2014.
4. A. Mogus-Milankovic et al; Dielectric behavior and impedance spectroscopy of bismuth iron phosphate glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids* 351, 3235–3245. 2005.
5. Arti Yadav, et al; Electrical characterization of lithium bismuth borate glasses containing cobalt/vanadium ions; *Solid State Ionics* 312, 21–31. 2017.
6. D.P. Singh et al; Superlinear frequency dependence of AC conductivity and its scaling behavior in $x\text{AgI}-(1-x)\text{AgPO}_3$ glass superionic conductors; *Solid State Ionics* 287. 89–96. 2016.
7. N.A. Szreder et al; Electronic and ionic relaxations in strontium–borate glass and glass-ceramics containing bismuth and vanadium oxides; *Solid State Ionics* 282. 37–48. 2015.
8. B. Roling; What do electrical conductivity and electrical modulus spectra tell us about the mechanisms of ion transport processes in melts, glasses, and crystals?; *Journal of Non-Crystalline Solids* 244. 34-43. 1999.
9. B. Sujata, B.K. Chethana, R. Viswanatha, H. Nagabhshana, Impedance spectroscopic studies on microwave synthesized $\text{NaPO}_3\text{-V}_2\text{O}_5$ glasses containing SO_4^{2-} ions; *J. Alloys Compd.* 648. 622–628. 2015.
10. A. Yadav, S. Khasa, A. Hooda, M.S. Dahiya, A. Agarwal, P. Chand; EPR and impedance spectroscopic investigations on lithium bismuth borate glasses containing nickel and vanadium ions; *Spectrochim. Acta A* 157. 129–137. 2016.

11. David J. Wales; Rearrangements and tunneling splittings of protonated water dimer; J. Chem. Phys., Vol. 110, No. 21, 1 June 1999.
12. G. Williams D. C. Watts; Further Considerations of Non Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function; Transactions of the Faraday Society, Volume 67, 1971.
13. P. B. Macedo, C. T. Moynihan; The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors; Physics and chemistry of Glasses Vol. 13 No. 6. 1972.
14. T.A. Taha and A.A. Azab; AC Conductivity and Dielectric Properties of Borotellurite Glass; The Minerals, Metals & Materials Society, 2016.
15. Gadige Paramesh and Kalidindi B. R. Varma; Near Constant Loss Dielectric Response in $2\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ Glasses; International Journal of Applied Glass Science 2 [3] 235–242. 2011.
16. O.N. Verma, N.K. Singh, Raghvendra, P. Singh; Study of ion dynamics in lanthanum aluminate probed conductivity spectroscopy; RSC Adv. 5. 21614–21619. 2015.
17. J. Ashok et al; Studies on dielectric dispersion, relaxation kinetics and a.c. conductivity of $\text{Na}_2\text{OeCuOeSiO}_2$ glasses mixed with Bi_2O_3 -Influence of redox behavior of copper ions; Journal of Alloys and Compounds. 696. 1260-1268. 2017.
18. G. Senthil Murugan, K.B.R. Varma; Dielectric, linear and non-linear optical properties of lithium borate-bismuth tungstate glasses and glass-ceramics; Journal of Non-Crystalline Solids 279. 1-13. 2001.
19. Arti Yadav, Manjeet S. Dahiya, Pinki Narwal, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khasa; Electrical characterization of lithium bismuth borate glasses containing cobalt/vanadium ions; *Solid State Ionics* 312. 21–31. 2017.
20. C. P. Smyth; Dielectric Behavior and Structure; número OCLC: 483715714. 1955.

Capítulo 5

**Análisis de los
resultados del**

55Li₂O 8MgO 37B₂O₃

en estado vítreo

5.1. 55Li₂O 8MgO 37B₂O₃, (LMB), en estado vítreo

Los vidrios obtenidos a partir de óxido de boro tienden a formar grupos boroxol en los que cada átomo de boro está enlazado con tres oxígenos. Estos grupos se unen entre sí en coordinación trigonal distribuidos al azar y su orientación depende de la deformación de los enlaces.

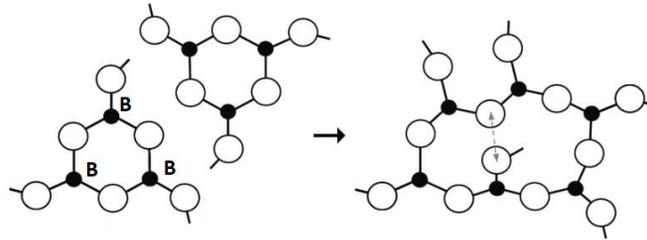


Figura 5.1.1: Esquema de la estructura del boroxol y del boroxol con deformación de enlaces.

Los oxígenos no puente son creados por la incorporación de átomos alcalinos o alcalinotérreos como se ha explicado en la introducción general. En este trabajo los óxidos modificadores usados fueron el óxido de litio y el óxido de magnesio en una proporción similar a la utilizada en el sistema anteriormente estudiado cuyos resultados se presentaron en el capítulo 4, con el objeto de estudiar los fenómenos de conducción y relajación del portador de carga en un esqueleto diferente al dado por el óxido de fósforo del capítulo anterior y, de este modo, comprender los elementos importantes a considerar en el diseño de un electrolito vítreo [1].

5.1.1. Rayos X y calorimetría diferencial de barrido del LMB

Estos vidrios fueron obtenidos siguiendo el mismo método del quenching ya descrito, utilizando reactivos de grado analítico: Li₂CO₃, MgCO₃ y B₂O₃. El tratamiento térmico empleado fue incrementar cada 15 minutos temperatura desde 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C y 600°C, permaneciendo luego durante 1 hora a 700°C para, por último, elevar a 950°C durante dos horas. El vertido del fundido se realizó sobre una placa de aluminio a temperatura ambiente en forma de gotas. La fig. 5.1.1.1 muestra el resultado de

la difracción de Rayos X que da evidencia de haber obtenido una estructura amorfa en virtud de la ausencia de picos agudos e intensos, sumado a los resultados de DSC que muestran que su T_g está en 705 K, un valor considerablemente mayor al obtenido para el LBPB5 vítreo y no se observa aquí el fenómeno de desvitrificación en el rango de temperatura estudiado.

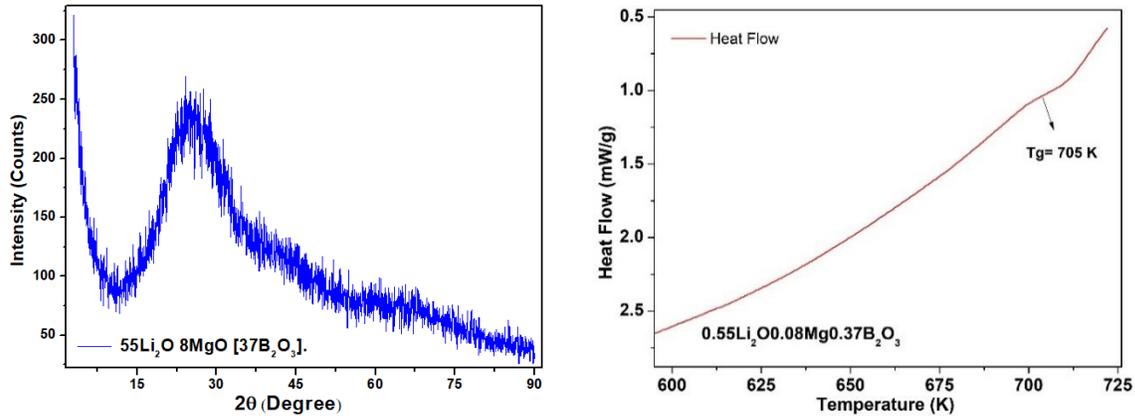


Figura 5.1.1.1: Patrón de difracción de Rayos X y DSC del LMB.

5.1.2. Medidas de espectroscopia de impedancia en función de la temperatura

El intervalo de temperatura estudiado para este sistema fue entre 383 K y 566 K garantizando así el estado vítreo del material, utilizando una atmósfera regular y contactos mejorados utilizando pintura de plata para conectar con los electrodos. En este caso se utilizó una perturbación de 400 mV necesaria para garantizar la linealidad de la respuesta en este tipo de vidrios. A continuación, presentamos los resultados obtenidos utilizando los diferentes formalismos de la impedancia, tal como lo hicimos para el vidrio de fosfato.

La fig. 5.1.2.1 presenta, a modo de ejemplo, un conjunto de diagramas de Nyquist donde se puede observar que los arcos típicos para un circuito RC en paralelo pueden ser ajustados aplicando la misma metodología del circuito equivalente. En una primera observación, se puede decir que en comparación con el vidrio de fosfato estudiado, estos vidrios de boratos son conductores más pobres dado que sólo es posible medirlos recién a

partir de 383 K. El circuito usado para ajustar los datos fue nuevamente un RCPE en paralelo utilizando el software Zview; tanto el circuito como los resultados del ajuste se incorporaron a las figuras. Nuevamente, podemos asumir que solamente una fase está presente (sólo un arco ajusta bien al circuito utilizado) y, cuando la temperatura supera los 480 K se ve el desarrollo de un segundo arco, que al ajustarse con dos circuitos RCPE en paralelo conectados en serie arroja un valor de capacitancia del orden de 1.10^{-8} F confirmando que el efecto es de superficie, probablemente exceso de rugosidad por falta de un adecuado pulido previo a la colocación de los contactos metálicos.

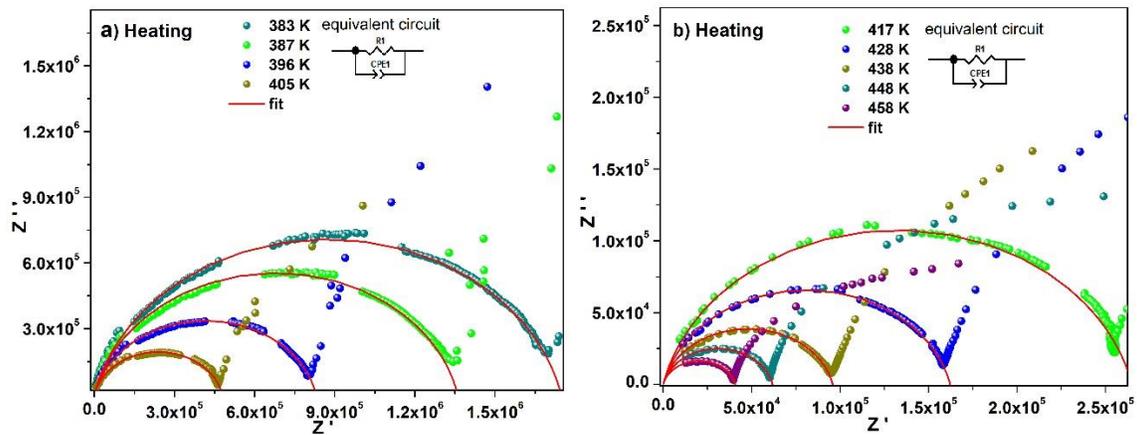


Figura 5.1.2.1: Diagramas de Nyquist del proceso de calentamiento entre 383 K – 458 K.

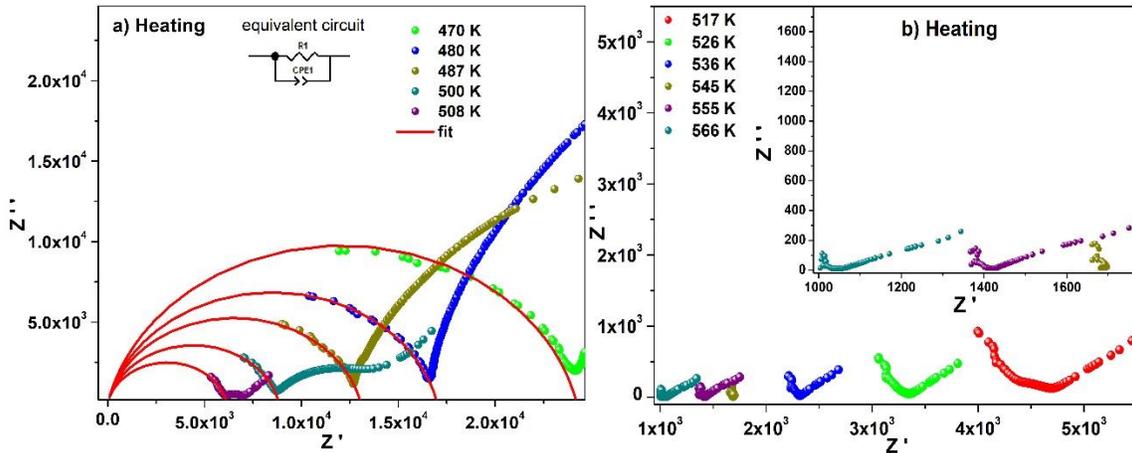


Figura 5.1.2.2: Diagramas de Nyquist durante el proceso de calentamiento entre 470 K – 566 K.

Como se puede observar en los diagramas presentados en la fig. 5.1.2.2b a partir de 520 K los ajustes con circuito equivalente no alcanzan la calidad deseada debido a que el

arco correspondiente al volumen prácticamente ha desaparecido, explicaremos esto con los siguientes formalismos de la impedancia, mostrando una vez más, la necesidad del multi-enfoque para comprender la respuesta del material con esta técnica.

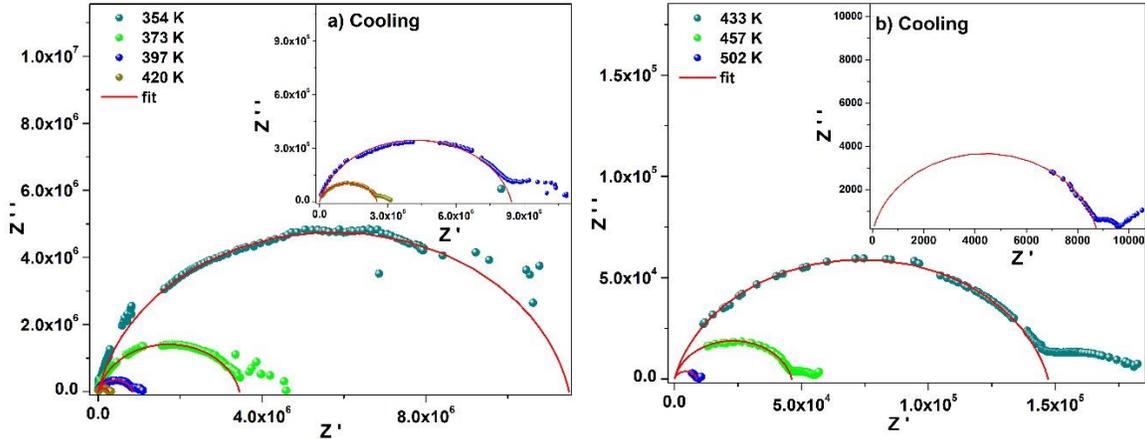


Figura 5.1.2.3: Diagramas de Nyquist durante el proceso de enfriado entre 502 K – 354 K.

La fig. 5.1.2.3a muestra algunos de los diagramas de Nyquist durante el proceso de enfriamiento dando evidencia de que no hay una variación significativa en la respuesta respecto del proceso de calentamiento.

Tabla 5.1.2.1: Datos obtenidos del ajuste con el circuito equivalente R-CPE en paralelo utilizando Zview.

Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n		Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n
	Medidas aumentando temperatura				Medidas disminuyendo temperatura			
383	1.7468E6	$2.990 \cdot 10^{-11}$	0.87		354	1.1497E7	$1.950 \cdot 10^{-11}$	0.88
387	1.3595E6	$2.988 \cdot 10^{-11}$	0.87		374	3.4456E6	$2.448 \cdot 10^{-11}$	0.87
396	829650	$3.320 \cdot 10^{-11}$	0.87		397	843790	$3.026 \cdot 10^{-11}$	0.87
405	478590	$3.591 \cdot 10^{-11}$	0.87		420	252260	$3.087 \cdot 10^{-11}$	0.88
417	264930	$3.905 \cdot 10^{-11}$	0.87		433	147210	$4.640 \cdot 10^{-11}$	0.86
428	162170	$4.255 \cdot 10^{-11}$	0.87		457	46186	$4.705 \cdot 10^{-11}$	0.87
438	95800	$4.630 \cdot 10^{-11}$	0.87		502	8770	$4.696 \cdot 10^{-11}$	0.89
448	61806	$4.988 \cdot 10^{-11}$	0.86					
458	40701	$5.367 \cdot 10^{-11}$	0.86					
470	24204	$5.661 \cdot 10^{-11}$	0.86					
480	15998	$6.071 \cdot 10^{-11}$	0.86					
487	13050	$6.491 \cdot 10^{-11}$	0.86					
500	8825	$6.687 \cdot 10^{-11}$	0.86					
508	6128	$6.649 \cdot 10^{-11}$	0.87					

Continuemos ahora con el análisis de los demás formalismos para indagar más en la respuesta eléctrica de este vidrio de borato. La fig. 5.1.2.4 muestra los resultados de la parte real de la conductividad escalada junto con el resultado del ajuste con la ec. de Joncher [2, 3, 4]. De los mencionados ajustes, en primer lugar, se obtuvo un valor de parámetro β de la ec. ($n + \beta = 1$) igual a 0.59 para las medidas durante el proceso de calentamiento y, de $\beta = 0.57$, durante el enfriamiento, indicando que también en esta matriz el proceso de la migración de los iones portadores de carga en este material responde a un comportamiento tipo no-Debye, es decir, que los iones presentan una fuerte correlación. En segundo lugar, también nos permite observar que la dispersión de la conductividad AC deja de ser evidente en este rango de frecuencias a partir de 487 K, por lo que asumimos que la relajación del campo está asociada a un tiempo mucho más corto, explicaremos esto con los formalismos que siguen.

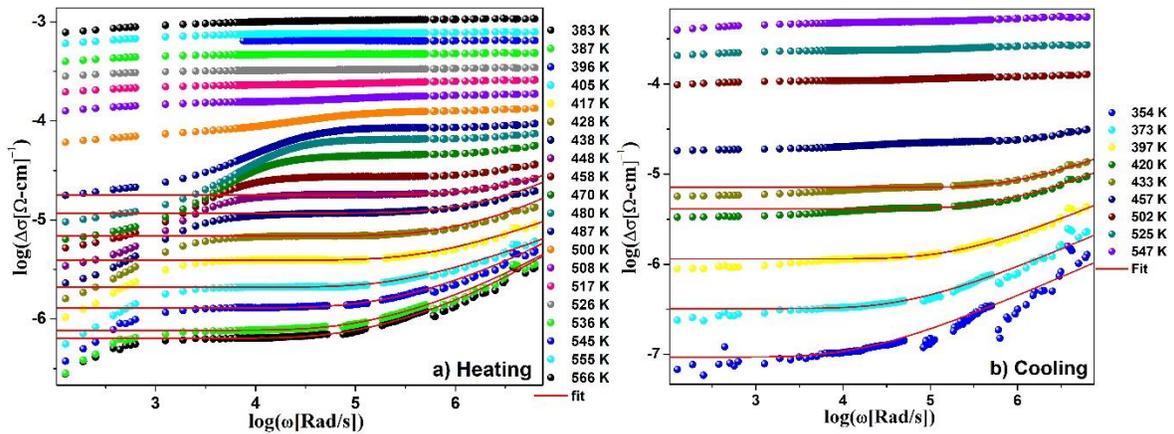


Figura 5.1.2.4: Parte real de la conductividad escalada en función de la frecuencia.

Si analizamos ahora los datos desde las componentes del módulo eléctrico, en la fig. 5.1.2.5 vemos que el comportamiento de la parte real y en la fig. 5.1.2.6 el de la parte imaginaria junto a sus correspondientes ajustes.

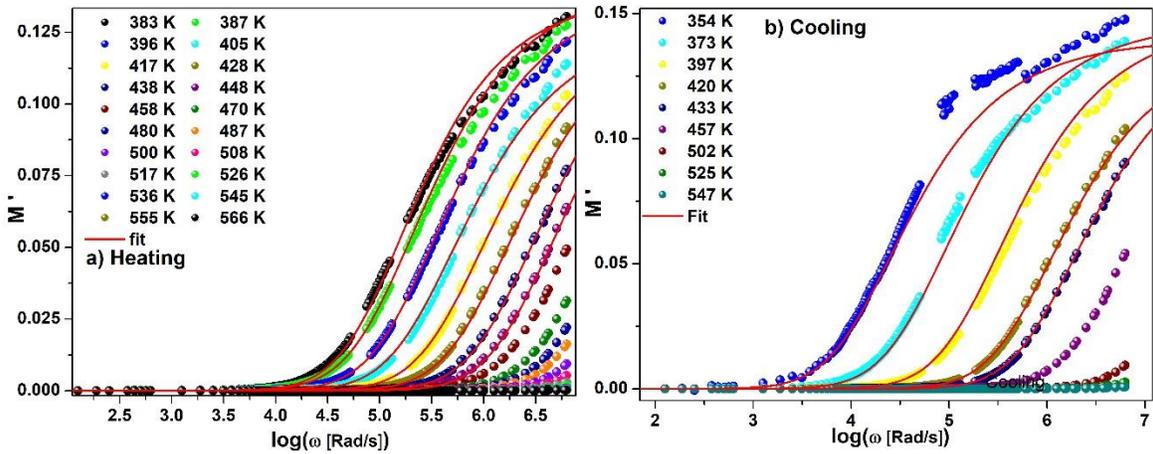


Figura 5.1.2.5: Parte real del módulo eléctrico en función de la frecuencia.

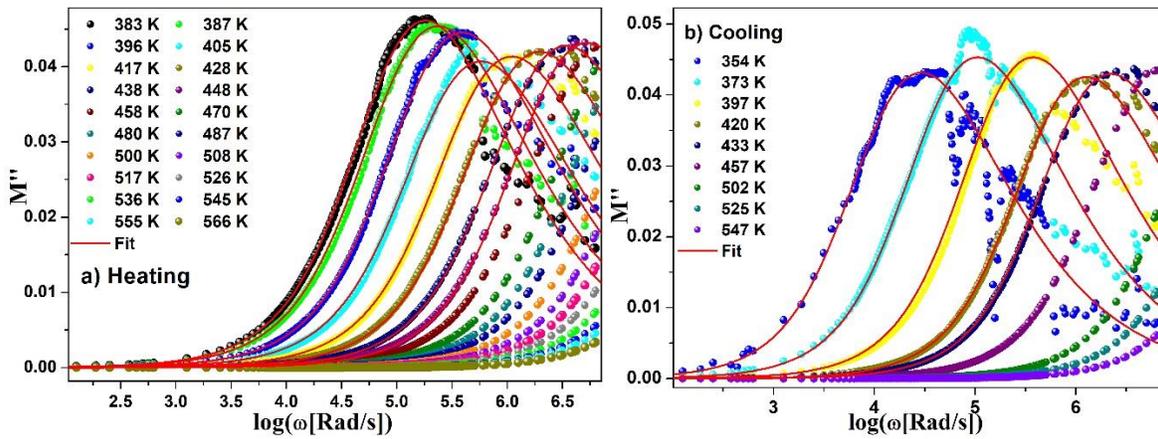


Figura 5.1.2.6: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia.

En líneas generales observamos que, a pesar de ser medidas un poco más ruidosas, se presenta un comportamiento típico donde al aumentar la temperatura la frecuencia del máximo de M'' se desplaza a valores más altos y que estos valores difieren ligeramente entre los procesos de calentamiento y enfriamiento. Entonces, en la fig. 5.1.2.7 presentamos la normalización de los valores de la parte imaginaria del módulo mostrando una vez más confirmando una vez más la universalidad de la relajación, tal como lo hemos explicado con anterioridad.

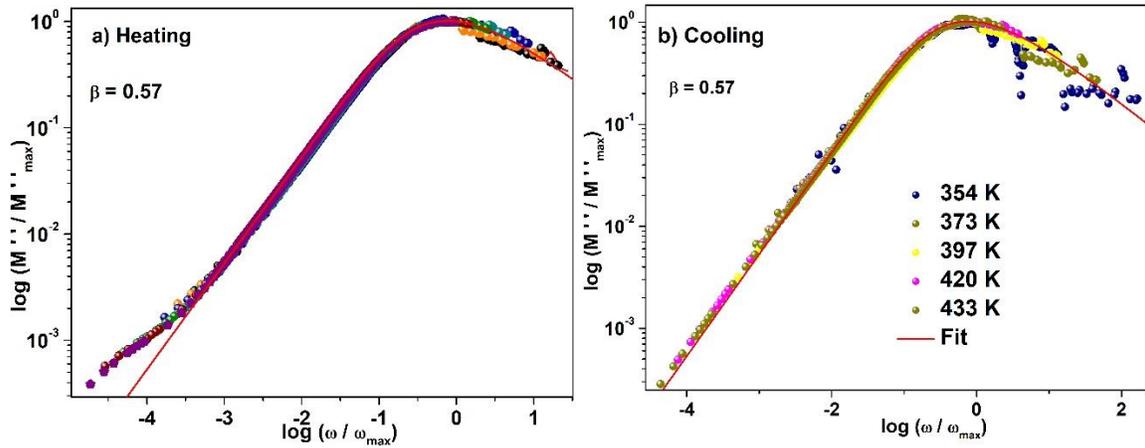


Figura 5.1.2.7: $\log (M''/M''_{max})$ vs $\text{Log} (\omega / \omega_{max})$ en función de la frecuencia.

Si observamos en detalle y en forma conjunta la respuesta de la permitividad y de la tangente de pérdidas, tal como se presenta en las fig. 5.1.2.8 y 5.1.2.9, confirmamos, tal como lo supusimos a partir de los diagramas de Nyquist, que el segundo semicírculo observado a temperaturas moderadas se debe a un efecto del contacto defectuoso entre la superficie y los electrodos, dado que la ϵ'' no evidencia más de un fenómeno de pérdidas, mostrando además, que el incremento constante de ϵ'' al disminuir la frecuencia es casi lineal. Las pérdidas dieléctricas son mucho mayores en este vidrio de borato que en el de fosfato puesto que no alcanza valores cuasi-constante en rangos de frecuencia alta.

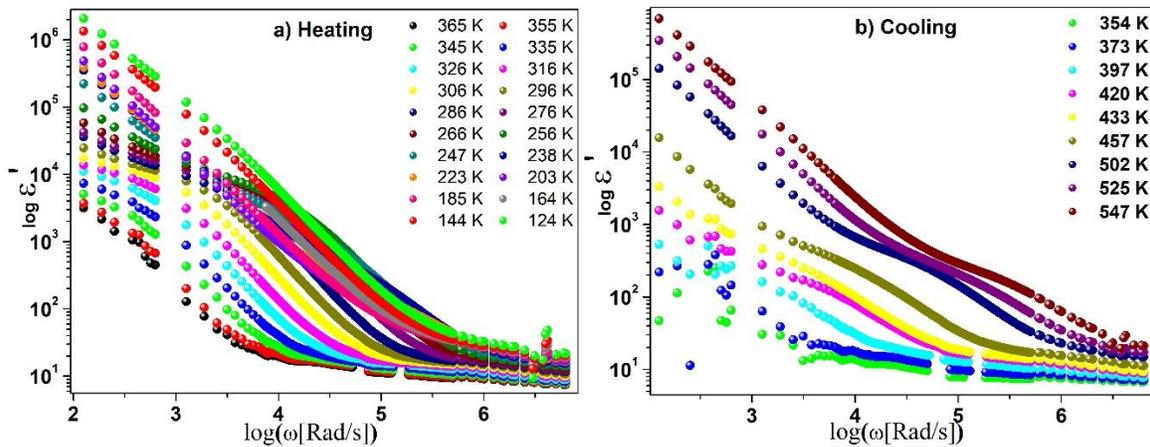


Figura 5.1.2.8: Parte real de la permitividad en función de la frecuencia.

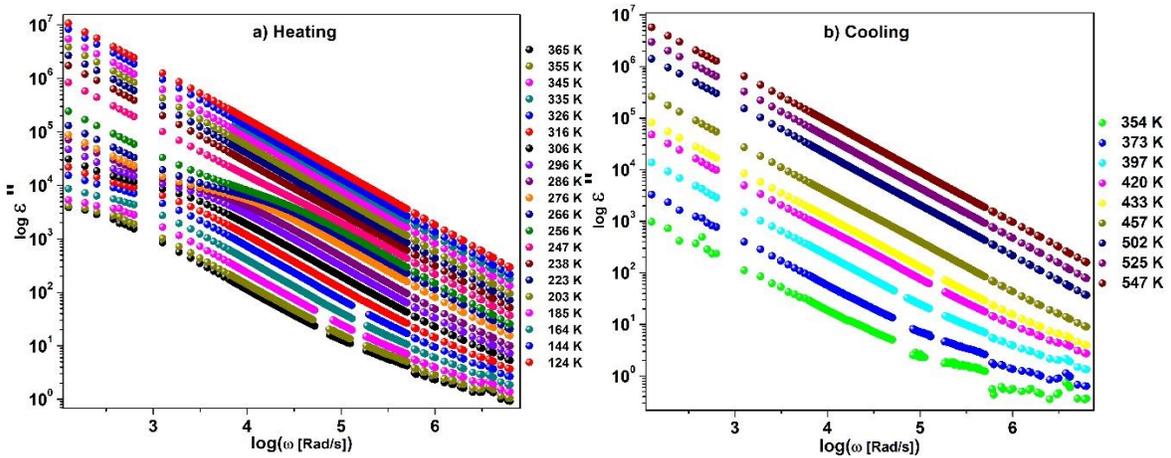


Figura 5.1.2.9: Parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia.

Por último, presentamos el análisis del parámetro Beta y el valor de la energía de activación para la conductividad DC comparada con el valor de la energía de activación del tiempo de relajación del campo eléctrico. La fig. 5.1.2.10 presenta el logaritmo de la frecuencia en función del recíproco de la temperatura junto con la representación del logaritmo de la conductividad. Primeramente, podemos observar que la energía de activación de la relajación eléctrica es ligeramente menor que la del transporte iónico, la que a su vez disminuye un poco más cuando se determina durante el proceso de enfriamiento después de las determinaciones de la respuesta eléctrica durante el calentamiento, mientras que la energía de activación de la conductividad puede considerarse prácticamente no afectada.

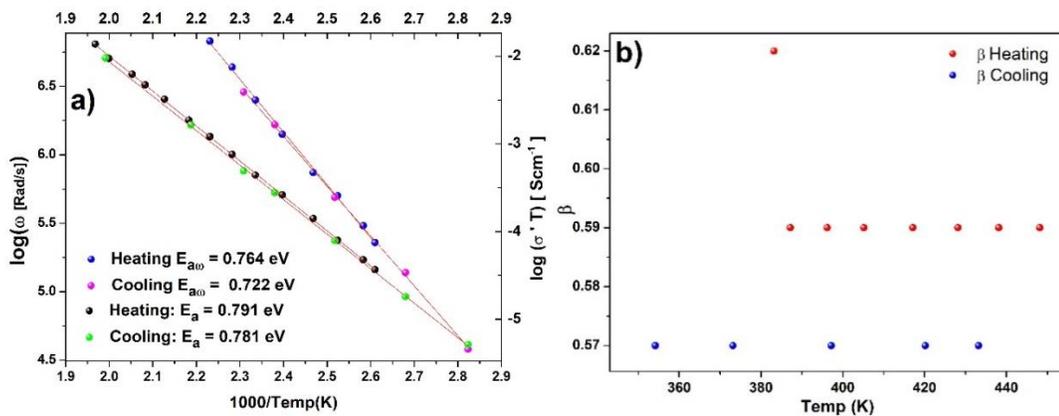


Figura 5.1.2.10: a) Energía de activación asociada con el proceso de relajación eléctrica AC y energía de activación de transporte iónico. b) Valor de β , de las medidas tomadas durante el proceso de calentamiento y enfriamiento.

Esto se puede interpretar considerando que para los iones que vibran en sus jaulas y saltan a sitios vecinos la energía de activación necesaria es E_a mientras que, tal como hemos explicado en la introducción, el tiempo de relajación para el salto de iones independientes $\tau_{(T)} = \tau_{\infty} \exp(E_{\tau} / k_B T)$, es decir en el régimen de la conductividad AC. De acuerdo a lo establecido por M. A. Frechero *et al.* [4], se puede escribir una relación entre estas energías a través del parámetro Beta: $E_a = E_{\tau} / \beta$, donde el aumento de las interacciones entre los iones conduce a un mayor grado de cooperación en el proceso de hopping y esto, a un mayor valor del parámetro de acoplamiento que se traduce en un mayor valor para la energía de activación del transporte iónico de largo alcance. En la fig. 5.1.2.10b observamos que el valor de β se ve afectado por el historial térmico ligeramente, ya que disminuye un 3% cuando se lo determina durante el enfriamiento posterior al proceso de medidas durante el calentamiento, indicando que un reajuste local tuvo lugar al recibir la energía térmica y del campo aplicado durante la etapa inicial de medida. Esto pone en evidencia una vez más la importancia del método en el uso de la espectroscopia de impedancia y de su influencia en el análisis de los datos, algo pocas veces considerado en la literatura.

Para concluir este apartado podemos señalar que esta matriz vítrea de borato, si bien más compacta que la de fosfato estudiada también en esta Tesis, da como resultado una conductividad menor al considerar este material como electrolito, pero muestra una menor dispersión de la conductividad a alta frecuencia y pone de manifiesto que el ion portador de carga experimenta una superficie de potencial más uniforme, permitiendo que el ion pueda ser removido de su entorno e iniciar el proceso de transporte a frecuencias más altas. Asumimos entonces, que es la concentración de iones disponible para el transporte es menor en esta matriz, en consistencia con el modelo del electrolito débil explicado en el capítulo de la introducción.

Conclusiones parciales

- Del estudio comparativo entre la matriz de borato y fosfato pudimos mostrar que los fenómenos de conducción y relajación del portador difieren considerablemente de un tipo de esqueleto vítreo a otro, mostrando que aquellos más compactos dificultan el proceso de transporte DC pero favorecen la relajación microscópica.
- Una vez más pudimos mostrar la importancia del estudio multi-enfoque para comprender la respuesta del material que no queda completamente resuelta aplicando únicamente el método del circuito equivalente.
- En la matriz de borato el proceso de la migración de los iones portadores de carga también responde a un comportamiento tipo no-Debye, es decir, que los iones presentan una fuerte correlación pero que la relajación del campo está asociada a un tiempo mucho más corto que en las matrices de fosfato.
- De la normalización de los valores de la parte imaginaria del módulo confirmamos la universalidad de la relajación también en esta matriz.
- La parte imaginaria de la permitividad nos permitió confirmar un contacto de electrodos poco eficiente y descartar la presencia de más de un fenómeno de pérdidas. También, que las pérdidas dieléctricas son mucho mayores en el vidrio de borato que en el de fosfato.
- De la variación del parámetro β por el historial térmico demostramos que un reajuste local tiene lugar al recibir la suma de energía térmica y eléctrica del campo externo durante la etapa inicial de medida, poniendo en evidencia una vez más la importancia del proceso de medida para la interpretación de resultados.
- Esta matriz vítrea de borato da como resultado una conductividad DC menor comparada a la de fosfato con un contenido nominal equivalente de portadores de carga debido a una menor concentración de iones disponibles para el transporte en consistencia con el modelo del electrolito débil. Pero también muestra una menor dispersión de la conductividad de alta frecuencia poniendo de manifiesto que el portador de carga experimenta una superficie de potencial más uniforme y puede iniciar el proceso de transporte en tiempos más cortos.

Referencias:

1. Cristian Balbuena; Fenómenos de relajación y movilidad iónica en un vidrio paradigmático: el metasilicato de litio; 2014.
2. K. L. Ngai; Properties of the constant loss in ionically conducting glasses, melts, and crystals; J. Chem. Phys., Vol. 110, No. 21, 1999.
3. G. Williams D. C. Watts; Further Considerations of Non Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function; 1970.
4. M.A. Frechero, O.J. Durá, M.R. Díaz-Guillén, K.J. Moreno, J.A. Díaz-Guillén, J. García-Barriocanal, A. Rivera-Calzada, A.F. Fuentes, C. León; Oxygen ion dynamics in pyrochlore-type ionic conductors: Effects of structure and ion-ion cooperativity; Journal of Non-Crystalline Solids 407, 349-354, 2015.

Capítulo 6

Fenómeno de
cristalización y
envejecimiento
del

55Li₂O 8BaO [33P₂O₅ 4Bi₂O₃]

vítreo

6.1 Respuesta eléctrica del vidrio de fosfato a temperaturas superiores a su T_g .

En este capítulo presentamos el análisis de la respuesta eléctrica del vidrio de fosfato cuando se supera la temperatura de transición vítrea. El objetivo fundamental de este estudio es comprender en profundidad las etapas previas al fenómeno de desvitrificación que tiene lugar cuando la temperatura se aproxima y supera a la temperatura/s de cristalización que se presentó en el capítulo 4. El interés es fuertemente tecnológico debido a que si estos materiales pudiesen ser empleados como electrolitos sólidos es necesario conocer los cambios esperables en sus propiedades ante un eventual sobrecalentamiento en los dispositivos en que puedan ser usados.

Dado que se alcanzaron temperaturas cercanas a los 900 K se eligió utilizar una atmósfera inerte (helio) para evitar potenciales procesos oxidativos en los electrodos, que en esta ocasión fueron de acero inoxidable, y sin pintura de plata debido justamente a las elevadas temperaturas.

Una vez más recurrimos a la estrategia de estudiar la respuesta eléctrica desde los distintos formalismos de la impedancia [1], haciendo una revisión cuidadosa de los resultados obtenidos tanto en función de la frecuencia como en función de la temperatura. Recordemos brevemente aquí las temperaturas de importancia en este sistema: $T_g = 623\text{K}$, $T_{c1} = 673\text{K}$ y $T_{c2} = 750\text{K}-780\text{K}$.

Comenzando por los diagramas de Nyquist en la fig. 6.1.1 desde algunas temperaturas inferiores a la T_g -a modo de control- debido a que hemos cambiado la atmósfera y el tipo de electrodos. Si bien las variaciones no son muy importantes, se puede observar que son algo mayores a las esperadas debido a que el efecto del electrodo que es mucho mayor, haciendo que el ajuste por circuito equivalente tenga una incertidumbre más significativa. Otra forma de poner en evidencia la sensibilidad de la técnica al montaje experimental.

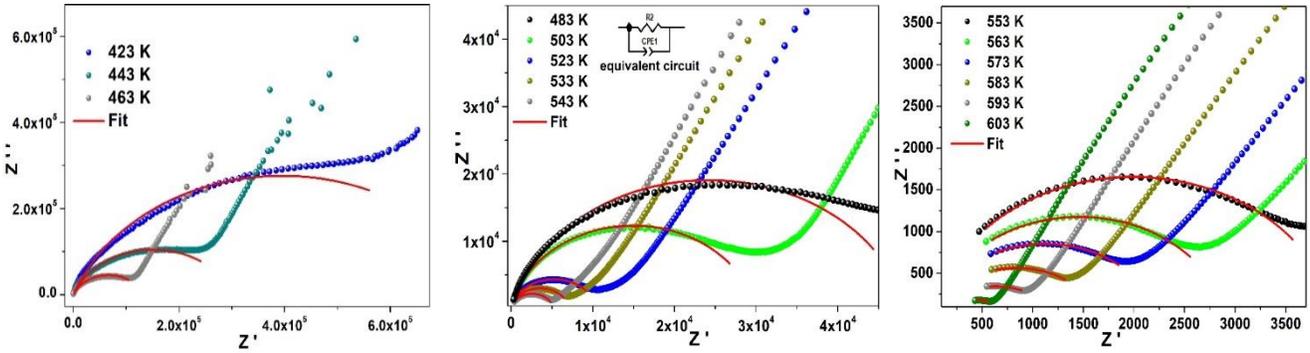


Figura 6.1.1: Diagrama de Nyquist entre las temperaturas de 423 K a 603 K del LBPBS.

Sin duda, la fig. 6.1.2 que presenta los diagramas de Nyquist en un intervalo de temperatura que contiene a la T_g (613 K a 663 K) permite observar que no es hasta superarla que se recupera la respuesta del volumen de la muestra ya que se puede ver mayormente es la respuesta de electrodos la que se ve con claridad y que sólo se infiere que la resistencia del volumen continúa disminuyendo a medida que aumenta la temperatura. Superada la T_g , al alcanzar una temperatura de 653 K observamos que se invierte el comportamiento y que la resistencia de alta frecuencia –volumen de la muestra- aumenta revelando que la matriz vítrea va cambiando su “estructura” y su capacidad de conducción disminuye. El sistema no se encuentra en equilibrio porque diversos fenómenos de reordenamiento tienen lugar dado que el sistema cuenta con la energía necesaria para esto.

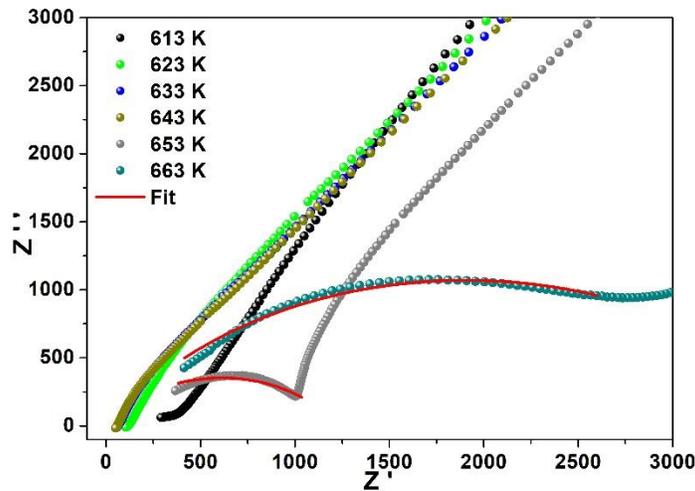


Figura 6.1.2: Diagramas de Nyquist de 613 K a 663 K.

El mismo comportamiento continúa hasta que se alcanza la temperatura de cristalización T_{c1} y que recién una vez transcurridos 30 minutos a esta temperatura se recupera el comportamiento en el que un aumento de la temperatura implica una disminución de la resistencia. La fig. 6.1.3 muestra estos resultados y, como mostraremos a través de todo el análisis presentado en este capítulo, esta respuesta es causada por el proceso de nucleación y crecimiento de cristales que da origen a un material que ahora es de naturaleza vitrocerámica. Una primera observación a considerar es que la resistencia a la misma temperatura una vez transcurrido el intervalo isotérmico aumenta de $3.8 \cdot 10^3 \Omega$ a $5.8 \cdot 10^3 \Omega$, indicando que el material es ahora menos conductor. El cambio observado en la respuesta eléctrica de este vidrio al haber “pasado” por su T_g y su T_c ponen de manifiesto que hay una suma de cambios a lo largo de un rango de temperaturas y no en una temperatura específica, en principio nuestra hipótesis es que la nucleación que se presenta se hace evidente en la casi desaparición del arco. Luego, si bien se recupera el comportamiento, la resistencia disminuye al aumentar la temperatura pero con una tasa más lenta de lo que lo hacía el material vítreo original [2].

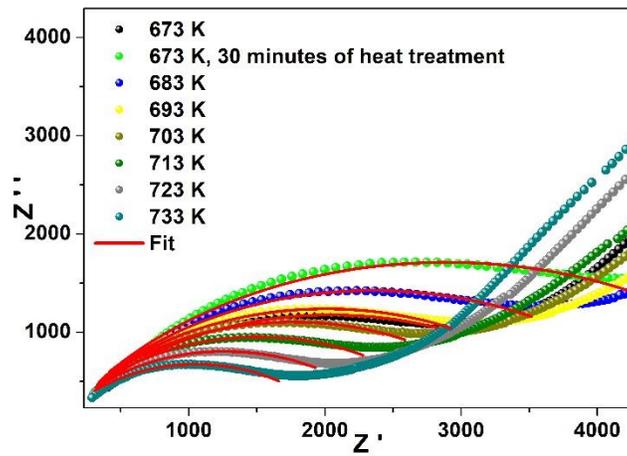


Figura 6.1.3: Diagramas de Nyquist de 673 K a 733 K.

Es interesante observar con detalle lo que sucede antes de alcanzar la segunda cristalización y durante ese intervalo, en el que ahora más de un pico se hace evidente en

el registro calorimétrico de DSC de la fig. 4.1.1.b (ver Capítulo 4). En la fig. 6.1.4 los diagramas de Nyquist entre 693 K a 743 K muestran una particular discontinuidad en el semicírculo alcanzados los 743 K y repitiéndose el comportamiento anterior, donde nuevamente las resistencias aumentan al aumentar la temperatura hasta que ésta supera el valor de 773 K donde nuevamente comienzan a disminuir tal como se observa en la fig. 6.1.5.

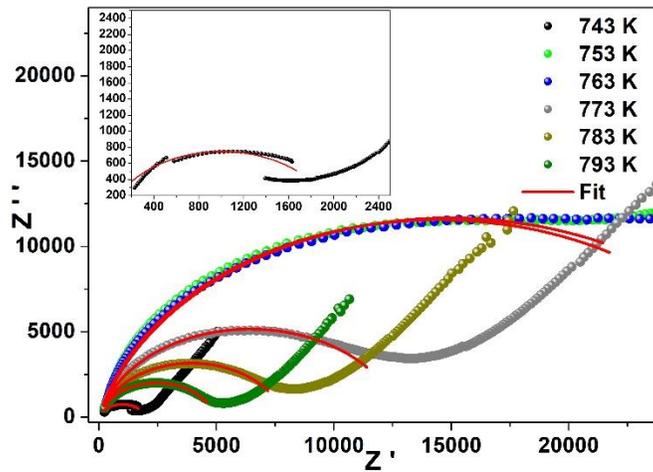


Figura 6.1.4: Diagramas de Nyquist de 743 K a 793 K.

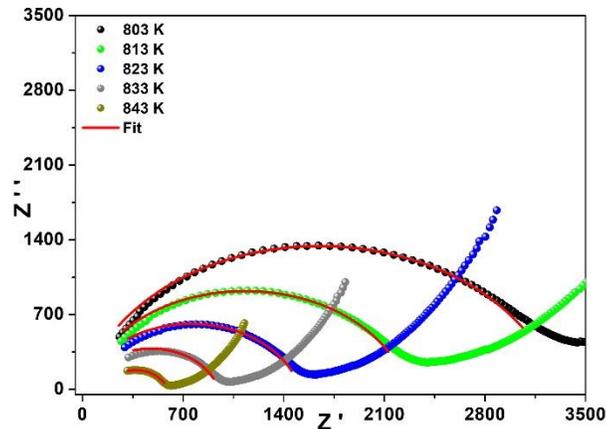


Figura 6.1.5: Diagramas de Nyquist de 803 K a 843 K.

A estas alturas es evidente que la espectroscopia de impedancia captura de una manera clara los fenómenos de devitrificación y da una clara evidencia de que no son

fenómenos puntuales, es decir que suceden de modo instantáneo, sino que involucran un proceso dinámico. Así, vemos que este vidrio presenta tres regiones diferentes en función de la temperatura en el intervalo estudiado y que analizaremos en profundo detalle en este Capítulo.

Tabla 6.1.1. Datos obtenidos con el circuito equivalente R-CPE en paralelo con Zview.

Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n	Temp (K)	R_p (Ω)	C_p (F)	n
843	$5.9 \cdot 10^2$	$1.7 \cdot 10^{-9}$	0.78	603	$7.9 \cdot 10^2$	$5.8 \cdot 10^{-8}$	0.56
833	$9.4 \cdot 10^2$	$4.7 \cdot 10^{-10}$	0.86	593	$1.3 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^{-8}$	0.63
823	$1.5 \cdot 10^3$	$4.6 \cdot 10^{-10}$	0.87	583	$1.7 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-9}$	0.76
813	$2.3 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^{-10}$	0.87	573	$2.2 \cdot 10^3$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	0.83
803	$3.3 \cdot 10^3$	$4.4 \cdot 10^{-10}$	0.87	563	$2.9 \cdot 10^3$	$2.6 \cdot 10^{-10}$	0.86
793	$4.9 \cdot 10^3$	$4.3 \cdot 10^{-10}$	0.87	553	$4.0 \cdot 10^3$	$1.9 \cdot 10^{-10}$	0.88
783	$7.9 \cdot 10^3$	$4.9 \cdot 10^{-10}$	0.86	543	$5.2 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^{-10}$	0.90
773	$1.3 \cdot 10^4$	$4.8 \cdot 10^{-10}$	0.86	533	$7.1 \cdot 10^3$	$1.5 \cdot 10^{-10}$	0.89
763	$2.9 \cdot 10^4$	$4.6 \cdot 10^{-10}$	0.86	523	$1.0 \cdot 10^4$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	0.88
753	$3.0 \cdot 10^4$	$5.9 \cdot 10^{-10}$	0.84	503	$3.0 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^{-10}$	0.88
743	$2.0 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^{-9}$	0.82	483	$4.9 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-10}$	0.85
733	$2.1 \cdot 10^3$	$6.4 \cdot 10^{-9}$	0.72	463	$1.3 \cdot 10^5$	$1.1 \cdot 10^{-9}$	0.75
723	$2.5 \cdot 10^3$	$6.4 \cdot 10^{-9}$	0.72	443	$3.0 \cdot 10^5$	$8.1 \cdot 10^{-10}$	0.77
713	$3.0 \cdot 10^3$	$6.8 \cdot 10^{-9}$	0.72	423	$7.9 \cdot 10^5$	$6.6 \cdot 10^{-10}$	0.78
703	$3.5 \cdot 10^3$	$6.9 \cdot 10^{-9}$	0.71	403	$2.4 \cdot 10^6$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	0.79
693	$4.0 \cdot 10^3$	$7.6 \cdot 10^{-9}$	0.70	383	$7.0 \cdot 10^6$	$3.7 \cdot 10^{-10}$	0.80
683	$4.7 \cdot 10^3$	$8.7 \cdot 10^{-9}$	0.69	363	$1.0 \cdot 10^7$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	0.88
673	$4.1 \cdot 10^3$	$1.4 \cdot 10^{-8}$	0.66	344	$1.2 \cdot 10^7$	$6.6 \cdot 10^{-11}$	0.91
30 min 673	$5.8 \cdot 10^3$	$9.9 \cdot 10^{-9}$	0.68	324	$1.8 \cdot 10^7$	$3.7 \cdot 10^{-11}$	0.95
663	$3.8 \cdot 10^3$	$1.8 \cdot 10^{-8}$	0.65	308	$7.1 \cdot 10^7$	$4.4 \cdot 10^{-11}$	0.94
653	1221	$1.5 \cdot 10^{-8}$	0.67	294	$5.7 \cdot 10^7$	$5.2 \cdot 10^{-11}$	0.92

Analicemos ahora de qué modo se hacen evidentes los cambios estructurales que hemos anticipado desde los diagramas de Nyquist habida cuenta que conocíamos el registro calorimétrico de DSC para este material. En la fig. 6.1.6 el espectro de la parte real de la conductividad de 563 K a 673 K revela claramente la hipótesis formulada a partir de las resistencias estimadas a partir de los arcos en los diagramas de Nyquist, la evidente disminución de la conductividad una vez superada la T_g y la aparición de una fuerte dispersión en la conductividad AC (a alta frecuencia) no mostrando una diferencia sustancial en el comportamiento de la interfaz con el electrodo, salvo el hecho de que permite

suponer una menor acumulación de carga. Al alcanzar la T_g el ajuste con la ec. de Jonscher no es posible debido a que no se distingue la conductividad DC de la AC.

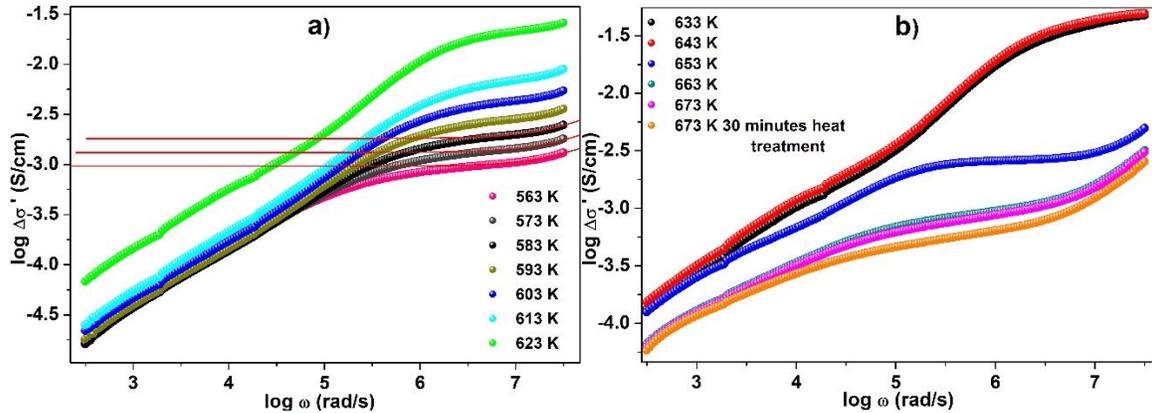


Figura 6.1.6: Parte real de la conductividad en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 563 K a 673 K.

Si bien, a temperaturas superiores en principio se recupera el comportamiento observado debajo de T_g , tal como se muestra en la fig. 6.1.7 la conductividad DC se distingue y también la dispersión de alta frecuencia, implicando que el ajuste con la ec. de Jonscher no es bueno. La muestra ya no es homogénea, han crecido estructuras cristalinas y la interpretación a través de este modelo deja de ser válida.

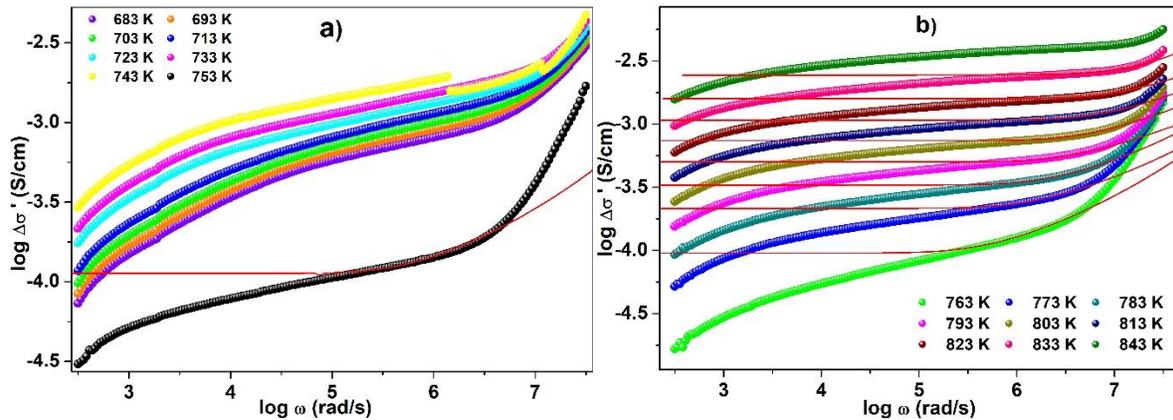


Figura 6.1.7: Parte real de la conductividad en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 683 K a 843 K.

Sin ninguna duda uno puede esperar que el análisis del módulo eléctrico ponga en evidencia el hecho de que la muestra deja de ser homogénea una vez que se desarrollan los núcleos en el seno de la matriz. La fig. 6.1.8 muestra que la parte real del módulo entre su T_g y T_{c1} toma valores negativos a alta frecuencia y luego, si bien toma valores positivos no alcanza nunca el plateau de alta frecuencia. Mientras que la parte imaginaria no puede definir una curva continua que asegure un único máximo que pueda definir el tiempo de relajación a cada temperatura [3].

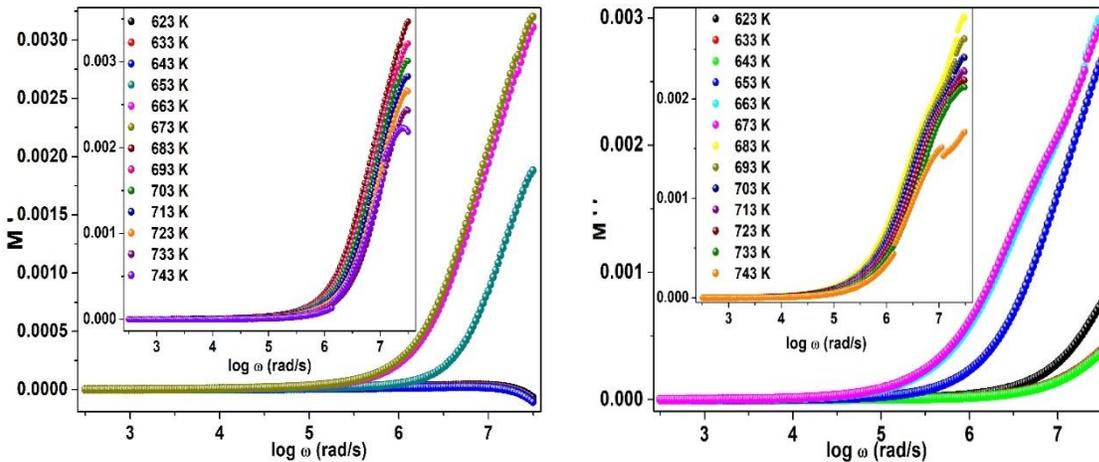


Figura 6.1.8: Parte real e imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 623 K a 743 K.

Mientras que al seguir aumentando la temperatura y alcanzando ya la segunda cristalización, la parte imaginaria del módulo muestra una doble relajación que hace evidente la naturaleza heterogénea del material en una proporción suficiente para ser detectada por esta técnica (> 5%), tal como se muestra en la fig. 6.1.9. [4-5].

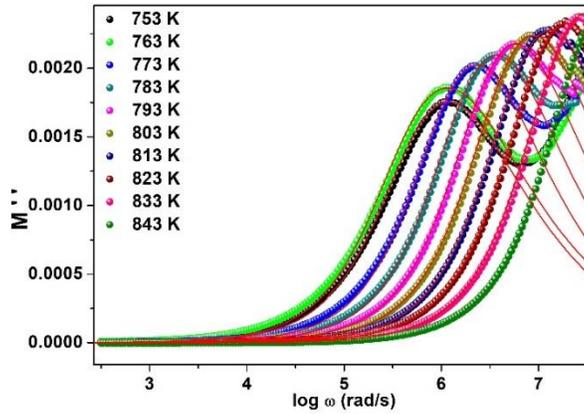


Figura 6.1.9: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 753 K a 843 K.

Por último, y para reforzar nuestra propuesta acerca del análisis detallado de los diferentes formalismos, mostramos en la fig. 6.1.10 la $\tan(\delta)$ en un entorno de la transición vítrea, entre 623 K y 643 K, que muestra con claridad una singularidad a alta frecuencia.

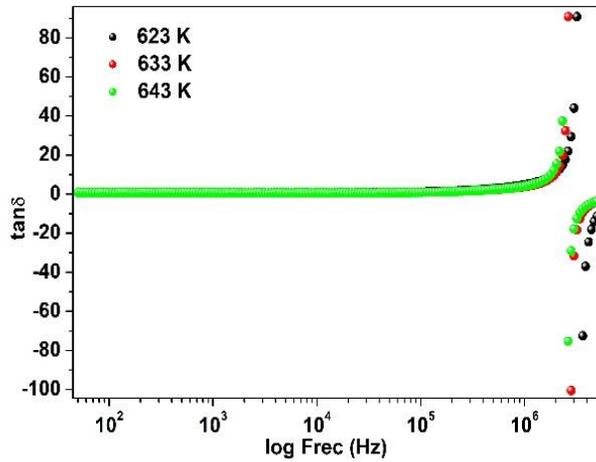


Figura 6.1.10: Tangente de pérdidas en función de la frecuencia correspondiente a las temperaturas de 623 K y 643 K.

6.2 Análisis de las medidas de impedancia en el dominio de la temperatura e isócronas.

No hay duda que es aquí donde el análisis de la respuesta eléctrica en función de la temperatura adquiere una mayor relevancia. La fig. 6.2.1 muestra en forma conjunta los valores de la conductividad DC, la frecuencia de M''_{max} y el registro calorimétrico de DSC en función del recíproco de la temperatura, donde se observa la perfecta correlación entre los cambios observados en la respuesta eléctrica interpretados a partir de los diferentes formalismos [6].

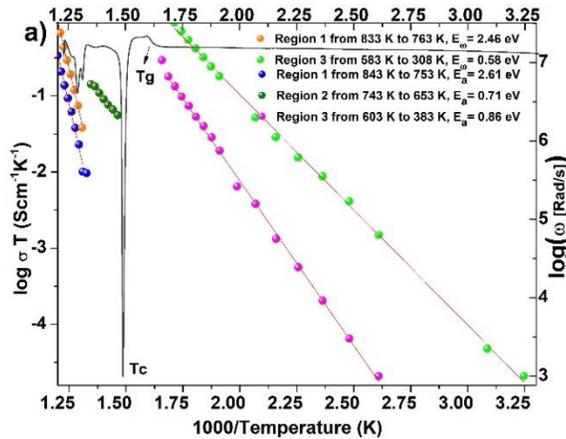


Figura 6.2.1: Valores de $\sigma.T$ (puntos magenta, verde oscuro y azul), valores de la frecuencia de M''_{max} (puntos verde claro y naranja) y registro DSC (curva negra) en función del recíproco de la temperatura.

Si analizamos ahora las isócronas de 500 Hz, 5 kHz, 25 kHz, 50 kHz, 125 kHz, 200 kHz, 1 MHz y 2MHz en el rango de temperatura de 300 K a 840 K, en atmósfera de helio y con una velocidad de calentamiento de 10 K/min para los diferentes formalismos de la impedancia, vemos que, en la fig. 6.2.2 la tangente de pérdidas presenta singularidades a alta frecuencia que correlacionan perfectamente con la T_g y las regiones de desvitrificación observadas en la curva de DSC. Las figuras 6.2.3 justifican estos resultados, recordando que $\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$, vemos que ambas componentes capturan el proceso de desvitrificación con absoluta confianza. Fundamentalmente, en el hecho de que la parte real de la permitividad toma valores negativos, respuesta que en el marco teórico de la espectroscopia electroquímica se vincula a la presencia de reacciones electroquímicas en el sistema. Esto se justificará con mayor detalle más adelante en este capítulo.

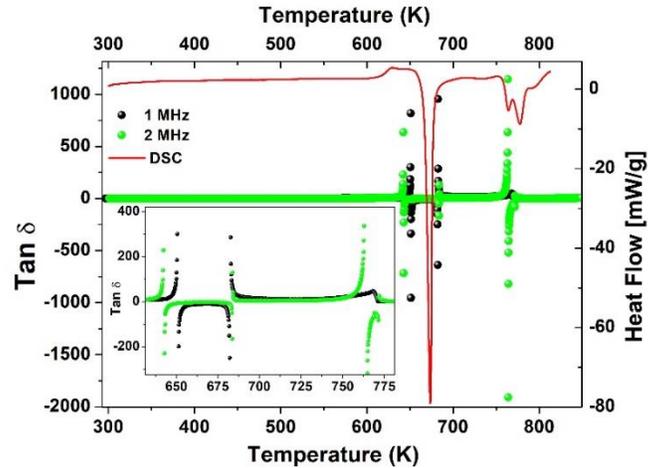


Figura 6.2.2: Tangente de pérdidas en función de la temperatura a 1MHz y 2 MHz.

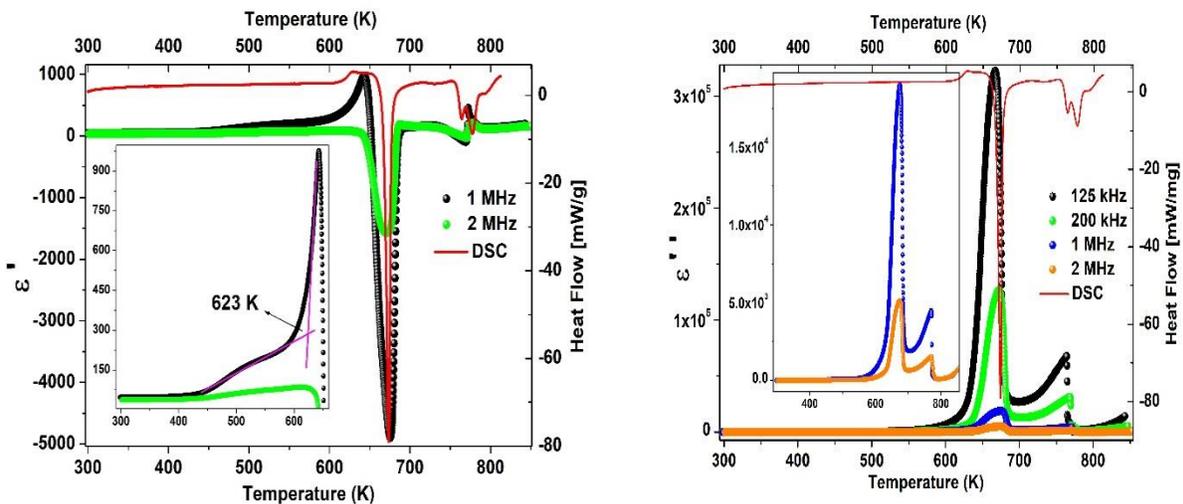


Figura 6.2.3: Parte real e imaginaria de la permitividad en función de la temperatura para alta frecuencias comparadas con el registro calorimétrico DSC.

Con el objeto de confirmar que las respuestas anómalas que hemos observado son evidencia de los cambios estructurales que hemos explicado, realizamos un tratamiento isotérmico sobre muestras prístinas en atmosfera de helio durante 72 horas a la temperatura de la primera cristalización, 673 K. Finalizado este tratamiento, donde la cristalización se hace evidente por la pérdida de transparencia del material como se

muestra en la fig. 6.2.4, se procedió a tomar nuevamente las medidas de impedancia en función de la temperatura en el intervalo desde 304 K a 783 K y en la fig. 6.2.5 la tangente de pérdidas en función de la temperatura para un conjunto de frecuencias tal como lo hicimos en la fig. 6.2.2, utilizando una muestra para cada frecuencia debido a que el registro de DSC indica la aparición de una nueva T_g en 511 K. Variamos también la naturaleza de la atmósfera (He, normal y vacío) para estudiar su influencia dado que el material es heterogéneo ahora y observamos que no parece haber ningún efecto al interior del volumen dado que M'' es idéntica en las tres condiciones como se puede observar en la fig. 6.2.6. [7].

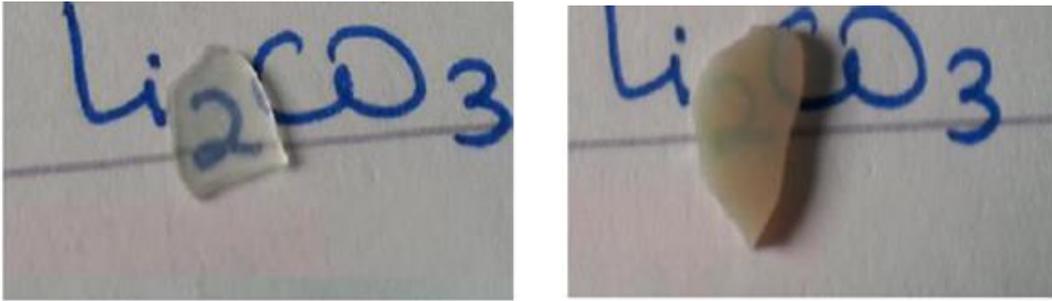


Figura 6.2.4: Imágenes de la muestra antes y después del tratamiento térmico a T_{c1} .

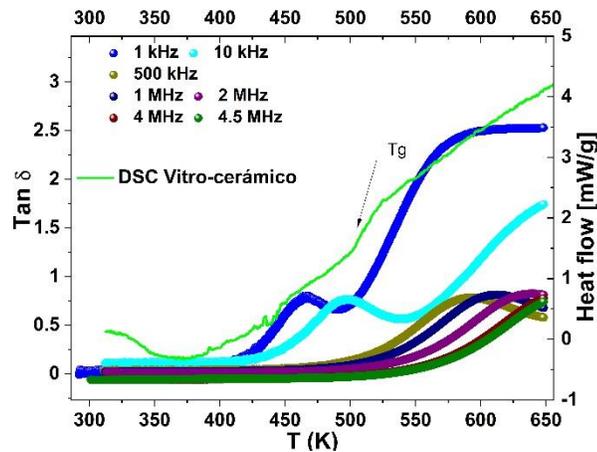


Figura 6.2.5: Tangente de pérdidas en función de la temperatura y registro DSC del LBPB5 vitro-cerámico.

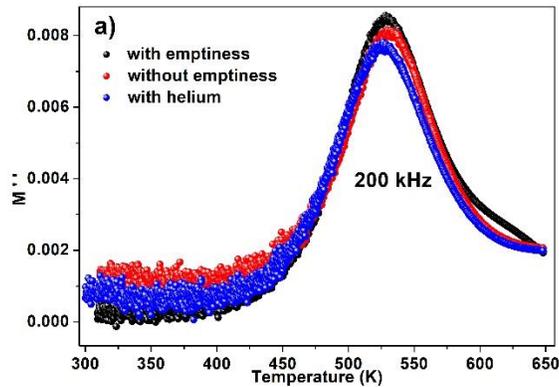


Figura 6.2.6: Parte imaginaria del módulo eléctrico en función de la temperatura para el LBPB5 vitro-cerámico a 200 kHz.

6.3 Estudio de la nucleación y crecimiento de cristales en la matriz vítrea de $55\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{BaO} \cdot [33\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Bi}_2\text{O}_3]$ a través de la correlación entre el comportamiento eléctrico AC y la nucleación no isotérmica aplicando una función de Gauss y la integral de la función de Johnson–Mehl–Avrami–Kolomogoroff (JMAK) para la nucleación.

Hoy, después de tantos años de investigación en el campo del vidrio, todavía no está claro cómo diseñar un vidrio a partir de sus componentes y, por ejemplo, predecir completamente su comportamiento eléctrico, térmico y óptico. Podríamos tener una idea inicial, pero mediante una comparación empírica en lugar de un modelo formal que la respalde. Se ha trabajado mucho sobre el concepto de estabilidad vítrea para comprender los cambios de orden espacial de los átomos que originan un vidrio y cómo dicha estructura puede ser alterada por las perturbaciones a las que puede estar sometido como luz, variaciones de temperatura, cambios de presión, agentes químicos, condiciones ambientales, a lo largo del tiempo. La llamada relajación estructural surge de los reordenamientos de los átomos del vidrio cerca de la transición vítrea, así como del proceso de desvitrificación y es fundamental comprender estos fenómenos, tal como lo buscamos en este trabajo de Tesis. En particular, durante el siglo pasado, los fenómenos de nucleación y crecimiento cristalino en materiales vítreos y en líquidos formadores de vidrio se han

probado a través de muchos modelos adaptados, pero con un éxito limitado. Adicionalmente, los materiales vitro-cerámicos requieren un control estricto del fenómeno de cristalización, ya sea controlando la velocidad de enfriamiento de un líquido formador de vidrio o calentando un vidrio previamente preparado [6, 8]. Las propiedades de los materiales vitro-cerámicos dependen de los procesos que tienen lugar durante su transformación. Hay dos opciones generalmente utilizadas para estudiar dichas transformaciones: un análisis isotérmico o un análisis no isotérmico; cada uno de ellos tiene ventajas y desventajas. El análisis no isotérmico implica una determinación rápida y es la base teórica de la cinética de transformación de fase relacionada con el modelo JMAK (Johnson-Mehl-Avrami-Kolomogoroff), que describe los procesos de cristalización isotérmica [9-10]. L. Granásy y P.F. James [8] demostraron que si la temperatura de nucleación máxima está cerca de la temperatura de transición vítrea se obtiene una relación entre la temperatura de nucleación máxima y el punto de fusión alrededor de 0.5 a 0.6, sin importar el valor de la temperatura de fusión. Si no se incluyen partículas extrañas (semillas), Zanotto y James [10, 11] asumieron que un mecanismo de nucleación homogéneo en una gran variedad de vidrios de óxido tiene lugar. Después de un examen cuidadoso de esto en vidrios de silicato, Zanotto *et al.* explican que la mayoría de los materiales formadores de vidrio sufren una nucleación heterogénea en la superficie cuando se calientan mientras que otros muestran una nucleación homogénea. Muchos vidrios de óxido y sus cristalizaciones muestran una correlación entre la nucleación homogénea y el parecido estructural; el orden corto e intermedio en su red se ve afectado por los cationes modificadores [13].

En este apartado se analizó en mayor detalle los cambios observados anteriormente en la respuesta eléctrica con el cambio estructural dado por el tratamiento térmico, es decir, estudiamos el envejecimiento de este vidrio cuando es expuesto a un tratamiento térmico isotérmico y no isotérmico.

Se utilizaron muestras en forma de discos de 0.7 mm de espesor, con contactos de pintura de plata para las medidas por debajo de la T_g y contactos de acero inoxidable en atmósfera de He de alta calidad para las medidas a alta temperatura. Se utilizó un

controlador de temperatura Lake Shore 331 de 39 K a 365 K con una velocidad de calentamiento de 10 K/min y un horno Carbolite TZF para las temperaturas entre 365 y 843 K. Iniciamos con un nuevo registro térmico de DSC a baja temperatura, realizando un ciclo completo de calentamiento-enfriamiento-calentamiento para comprobar que este material no es higroscópico tal como muestra la fig. 6.3.1a donde no aparece ninguna señal endotérmica y se observa una reversibilidad total. Y también, un nuevo registro térmico completo hasta 850 K en una muestra prístina, fig. 6.3.1b.

Una primera cantidad de interés en este análisis es la diferencia entre la temperatura de transición vítrea, T_g y la temperatura de cristalización, T_X que da una idea de la estabilidad térmica del vidrio [14, 15]:

$$\Delta T = T_X - T_g \quad (6.3.1)$$

Cuanto mayor es ΔT mayor la estabilidad térmica, entendida como mayor resistencia a la desvitrificación. De acuerdo a Saad y Poulin [14, 16], el parámetro de estabilidad térmica S refleja la resistencia a la desvitrificación del vidrio y se determina como:

$$S = (T_C - T_X)(T_C - T_g)/T_g \quad (6.3.2)$$

donde $(T_C - T_X)$ es la velocidad de desvitrificación de la fase vítrea. El ancho del pico de cristalización es relativo al tiempo de cristalización y, entre más ancho el pico más tiempo se requiere para cristalizar. Los valores de $S = 0.49$ y $\Delta T = 6.04$, comparados con algunos valores encontrados en la literatura para silicatos son algo menores [14, 16] por lo que se asume que este vidrio tiene baja estabilidad térmica.

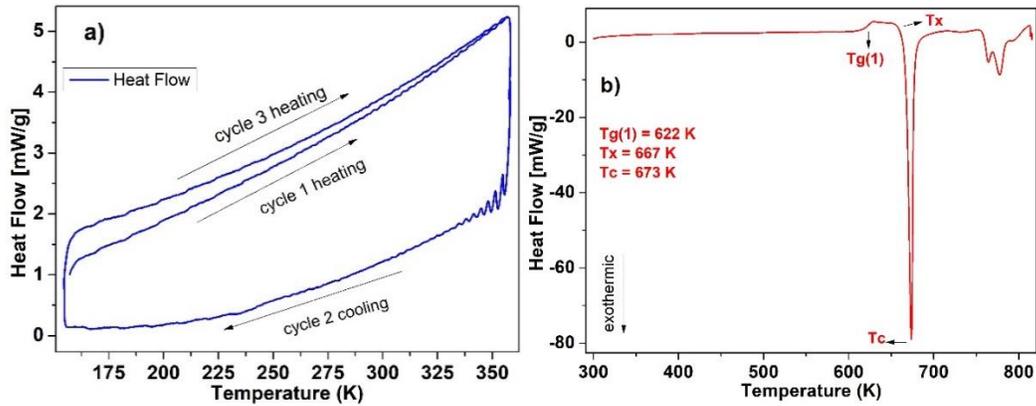


Figura 6.3.1: DSC: a) ciclo de baja temperatura; b) barrido de alta temperatura.

Luego del primer pico de cristalización en 673 K aparece otro conjunto de picos más pequeños alrededor de 725 K, 740 K y 800 K. Por lo tanto, una nueva muestra prístina fue tratada isotérmicamente a 673K durante 72 horas con el objeto de desarrollar todos los cristales posibles con esa energía y luego, se realizó un nuevo barrido de DSC. La fig. 6.3.2 presenta la comparación entre el primer (curva roja) y segundo (curva azul) registro de DSC. Se observa ahora que en el segundo registro de calentamiento sobre la muestra tratada térmicamente una T_g diferente y menor (511 K) aparece mientras que la T_g de la prístina (622 K) ya no es observable al igual que la primer T_c (673 K). Sin embargo, el conjunto de picos de T_c a temperaturas más altas es prácticamente idéntico en valor e intensidad debido a que el tratamiento isotérmico nunca alcanzó esas temperaturas. Estos resultados muestran que las estructuras cristalinas que crecen durante el tratamiento isotérmico a 673 K debilitan la matriz vítrea y parte de los iones de la matriz vítrea ahora pertenecen a los cristalitos. Por tanto, la nueva matriz vítrea tiene una T_g más baja debido a una gran alteración provocada por las formas cristalinas desarrolladas, mientras que el segundo proceso de cristalización no ocurre y para reforzar esta afirmación, la fig. 6.3.3 muestra el flujo de calor isotérmico en función del tiempo en una muestra prístina.

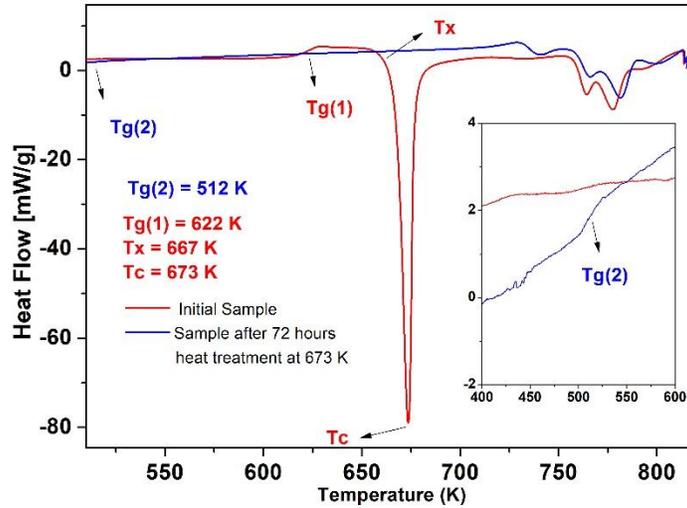


Figura 6.3.2: Primer escaneo DSC (curva roja) y segundo escaneo DSC en la muestra tratada isotérmicamente (curva azul).

Inicialmente, en la fig. 6.3.3 el calentamiento isotérmico durante las primeras 14 horas a 673 K, que es exactamente la temperatura del pico de T_c (registro rojo) es seguido de 58 horas a 678 K, es decir, en la temperatura donde termina el primer pico de T_c . La misma figura muestra que el flujo de calor comienza a disminuir justo después de 13 horas a 673 K, lo que pone en evidencia que la energía de cristalización liberada no es un fenómeno instantáneo aun cuando el sistema se encuentre justo en T_c , la nucleación y el crecimiento cristalino necesitan *tiempo* para reordenar sus átomos a la posición espacial correcta. Considerando que no se estudia los fenómenos cinéticos en este experimento, la temperatura se eleva a 678 K para acelerar el proceso de crecimiento. En la segunda parte del registro la disminución del flujo de energía observada es mayor debido a que el fenómeno es exotérmico. Es posible ver que la fase cristalina continúa creciendo durante las siguientes 25 horas hasta que se restablece el flujo de energía, debido a que el sistema ya no libera más energía. La desvitrificación en ese rango de temperatura ha finalizado y sólo se observan algunas pequeñas fluctuaciones en el registro isotérmico de 72 horas.

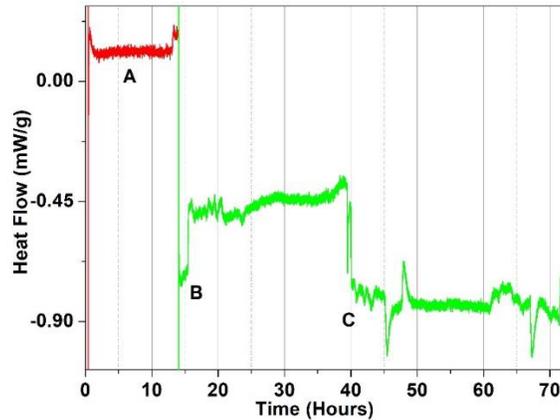


Figura 6.3.3: Tratamiento isotérmico de 72 horas: curva roja a 673 K y curva verde a 678 K.

Por lo tanto, a partir de este resultado, es posible demostrar que el proceso de cristalización no ocurre en un sólo paso a pesar del pico delgado observado en el DSC que es en realidad el resultado de un experimento dinámico. Como la entalpía de cristalización (ΔH_c) es una medida de la energía liberada durante el crecimiento cristalino (que se calcula a partir del área bajo el pico de T_c en el barrido de DSC) el área del primer pico en el primer de calentamiento (curva roja) es $\Delta H_c = 104 J/g$ ($T_c = 673 K$), mientras que, el ΔH_c de los picos a mayor temperatura es casi el mismo, en ambos barridos, inclusive después del tratamiento isotérmico, e igual a $50 J/g$. Tal respuesta confirma que el segundo proceso de cristalización es el mismo porque el vidrio nunca alcanzó el segundo T_c durante el tratamiento isotérmico y sus fases cristalinas nunca alcanzaron la energía necesaria porque tienen una estructura diferente, sin importar cuánto tiempo tome el experimento. Por lo tanto, el sistema no tendrá el segundo fenómeno de envejecimiento a menos que se alcancen temperaturas más altas.

En términos generales, los fenómenos de cristalización en matrices vítreas ocurren en dos pasos: la formación de pequeños núcleos (nucleación) seguida de su crecimiento, donde los cristales aumentan de tamaño. En la nucleación homogénea, el núcleo es una estructura cristalina que nace de los componentes de la matriz. Por lo tanto, un conocimiento profundo de los fenómenos que tienen lugar permite controlarlos y desarrollar las propiedades requeridas de un material vitro-cerámico. Como se demostró,

la nucleación sucede a una temperatura igual o superior a la T_g y el crecimiento de los cristalitos a una temperatura aún mayor, donde el sistema se encuentra en el estado de súper-enfriamiento meta-estable [17]. Tales fenómenos determinan la microestructura y las propiedades físicas del nuevo material vitro-cerámico. Hay muchos enfoques teóricos para describir la cinética y la termodinámica de la nucleación. Sin embargo, la teoría de Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov (JMAK) y la Teoría de Nucleación Clásica (CNT) son las más utilizadas [18] para analizar el proceso de desvitrificación. Si el reordenamiento atómico que origina el proceso de nucleación corresponde a posibles fases cristalinas estequiométricas, se denomina nucleación homogénea, masiva o volumétrica. Cuando ocurre tal nucleación, aparece un pico exotérmico agudo en un rango pequeño de temperatura. A partir de los resultados de la fig. 6.3.2, es posible suponer que el primer pico exotérmico en 673 K corresponde a una cristalización en masa. Como consecuencia de este fenómeno de volumen, aparecen varios defectos como grietas y agujeros como se muestra en la imagen SEM del interior de la muestra térmicamente tratada en la fig. 6.3.4.

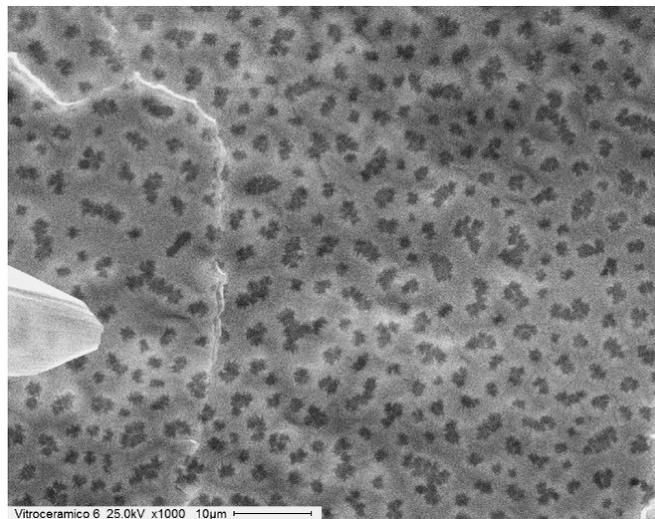


Figura 6.3.4: Imágenes SEM de muestra prístina después de 72 hs. a 673 K.

En la fig. 6.3.4 se observa un patrón muy ordenado de estructuras desarrolladas donde la mayoría de ellas tienen un tamaño similar, con un diámetro entre 1.5 a 3 μm y con una distancia de 1 a 4 μm entre ellas pero que no tienden a juntarse unas con otras. A partir

de un conteo simple encontramos una densidad de núcleos de $2.5 * 10^{12}/m^2$. A continuación, estudiamos la naturaleza de estas estructuras cristalinas analizando los patrones de DRX. La fig. 6.3.5 presenta los patrones de DRX de la muestra prístina y de la muestra después del tratamiento térmico a 673K, donde un conjunto de picos agudos e intensos dan cuenta de las estructuras cristalinas que han crecido en el seno de la matriz. Adicionalmente, en la misma figura se presentan las fases cristalinas más probables de acuerdo con el análisis de los picos obtenidos utilizando bibliotecas de patrones de compuestos y, considerando la intensidad de los picos podemos suponer que la probabilidad relativa de las estructuras es: $Li_4P_2O_7 > Ba_3(PO_4)_2 > Li_2O_2$. Sin duda alguna, lo más importante a tener en cuenta es que cada una de éstas han capturado iones de litio en su composición.

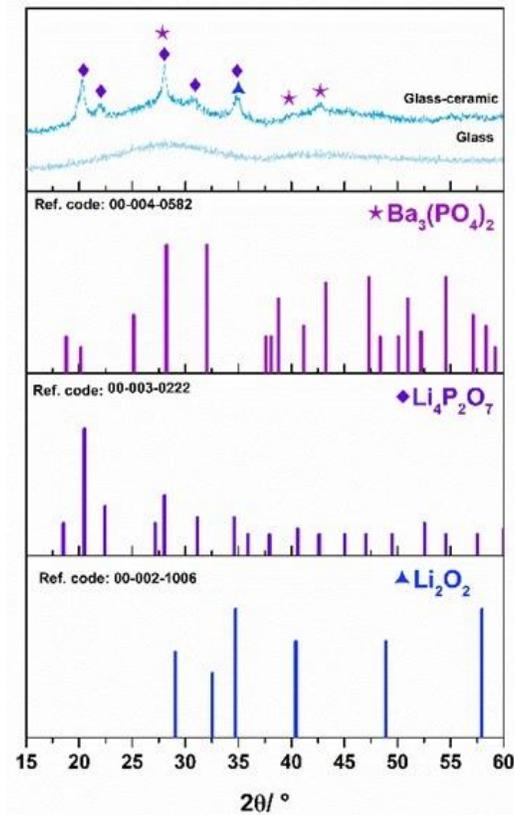


Figura 6.3.5: Patrones de DRX de la muestra prístina y la muestra después del tratamiento térmico (arriba) y las fichas Cif de las probables estructuras cristalinas.

Si revisamos nuevamente la respuesta eléctrica en función de la temperatura del material vitrocerámico a la luz de estos nuevos resultados, observamos que la conductividad DC determinada para cada temperatura muestra que después del tratamiento térmico la conductividad ha disminuido, tal como era de esperar al comprender que los iones de litio que son los portadores de carga mayoritarios en este material, han quedado retenidos en cierta proporción en las estructuras cristalinas que se han desarrollado, tal como lo muestra la fig. 6.3.6.

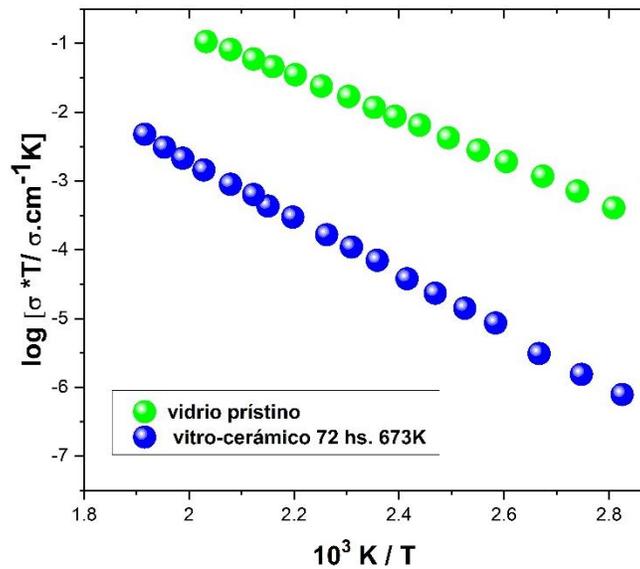


Figura 6.3.6: Conductividad DC en función del recíproco de la temperatura de la muestra prístina y de la muestra después del tratamiento térmico.

Vale la pena señalar algunas particularidades de lo que hemos visto sobre el análisis de las medidas de espectroscopia de impedancia en los apartados previos donde observamos que al intentar ajustar las medidas con los circuitos equivalente *mientras* los procesos de reordenamiento estructural tienen lugar los resultados no son buenos, porque hemos observado singularidades, discontinuidades y otros tipos de desvíos en las distintas representaciones de los formalismos. Sin embargo, si las medidas de impedancia se realizan una vez que el proceso de cristalización ha concluido, la respuesta recupera el

comportamiento habitual, aunque ahora una nueva incertidumbre aparece, el factor geométrico. La razón es que una vez que los cristalitos se han desarrollado, tal como señalamos antes, el material es heterogéneo y en virtud de la pequeña proporción en que se encuentra la fase cristalina, la medida se corresponde mayormente con la nueva fase vítrea remanente siendo que no es posible resolver la respuesta de la segunda fase. De todos modos, la incertidumbre en el factor geométrico puede ser despreciada en la determinación de la conductividad DC, considerando la pequeña proporción de la fase cristalina y debe ser considerada en los valores de la permitividad dado que nuevos efectos de acumulación de carga son esperables.

Como antes dijimos, una matriz vítrea es menos estable cuanto más cerca esté el proceso de desvitrificación de la T_g ; en cambio, si la T_c está cerca del punto de fusión o incluso mejor, no aparece, puede considerarse que la matriz será estable frente a potenciales cambios en el ordenamiento de las especies. Para esto se definió el parámetro S dado por la ec. 6.3.2 que considera una medida de la capacidad de formación de vidrio donde $(T_c - T_g)$ es el rango de estabilidad térmica y $\{q(T_c - T_x)\}$, donde q es tasa de calentamiento y $T_c - T_x$ es la tasa de desvitrificación (un equivalente a la velocidad de desvitrificación).

En 1941, M. Avrami generalizó la teoría presentada en algunos de sus trabajos y explicó que, para una distribución de un conjunto de moléculas dentro de una fase, ésta no dejará de ser estable a menos que cada uno de esos conjuntos alcance un tamaño crítico y que luego puedan continuar creciendo, de modo tal que esos núcleos se conviertan en granos [19]. Así, desarrolló una teoría que describe el cambio de volumen (o de masa) cristalino en función del tiempo durante el proceso de cristalización mediante la siguiente expresión:

$$F = 1 - \exp(-Bt^k) \quad (6.3.3)$$

donde B es la constante de Avrami y k es el exponente de Avrami [20]. Por lo tanto, si asumimos que la cristalización ocurre de forma esférica aproximadamente y condicionada por la velocidad de onda radial (v : velocidad de una esfera en expansión), considerando r

como la distancia requerida para la nucleación, tal como propone P Gabbott [21] cuando $0 < r < vt$, entonces se produce la nucleación. En una red amorfa se asume que los núcleos deben tener un r tal que $0 < r < vt$ y deberá al menos alcanzar un radio P (ver fig. 6.3.8a) para iniciar la formación de un cluster cristalino y, una vez que el rango ha superado el punto P, los clusters forman el poliedro representado por las líneas rojas en la misma fig.6.3.8. Por lo general, para describir que tipo de proceso de nucleación se suele usar la distribución de Poisson:

$$Dist.Poisson = \frac{\lambda^n \exp(-E)}{n!} \quad (6.3.4)$$

donde E es la energía requerida, n es el número de círculos que pasan por el punto P y λ representa el número de núcleos o cristalización formada, así la energía en 3D está dada por:

$$E = 4\pi \Omega' \int_0^{vt} (tr^2 - r^3) dr = 4\pi \Omega' \left(\frac{tr^3}{3} - \frac{r^4}{4v} \right) = 4\pi \Omega' \frac{v^3}{12} t^4 \quad (6.3.5)$$

Esta ecuación asume que la cristalización ocurre de forma esférica donde Ω' es tasa de nucleación 3D, v velocidad radial de onda (velocidad de una esfera que se expande), $0 < r < vt$ es la distancia requerida para que haya cristalización de los núcleos y debe ser menor que vt ya que si la distancia es mayor a vt no hay proceso de cristalización y los núcleos no tienen el tiempo necesario para desarrollarse, el *tiempo de cristalización* = $(t - r/v)$. Debido a que se desconoce la energía requerida para formar un núcleo y el número de núcleos que se forman, sumado a que tal como lo podemos ver en el registro calorimétrico de DSC, la temperatura de la tasa máxima de crecimiento de cristales no se distingue de la temperatura de la tasa máxima de nucleación porque en un experimento dinámico como es el DSC ambos ocurren casi simultáneamente, en nuestra matriz vítrea redefinimos el significado de cada temperatura relevante obtenida en el registro de DSC y utilizando un conjunto de funciones de Gauss en lugar de funciones de Poisson para evitar necesitar el valor de la energía, escribimos que:

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{x-\mu}{\sigma} \right)^2 \right\} \quad (6.3.6)$$

donde:

$x = T$: temperatura.

$v = T_c - T_x$: velocidad radial de onda equivalente a la tasa de desvitrificación

$\sigma = (m + 1) \frac{v^3}{12}$: valor tomado para acercar T_2 a T_g [17], $\frac{v^3}{12}$ es sólo el resultado de la integral de la ec. 6.3.5.

$\mu = T_c + m(\Delta T + v)$: valor de máxima formación de núcleos.

m : toma valores de 0, 1 y 2 relativos a la posición de los picos obtenidos del DSC.

$$g_m(T) = \frac{1}{\left(\frac{(m+1)v^3}{12}\right)\sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left(\frac{T - (T_c + m(\Delta T + v))}{\left(\frac{(m+1)v^3}{12}\right)} \right)^2 \right\} \quad (6.3.7)$$

Habiendo seleccionado tres picos del DSC: 673 K, 725 K y 776 K, reescribimos la ecuación gaussiana asumiendo y el resultado de g_0 , g_1 y g_2 se muestra en la fig. 6.3.7.b que muestra que esta simple aproximación nos permite:

- Predecir los dos puntos de fusión (T_{M1} y T_{M2}) que coinciden con los datos experimentales y confirmar también la existencia de dos matrices vítreas diferentes como consecuencia de la nucleación homogénea que cambia la composición del vidrio prístino.
- Mostrar que los clusters formados están rodeados por una nueva matriz vítrea que aparece cuando la matriz vítrea original cambia cuando los núcleos se convierten en granos y que, posteriormente, aparece un nuevo tipo de núcleos y granos en un valor superior de temperatura dada que la energía necesaria para el reordenamiento es diferente.
- Entender que la energía estimada bajo cada pico en el DSC es en realidad una suma de las energías necesaria para una suma de fenómenos en lugar de uno individual debido a que el DSC es un experimento dinámico y que podrían ser estimadas correlacionando las diferentes áreas aquí indicadas como A1, A2 y A3 con nuevos barridos calorimétricos a diferentes velocidades.

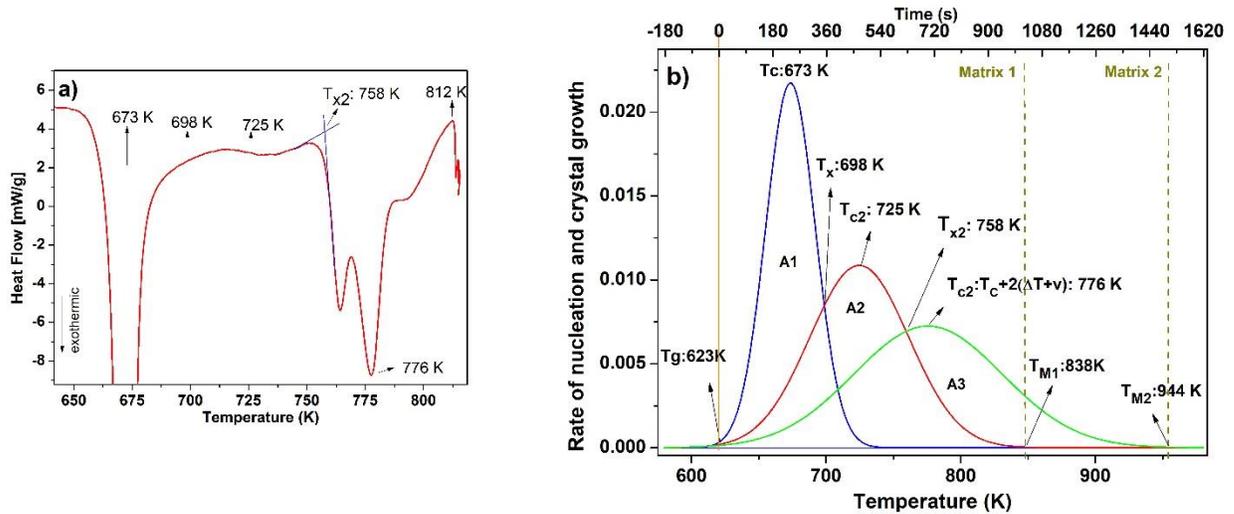


Figura 6.3.7: a) Temperaturas principales seleccionadas del registro de exploración DSC de una muestra prístina, b) resultado de la combinación de aproximaciones Gaussianas.

Toda la interpretación que hemos descrito se esquematiza en la fig. 6.3.8: a) la nucleación considerada esférica y con expansión en un volumen esférico de radio r hasta superar una distancia P , para el tipo de cristalito que se forma según lo que se observa en la microfotografía de SEM, b) el aglomerado cristalino está limitado por los átomos disponibles en la matriz vítrea para su formación, c) la imagen SEM muestra que parte de la matriz vítrea inicial permanece conteniendo los cristalitos formados los cuales tienen tamaños y formas similares, d) la formación de los cristalitos consume una cantidad de átomos de la matriz vítrea inicial quedando éstos rodeados por una nueva matriz empobrecida de ciertos átomos y que darán luego una nueva T_g menos definida.

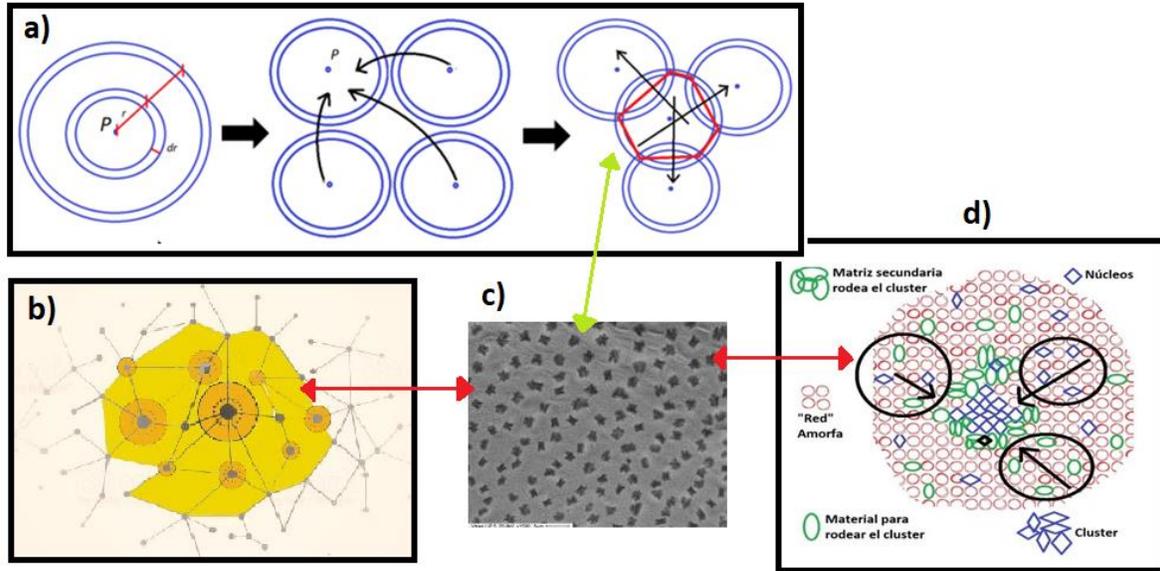


Figura 6.3.8: Esquema de la interpretación del fenómeno de la desvitrificación en el vidrio estudiado.

Conclusiones parciales

Como conclusión parcial de esta sección podemos decir que el proceso de desvitrificación ocurre en un periodo de tiempo, no es instantáneo y sólo una porción de la matriz vítrea inicial podrá formar una fase cristalina o más de una para dar lugar a la formación del vitro-cerámico por métodos de recalentamiento. Que la ecuación propuesta usando la distribución de Gauss a partir de los valores de temperaturas obtenidas como picos en el DSC permite analizar la desvitrificación evitando el uso de la energía requerida para la cristalización que es desconocida debido a las diferentes estructuras encontradas y observadas por DRX. Y, que la intercepción de las curvas de Gauss permite definir áreas que podrían correlacionarse con la cantidad de núcleos formados y la energía necesaria para formarlos.

También se debe destacar que hay una perfecta correlación entre los cambios observados en la respuesta eléctrica interpretados a partir de los diferentes formalismos y sus singularidades con las transformaciones observadas en los registros calorimétricos, siendo la espectroscopia de impedancia una técnica estratégica para determinar las transformaciones estructurales en este tipo de matrices vítreas.

Este trabajo no pudo continuarse sobre la matriz de borato debido a la suspensión de actividades por la pandemia declarada en marzo de 2020.

Referencias:

1. P. E. Di Prátula, S. Terny, M. E. Sola, M. A. Frechero; A remarkable improvement of ionic conduction in an environmental friendly glassy lithium electrolyte; 7, Issue 1, 2016, Pages 25-42. 2016.
2. Mark E. Orazem, Bernard Tribollet; The Electrochemical Society series) - Electrochemical Impedance Spectroscopy; ISBN 978-0-470-04140-6. 2008.
3. K. L. Ngai; Properties of the constant loss in ionically conducting glasses, melts, and crystals; J. Chem. Phys., Vol. 110, No. 21, 1. 1999.
4. G. Williams D. C. Watts; Further Considerations of Non Symmetrical Dielectric Relaxation Behaviour arising from a Simple Empirical Decay Function; 1970.
5. C. A. Angell, K. L. Ngai, G. B. McKenna, P. F. McMillan, and S. W. Martin; Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids; J. Appl. Phys., Vol. 88, No. 6, 15 September 2000.
6. N. Karpukhina, R. G. Hill, Law; Crystallization in oxide glasses – a tutorial review; *Chem. Soc. Rev.* 43(7), 2174–2186. 2014.
7. Arti Yadav, Manjeet S. Dahiya, Pinki Narwal, A. Hooda, A. Agarwal, S. Khasa; Electrical characterization of lithium bismuth borate glasses containingcobalt/vanadium ions; *Solid State Ionics* 312, 21–31. 2017.
8. L. Gránásy, P. F. James; Nucleation in oxide glasses: comparison of theory and experiment; Proc. R. Soc. Lond. A. 454, 1745–1766. 1998.
9. M.M. Krzmann, U. Dosler, D. Suvorov; The nucleation and crystallization of MgO–B2O3–SiO2 glass; *Journal of the European Ceramic Society* 31, 2211–2219. 2011.
10. D. Zanotto; Glass Crystallization Research — A 36-Year Retrospective. Part I, Fundamental Studies; *International Journal of Applied Glass Science* 4 [2] 105–116. 2013.

11. E. D. Zanotto, P. F. James; Experimental Tests of the Classical Nucleation Theory for Glasses; *J. Non-Cryst. Solids* 74 [2–3] 373–394. 1985.
12. E. D. Zanotto, P. F. James; Experimental Test of the General-Theory of Transformation Kinetics - Homogeneous Nucleation in a BaO.2SiO₂ Glass; *J. Non-Cryst. Solids*, 104 [1] 70–72. 1988.
13. E. D. Zanotto, J. E. Tsuchida, J. F. Schneider, H. Eckert; Thirty-year quest for structure–nucleation relationships in oxide glasses; *International Materials Reviews* 60, 7, 376-391. 2015.
14. S. Vinoth Rathan, G. Govindaraj; Thermal and electrical relaxation studies in Li_(4+x)Ti_xNb_{1-x}P₃O₁₂ (0.0 ≤ x ≤ 1.0) phosphate glasses; *Solid State Sciences* 12 730-735. 2010.
15. P. Mosner • K. Vosejpková • L. Koudelka • L. Benes; Thermal studies of ZnO–B₂O₃–P₂O₅–TeO₂ glasses; *J Therm Anal Calorim* 107:1129–1135], [I. Ahmed et al. / *Biomaterials* 25, 491–499. 2012.
16. M. Saad, M. Poulain; Glass forming ability criterion; *Mater. Sci. Forum* 19-20, 11. 1987.
17. B. Scharifker, G. Hills; Theoretical and experimental studies of multiple nucleation; *Electrochimica Acta* 28, 7,879-889. 1983.
18. M. C. Weinberg, E. D. Zanotto, S. Manrich; Classical nucleation theory with a size dependent interfacial tension: Li₂O.2SiO₂ crystal nucleation; *Physics and Chemistry of Glasses* S3, 3, 99-102. 1992.
19. M. Avrami; Granulation, Phase Change, and Microstructure kinetics of Phase Change III; *Journal of Chemical Physics* 9, 177- 184. 1941.
20. A. G. Marangoni; On the Use and Misuse of the Avrami Equation in Characterization of the Kinetics of Fat Crystallization; *JAACS* 75, 10, 1465-1476. 1998.
21. P. Gabbott; Principles and applications of Thermal Analysis; ISBN-13:978-1-4051-3171-1. By Blackwell Publishing Ltd 9600 Garsington Road, Oxford OX4 2DQ, UK. 2008.

Capítulo 7

**Desentrañando los efectos sobre la
conductividad por polarones en
vidrios de conductividad mixta:**



En este capítulo se analizan los resultados de la conductividad por polarones en una matriz vítrea que contiene una gran concentración de iones móviles donde el aporte de la conductividad iónica a la conductividad total no puede ser despreciado. Denominamos mixta a este tipo de conducción. La incorporación de óxidos de metales alcalinos en vidrios de óxidos no convencionales aumenta el número de cationes móviles y afecta el transporte del polarón dado por la presencia de óxidos de metales de transición en distintos estados de oxidación en el seno de la matriz vítrea.

Los vidrios formados por óxidos diversos son de importancia por las propiedades especiales que son capaces de desarrollar para muchas aplicaciones en electrónica, óptica, biología, etc. Todos los óxidos originan una red tridimensional construida por poliedros de oxígeno conectados por sus vértices, con un número de coordinación particular y que dan lugar a una matriz vítrea de propiedades singulares. Tales propiedades pueden modificarse mediante la incorporación de otros óxidos y como estamos particularmente interesados en las propiedades eléctricas, en el presente capítulo analizamos la conductividad del polarón en vidrios de TeO_2 , P_2O_5 y B_2O_3 en los que se han incorporado varios óxidos de metales de transición como V_2O_5 , Cu_2O , Ag_2O , Nb_2O_5 y MoO_3 en presencia de algunos óxidos modificadores: Li_2O , Na_2O , BaO , MgO , SrO ; la diferencia más importante entre ellos el hecho de ser cationes univalentes o divalentes.

Hacia fines de la segunda parte del siglo pasado, la aparición de materiales con baja movilidad de portadores de carga ($<0.1 \text{ cm}^2 / \text{V.s}$) representó un problema desafiante porque la teoría clásica del transporte no fue capaz de explicar tal comportamiento. En 1959, Holstein propuso que un electrón podría quedar atrapado y no sería capaz de moverse a menos que la red -en donde está el electrón- se mueva junto con él; así, introdujeron el concepto *polarón*, donde el portador de carga (el electrón, por ejemplo) induce un momento dipolar en su entorno y como consecuencia, nace una nueva entidad, el polarón. Entonces, la conductividad de los polarones resulta del desplazamiento de los polarones en un material. Durante su transporte, el polarón tiene que desplazarse a través del material y, si el material es un vidrio, tiene que desplazarse a través de la matriz vítrea el portador de carga y la distorsión en su entorno. Por esta razón analizamos aquí cómo la

presencia de gran número de cationes móviles afecta el transporte de polarones originados por la existencia de óxidos de metales de transición incorporados en el vidrio.

Todas las medidas se realizaron con un impedancímetro Agilent 4284A LCR sobre pastillas vítreas monolíticas con pintura de plata para el contacto con los electrodos.

Los vidrios fueron preparados por el método del quenching a partir de reactivos de calidad analítica. Las densidades fueron determinadas por el método descrito en el capítulo 3 y se reporta aquí el promedio de tres determinaciones independientes.

Como se mencionó anteriormente, la teoría del salto polarón se aplicó originalmente para explicar el transporte en semiconductores dopados o no dopados donde los electrones que ocupan orbitales hidrogenoides con función de onda: $\phi = \phi_0 \exp(-2\alpha R)$ están localizados en un paisaje de energía potencial generado por la presencia de un modificador incorporado en una matriz vítrea. Existe una competencia entre la diferencia de energía potencial y la distancia que se les permite saltar a los electrones. Esto se refleja en la expresión de la tasa de salto (η) de un sitio a una distancia R donde la energía del portador es ΔW mayor que la del origen: $\eta = \eta_0 \cdot \exp(-2\alpha R) \cdot \exp(-\Delta W / k_B T)$ que es proporcional a la conductividad eléctrica (σ) [1].

El número de iones del metal de transición por unidad de volumen presentes en la matriz vítrea permite estimar una distancia de separación ion-ion que influye directamente en el mecanismo de conducción. Teniendo en cuenta que el factor $\exp(-2R\alpha)$ en la ecuación anterior es la integral de solapamiento, cuando α tiende a cero es posible suponer que el mecanismo del hopping es adiabático y el comportamiento semiconductor está controlado principalmente por la energía de activación; de lo contrario, el mecanismo de hopping es no adiabático ($\alpha \neq 0$) y $\sigma_{DC} \sim \sigma_0 \exp(-W / k_B T)$. Por lo tanto, consideramos que en la teoría del transporte polarónico existen dos longitudes características que son significativas: una, la distancia promedio entre sitios potenciales para el desplazamiento de los polarones, dada por los iones de transición del metal en el vidrio R y la segunda, el radio del polarón, r_p , que es el radio de la región entre el portador y su entorno, que es una estimación de la longitud localizada del campo de polarización experimentado por el electrón cuando salta del ion M^{reducido} al M^{oxidado} (M : átomo de metal de transición). Revisemos ahora la forma de

estimarlos y analicemos la respuesta de la conductividad total en función del contenido de centros para el hopping de polarones en diferentes matrices vítreas. Ambas longitudes, R y r_p , se calculan en base a la composición y densidad del vidrio aplicando las siguientes ecuaciones:

$$N = \text{número de iones de transición de metales / volumen molar} \quad (7.1)$$

$$R = N^{-1/3} \quad (7.2)$$

$$r_p = 0.5 (\pi/6)^{1/3} R \quad (7.3)$$

Tabla 7.1. Densidad, volumen molar y energía de activación de la conductividad DC.

	δ (g/cm ³)	V_M (cm ³)	Ea (eV)		δ (g/cm ³)	V_M (cm ³)	Ea (eV)
$xNa_2O(1-x)[0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$				$0.8[xBaO(1-x)MgO][0.2Nb_2O_5 2TeO_2]$			
x = 0.1	4.64 ± 0.01	33.79	0.49	x = 0	4.81 ± 0.01	26.29	1.35
x = 0.2	4.69 ± 0.01	32.60	0.49	x = 0.3	4.97 ± 0.01	27.01	1.34
x = 0.3	4.65 ± 0.01	32.88	0.64	x = 0.5	5.05 ± 0.01	27.61	1.30
x = 0.4	4.64 ± 0.01	31.27	0.72	x = 0.7	5.13 ± 0.01	28.19	1.27
x = 0.5	4.59 ± 0.01	30.77	1.03	x = 1	5.21 ± 0.01	29.22	1.24
$xCu_2O(1-x)[0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$				$xMoO_3(1-x)[0.25Li_2O 0.75B_2O_3]$			
x = 0.1	4.73 ± 0.01	33.86	0.47	x = 0.0	2.23 ± 0.01	26.72	0.74
x = 0.2	4.82 ± 0.01	33.03	0.48	x = 0.1	2.42 ± 0.01	28.13	0.84
x = 0.3	4.95 ± 0.01	32.06	0.53	x = 0.2	2.62 ± 0.01	29.19	0.88
x = 0.4	5.02 ± 0.01	31.46	0.57	x = 0.3	2.28 ± 0.01	37.31	0.90
x = 0.5	5.08 ± 0.01	30.96	0.62				
$xMgO(1-x)[0.5V_2O_5 0.5MoO_3]2TeO_2$							
x = 0.1	4.72 ± 0.01	22.90	0.52				
x = 0.2	4.78 ± 0.01	22.87	0.54				
x = 0.3	4.85 ± 0.01	22.80	0.55				
x = 0.4	4.78 ± 0.01	23.43	0.61				
x = 0.5	4.80 ± 0.01	23.62	0.64				

Los vidrios que aquí se presentan tienen dos posibles portadores de carga: electrones (polarones) y / o iones según el tipo y concentración del óxido modificador incorporado. Teniendo en cuenta que el óxido de vanadio está presente en tres matrices, en una el de niobio y en otra el de molibdeno, donde todos ellos podrían estar presentes con diferentes estados de oxidación, entendemos que cada uno de ellos dará lugar a una determinada proporción de la conductividad total dada por la conductividad de polarones [2, 3, 4, 5]. A medida que el electrón viaja dentro de la matriz, surge la distorsión y se mueve su entorno junto con el electrón como una cuasi partícula que llamamos polarón y la conductividad del sistema se expresa como [6]:

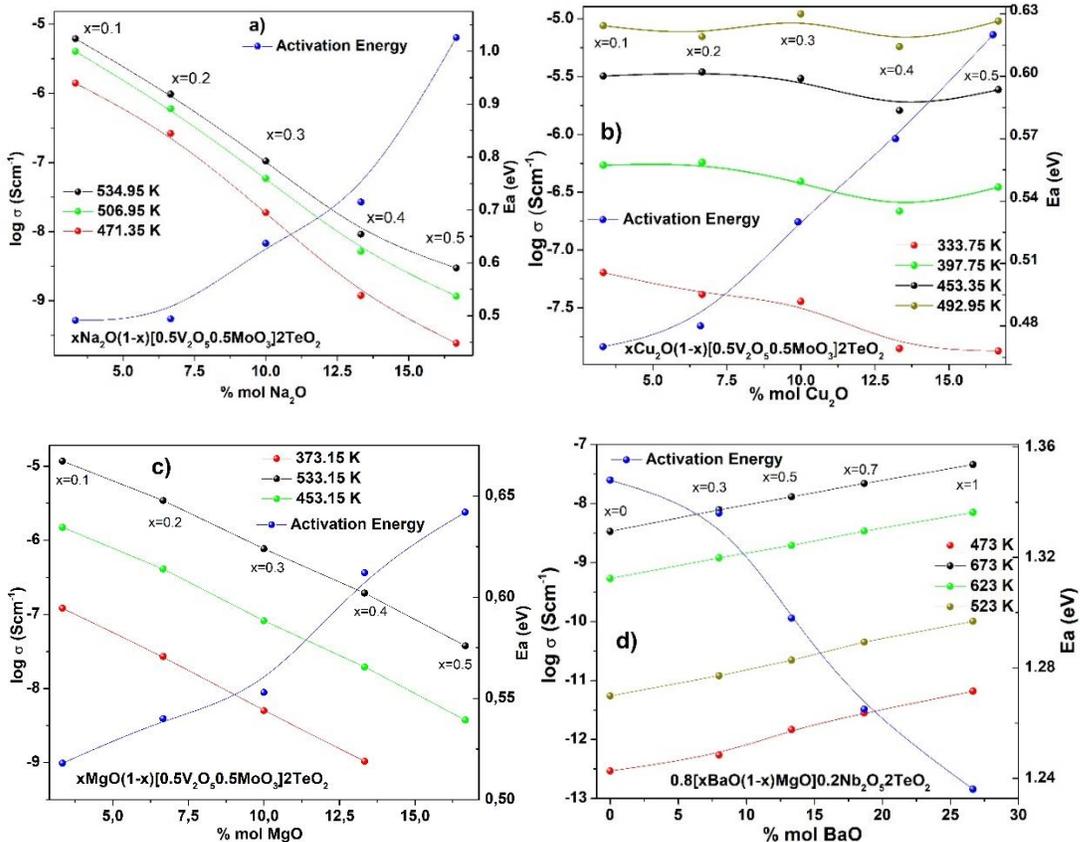
$$\sigma = c(1 - c)N \frac{e^2 R^2 v_0}{6k_B T} \exp[-2\alpha R] \exp\left[-\frac{W}{k_B T}\right] \quad (7.4)$$

donde c y $(1-c)$ son los sitios ocupados y disponibles (ion-reducido; ion-oxidado) de la concentración total N ; R es la distancia media entre dos sitios adyacentes con diferente estado de oxidación; ν_0 es la frecuencia del fonón; α es el factor de tunelización; W es la energía de activación; k_B y T son la constante de Boltzmann y la temperatura absoluta.

La dependencia con la temperatura de la conductividad se expresa como:

$$\sigma \cdot T = \sigma_0 \exp \left[-\frac{W}{k_B \cdot T} \right] \quad (7.5)$$

La fig. 7.1 (a-e) muestra un conjunto de isotermas de conductividad para las distintas matrices vítreas en función del contenido del óxido considerado modificador. En esta figura hemos incluido además la energía de activación de la conductividad DC para cada composición.



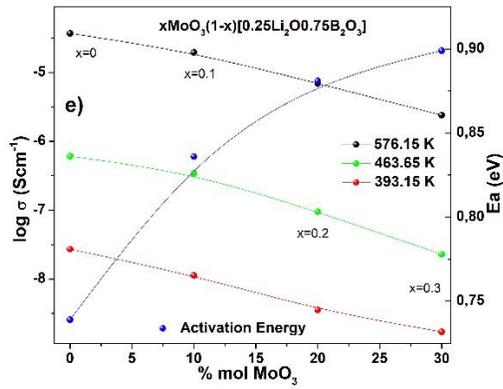


Figura 7.1: Isotermas de conductividad total en función del contenido del óxido modificador.

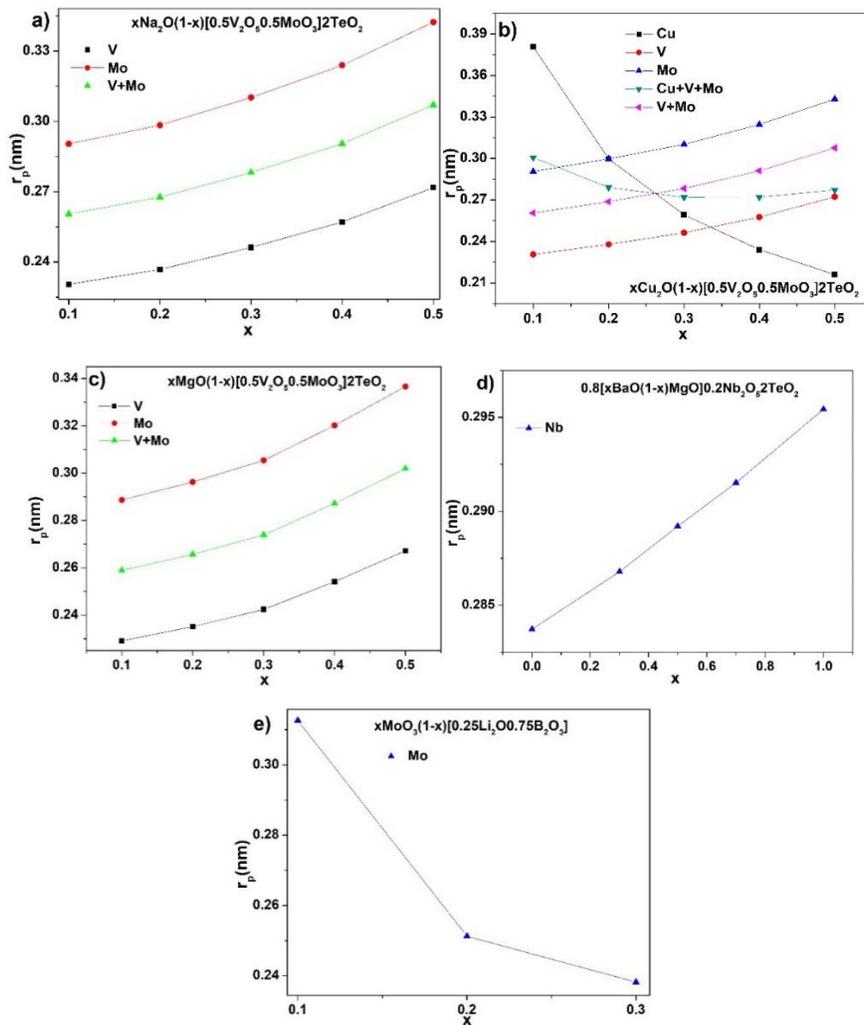


Figura 7.2: Radio del polarón en función del contenido de óxido modificador.

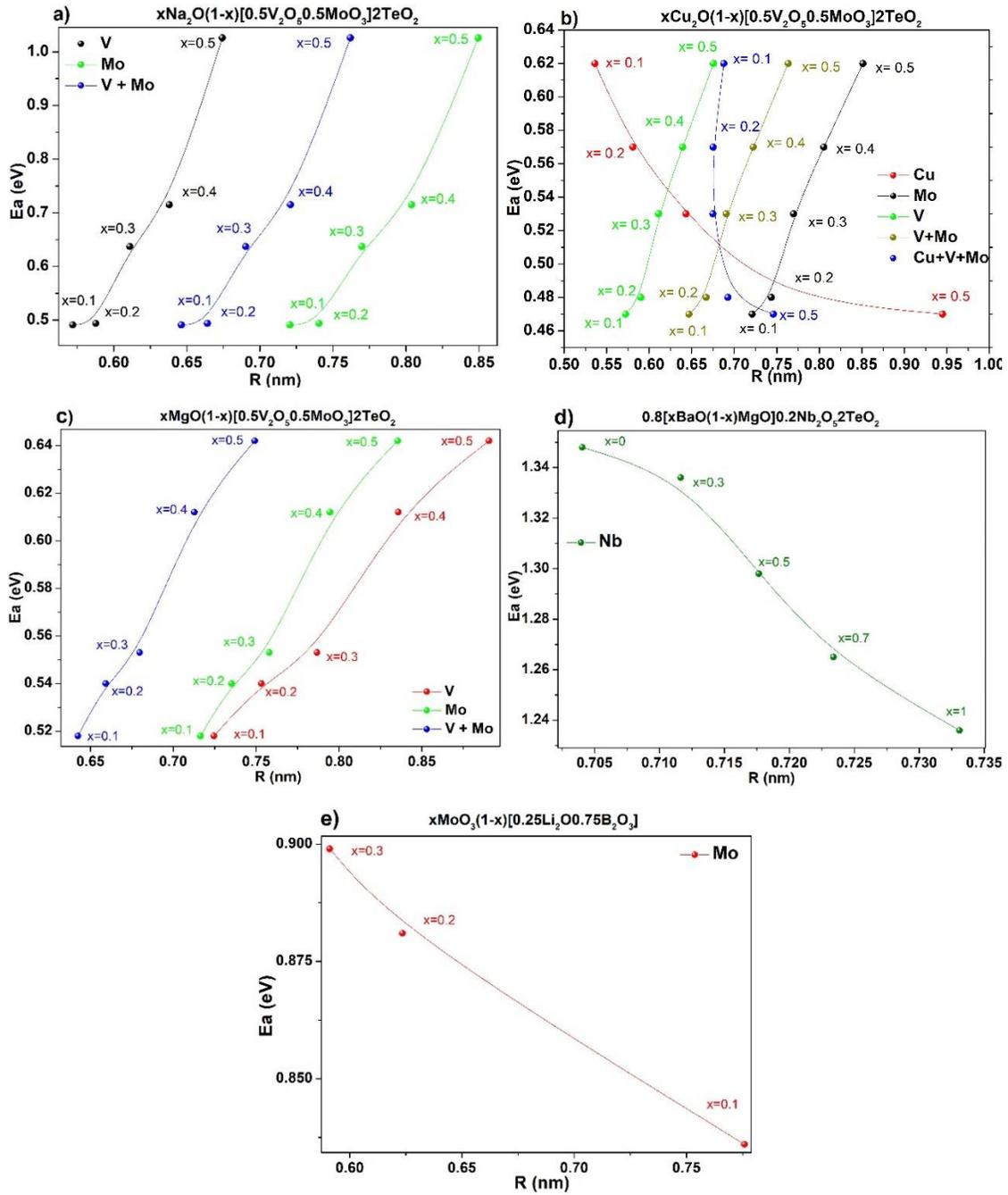


Figura 7.3: Energía de activación en función del valor estimado de R .

Teniendo en cuenta que la W en la ec. 4 puede considerarse como la barrera de potencial que el electrón tiene que superar debido a las vibraciones del fonón para pasar

del sitio reducido al oxidado [7], vemos que a medida que disminuye la concentración de óxido de metal de transición, aparece un aumento de dicha barrera debido a la dificultad adicional que encuentra el portador de carga por el aumento de R. La respuesta eléctrica de esos sistemas [8, 9], estudiada en nuestros trabajos previos, muestra que la conductividad disminuye monótonamente y la energía de activación aumenta cuando el contenido del óxido de metal de transición disminuye (R aumenta). De los sistemas estudiados surge que los iones vanádicos son los más efectivos para desarrollar conductividad polarónica (más que los iones de niobio y mucho más que los iones de molibdeno) y que, sin duda, los iones de cobre actúan con un doble rol de formador modificador y también tienen la posibilidad de dar lugar a la conductividad polarónica. Mostrando además, un fuerte acoplamiento a los iones vanadio, tal como lo pone en evidencia la fig. 7.1b. Previamente había sido demostrado que de la combinación de iones vanadio y molibdeno tal acoplamiento no es efectivo, aunque su incorporación no implica una barrera energética adicional, tal como lo han demostrado Frechero *et al.* donde además se da evidencia experimental de que los iones de molibdeno se mezclan homogéneamente en la matriz vítrea de óxido de telurio mientras que los iones de vanadio se distinguen claramente en los espectros de FTIR a través de sus propias bandas [10] y, que la relación $V^{\text{red}} / V^{\text{oxid}}$ está condicionada por su composición porque depende fuertemente de su entorno redox [11, 12]. Por otra parte, las fig. 7.1 a y c muestran una reducción significativa en la conductividad cuando parte del V_2O_5 es reemplazado por MgO o Na_2O . Por otro lado, cuando es el MgO quien reemplaza al V_2O_5 , el valor de conductividad disminuye debido a la disminución de la concentración de polarón (el contenido de V_2O_5 es cada vez más bajo) pero también porque el polarón experimenta un ambiente muy diferente en presencia del MgO incorporado en la matriz vítrea. Además, tal efecto es aún más fuerte cuando el Na_2O reemplaza al V_2O_5 . La ruta $V^{\text{red}} \rightarrow V^{\text{oxid}}$ parece estar severamente interrumpida, y además, la conductividad iónica debido a la presencia de cationes de sodio móviles provoca una perturbación más fuerte en el polarón. Por tanto, la conductividad mixta (iónica + polarónica) explica los cambios de los valores de W mostrados en las fig. 7.1 (a-e).

En este punto, una buena alternativa es recurrir a la interpretación del fenómeno de conducción eléctrica a través del análisis del factor pre-exponencial en la ec. 7.5 y de los resultados de las figs. 7.2 y 7.3 por medio de la comparación entre los sistemas, teniendo en cuenta que:

- en la ec. 7.4 se considera el desplazamiento de un electrón de un sitio a otro adyacente cuando el electrón está entre dos sitios con un nivel de energía similar; la dispersión de fonones da la ecualización temporal de dos posiciones adyacentes; además, la superposición de la función de onda se describe mediante el factor $\exp(-2\alpha R)$. Esta expresión se puede analizar como compuesta por tres factores fundamentales [13] como sigue:

$$\sigma_0 = c(1 - c)N \frac{e^2 R^2 v_0}{6k_B T} \exp[-2\alpha R] \quad (7.6)$$

(a) probabilidad de tener sitios donantes y receptores en posiciones adyacentes: $c \cdot (1-c)$.

(b) probabilidad de que dos sitios adyacentes tengan energías equivalentes: $v_0 \cdot \exp [W_e + W_D / 2k_B T]$.

(c) probabilidad de que un electrón salte de un sitio a otro: $\exp (-2\alpha R)$, es decir, el factor de efecto túnel.

- por lo tanto, si comparamos los resultados de conductividad para cada valor de x presentado en los distintos sistemas, teniendo en cuenta los resultados presentados en la tabla anterior y en las fig. 7.1 y 7.2, es fácil comprender que:

$$\frac{\sigma_{0Mg}}{\sigma_{0Na}} > 1 \Rightarrow \{(\ln N_{Mg} + 2 \ln R_{Mg} - 2\alpha_{Mg} R_{Mg}) - (\ln N_{Na} + 2 \ln R_{Na} - 2\alpha_{Na} R_{Na})\}$$

Y, considerando que:

$$\begin{aligned} [-2\alpha_{Mg} R_{Mg} + 2\alpha_{Na} R_{Na}] &\cong 0 \\ [2 \ln R_{Mg} - 2 \ln R_{Na}] &\ll 0 \\ [\ln N_{Mg} - \ln N_{Na}] &\gg \gg 1 \end{aligned}$$

Resulta que es posible suponer que: $N_{Mg} \gg N_{Na}$

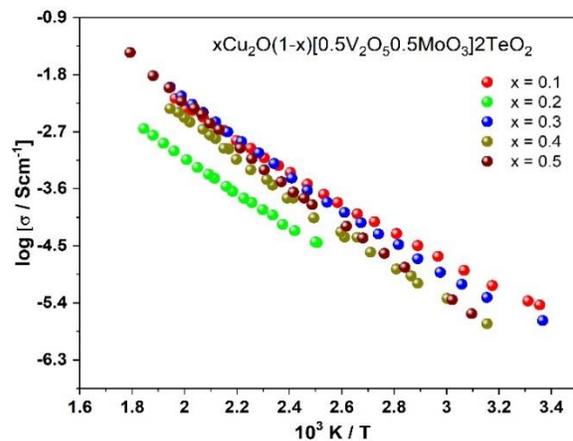
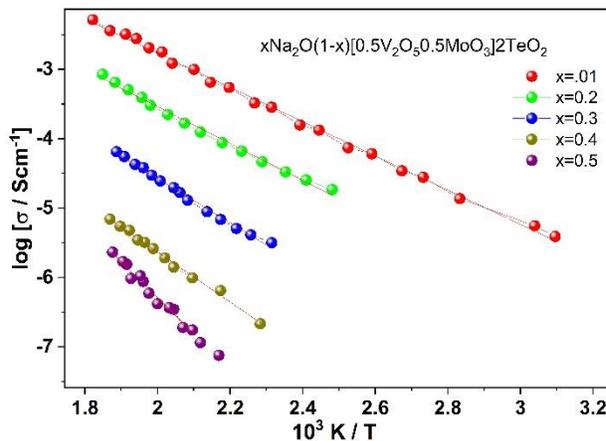
Y, de la misma forma: $N_{Cu} \gg N_{Mg}$

Y este no es un resultado menor.

Antes de finalizar el análisis aquí presentado, cabe mencionar que la teoría original desarrollada por Anderson en 1958 consideraba que un pequeño potencial no periódico aleatorio afectaba la migración del electrón al interior del sistema y, que tal condición del modelo no se satisface estrictamente cuando en nuestros sistemas x aumenta (es decir, cuando la concentración de óxido modificador es grande en comparación con la concentración de polarones). Sin embargo, es posible analizar con bastante éxito los resultados aquí presentados, excepto para el sistema $0.8 [x\text{BaO} (1-x) \text{MgO}] 0.2\text{Nb}_2\text{O}_5 2\text{TeO}_2$ y $0.5\text{Na}_2\text{O} 0.5 [0.5\text{V}_2\text{O}_5 0.5\text{MoO}_3] 2\text{TeO}_2$, que claramente no satisface tal condición, mientras que el sistema de Mo-B no parece dar evidencias de conductividad polarónica, siendo que a medida que aumenta el contenido de MoO_3 a expensas del Li_2O , la conductividad total disminuye.

Las figs. 7.4 (a-e) presentan los valores de la conductividad DC en función del recíproco de la temperatura de cada uno de los sistemas estudiados. Ya en 1932 E. Wigner [14] reconocía que el efecto de tunneling curvaba las gráficas de Arrhenius debido a la contribución negativa que éste tendría sobre la energía de activación. Luego, muchas teorías y estudios sofisticados analizaron esta hipótesis. Tomando en consideración esta hipótesis, analizamos los resultados sobre el conjunto de matrices aquí analizadas buscando el mínimo en cada una de las respuestas y aplicando la ec. 7.7 determinamos las correspondientes temperaturas de Debye, las cuales se reportan en la Tabla 7.2.

$$T = \frac{1}{2} \theta_D \quad (7.7)$$



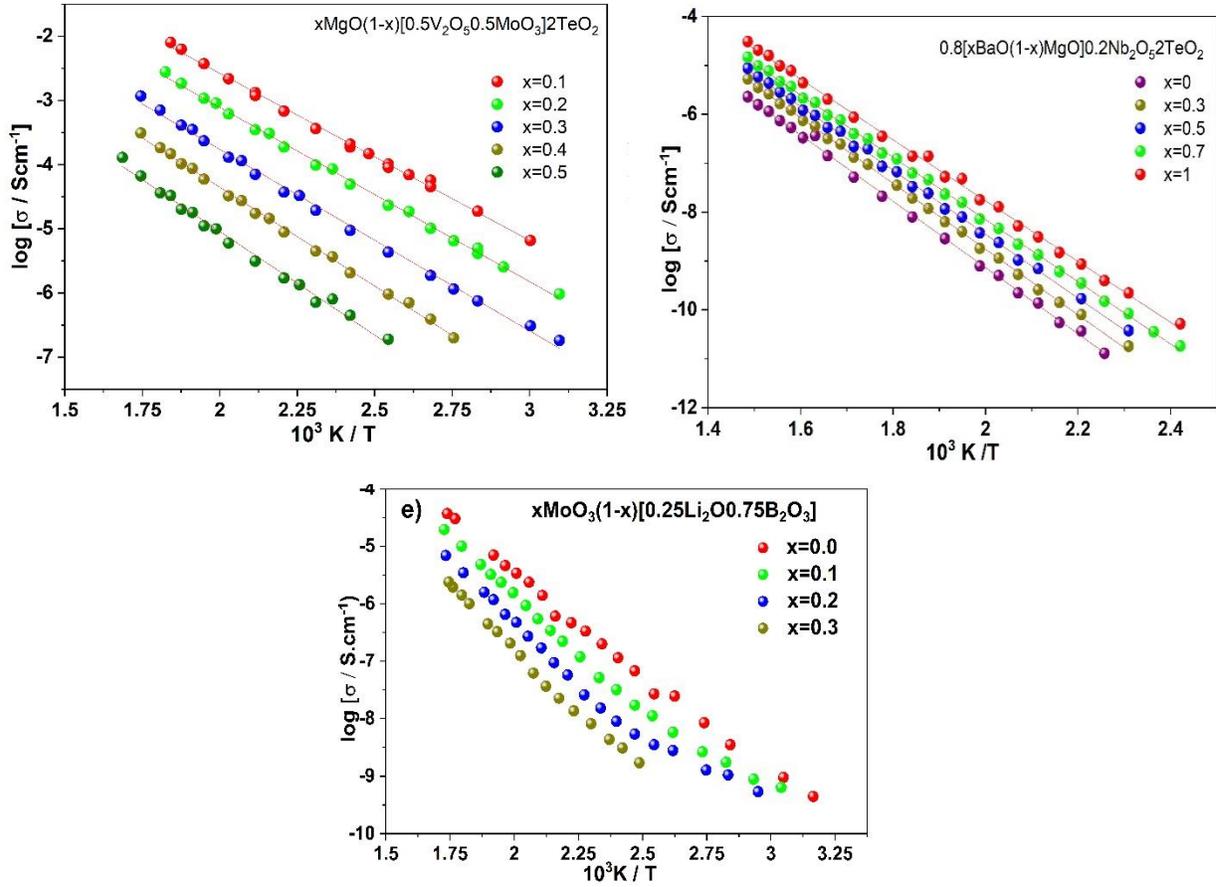


Figura 7.4: Representación de la conductividad DC de acuerdo con la ec. de Arrhenius.

Con la temperatura de Debye determinada como se describió, es posible calcular la frecuencia del fonón acoplado al polarón partiendo de la:

$$\hbar\omega = k_B\theta_D \quad (7.8)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, \hbar es la constante reducida de Planck y θ_D es la temperatura de Debye. Estos resultados se incluyen en la Tabla 7.2 y vemos que están en un buen acuerdo con las frecuencias previstas desde la teoría, del orden de 10^{13}Hz , aunque para los sistemas en los que la teoría no se satisface plenamente su validez es incierta. Este resultado, sumado a que de la comparación entre el valor de la pendiente de la energía de

activación en función del $\log \sigma_0$ (preexponencial de la ec. de Arrhenius) con el valor de $(2.303 \cdot k_B \cdot T)^{-1}$ para temperaturas por debajo de la temperatura de Debye, de acuerdo con V. Kundu *et al.* [1] se puede establecer que la conducción polarónica será adiabática cuando estos valores sean semejantes, mientras que será no adiabática en caso contrario y, tal como se muestra en los resultados de la fig. 7.5, la conductividad en estas matrices vítreas es no adiabática.

Tabla 7.2 Temperatura de Debye y frecuencia del fonón calculadas a partir de la curvatura de la conductividad DC.

$xNa_2O(1-x)[0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3]2TeO_2$			$xCu_2O(1-x)[0.5V_2O_5 \cdot 0.5MoO_3]2TeO_2$		
Concentración	θ_D (K)	ν_{ph} (10^{13} Hz)	Concentración	θ_D (°K)	ν_{ph} (10^{13} Hz)
x = 0.1	831	1.73	x = 0.1	760	1.58
x = 0.2	937	1.95	x = 0.2	692	1.44
x = 0.3	912	1.90	x = 0.3	757	1.58
x = 0.4	946	1.96	x = 0.4	755	1.58
x = 0.5	1051	2.19	x = 0.5	847	1.76
$xMgO(1-x)[0.25Li_2O \cdot 0.5B_2O_3]$			$0.8[xBaO(1-x)MgO][0.2V_2O_5TeO_2]$		
Concentración	θ_D (°K)	ν_{ph} (10^{13} Hz)	Concentración	θ_D (°K)	ν_{ph} (10^{13} Hz)
x = 0.1	930	1.94	x = 0.0	1106	2.31
x = 0.2	824	1.72	x = 0.3	951	1.98
x = 0.3	827	1.72	x = 0.5	1044	2.17
x = 0.4	949	1.98	x = 0.7	963	2.01
x = 0.5	960	2.00	x = 1	884	1.84
$xMoO_3(1-x)[0.25Li_2O \cdot 0.5B_2O_3]$					
Concentración	θ_D (°K)	ν_{ph} (10^{13} Hz)			
x = 0.0	793	1.65			
x = 0.1	802	1.67			
x = 0.2	827	1.72			
x = 0.3	915	1.91			

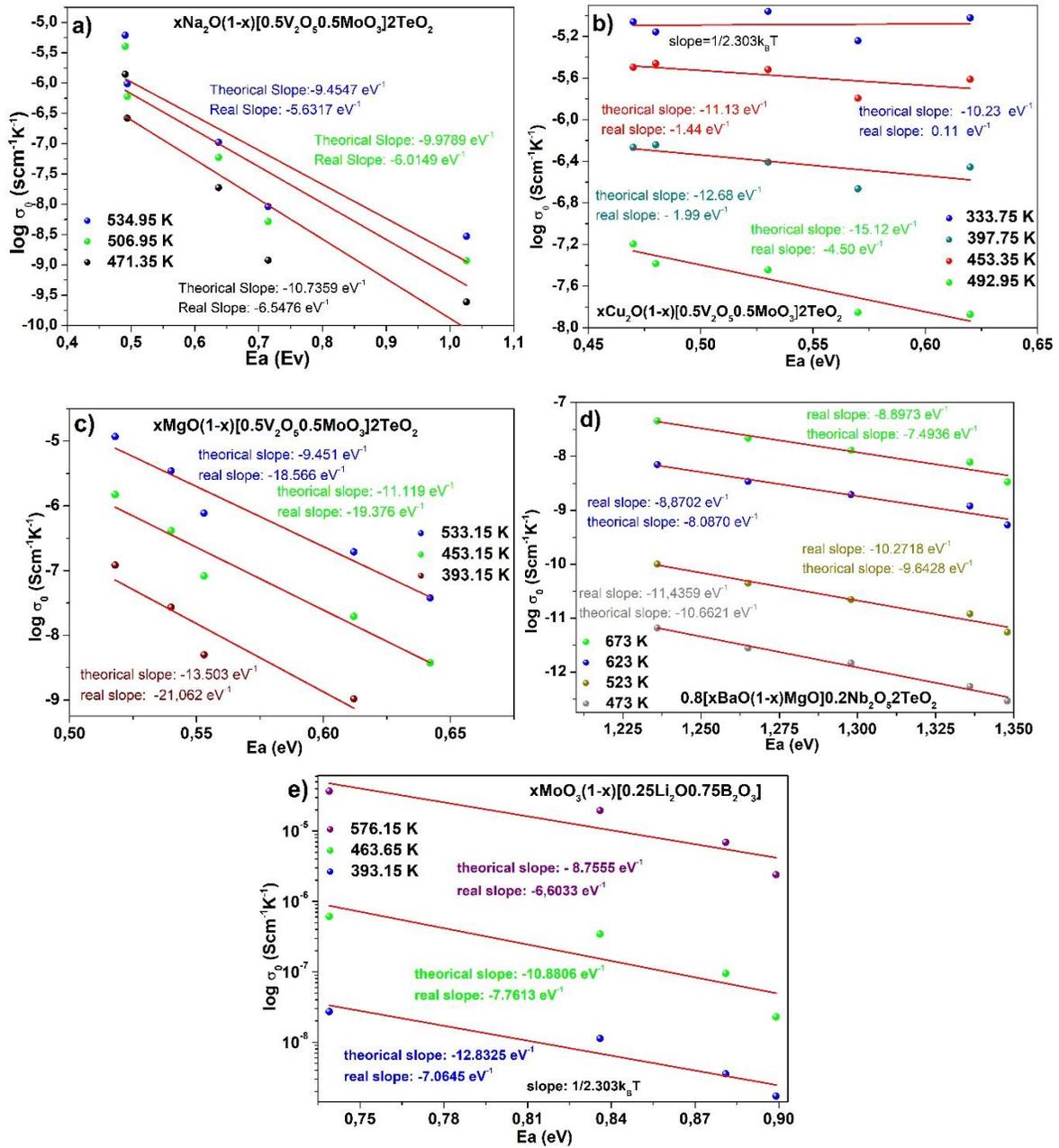


Figura 7.5: $\log \sigma_0$ en función de la energía de activación.

Conclusiones parciales

El análisis que nosotros hemos hecho aquí revela que la entidad originada de la interacción entre un portador de carga (electrón) y el momento dipolar inducido en los alrededores, llamado polarón, involucra un fenómeno de conductividad en el material. Durante el proceso de transporte de carga, el polarón se desplaza a través del material, donde el portador de carga y su distorsión en su alrededor está fuertemente afectado por la presencia de los iones libres en la matriz vítrea. Por lo tanto, la presencia de un gran número de cationes móviles afecta la migración de polarones. Las condiciones del modelo de la teoría original desarrollada por Anderson no son satisfechas estrictamente. La presencia de una perturbación no tan pequeña dada por un catión libre –contrariamente como el modelo asume – provoca un gran efecto en el potencial no periódico. Adicionalmente, fue posible evidenciar la existencia de la interacción ion-polarón en las matrices de vidrios modificadas [15, 16].

Referencias:

1. Aritra Banerjee, S. Pal, and B. K. Chaudhuri; Nature of small-polaron hopping conduction and the effect of Cr doping on the transport properties of rare-earth manganite $\text{La}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{Mn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$; *Journal of Chemical Physics* 115, 3. 2001
2. I.G. Austin & N.F. Mott; Polarons in crystalline and non-crystalline Materials; *Advances in Physics*, 18:71, 41-102. 1969.
3. G. Vijaya Prakash, D. Narayana Rao, A.K. Bhatnagar; Linear optical properties of niobium-based tellurite glasses; *Solid State Communications* 119 39-44. 2001.
4. Sungping Szu, Shing-Gwo Lu; AC impedance studies of V_2O_5 containing glasses; *Physica B* 391 231–237. 2007.
5. Pablo E. di Prátula, Soledad Terny, Evangelina C. Cardillo, Marisa A. Frechero; The influence of transition metal oxides type M_p/M_{pb} on the vanadiumtellurite glasses electrical behavior; *Solid State Sciences* 49 83-89. 2015.
6. A. Ghosh; Transport mechanism in semiconducting glassy silicon vanadates; *J. Appt. Phys.* 74 (6), 15. 1993.
7. L. Murawski, C.H. Chung and J.D. Mackenzie; Electrical properties of semiconducting oxide glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids* 32, 91-104. 1979.
8. S. Terny, P.E. di Prátula, J. De Frutos, M.A. Frechero; Dielectric relaxation of vanadium–molybdenum tellurite glasses modified by alkaline-earth oxides; *Journal of Non-Crystalline Solids* 444 49–54. 2016.
9. S. Terny, M.A. De la Rubia, J. De Frutos, M.A. Frechero; A new transition metal-tellurite glass family: Electrical and structural properties; *Journal of Non-Crystalline Solids* 433 68–74. 2016.
10. M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani; IR absorption spectra of lithium and silver vanadium–tellurite based glasses; *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 2919–2925. 2007.
11. B. B. Das, D. Mohanty; Activation energies of hopping of vanadium $3d^1$ small polaron in $0.7\text{V}_2\text{O}_5-(0.3-x)\text{P}_2\text{O}_5-x(\text{As}_2\text{O}_3/\text{Sb}_2\text{O}_3)$ ($x=0, 0.05$) glasses by EPR spectroscopy

- and DC electrical conductivity measurements; Indian Journal Chemistry. Vlo. 45^a 2400-2405. 2006.
12. S. Sen and A. Ghosh; Electrical properties of semiconducting barium vanadate glasses; Journal of applied physics volume 87, Number 7. 2000.
 13. N. LEBRUN, M. Livy and J.L. Souquet; Electronic conductivity in glasses of the TeO₂-V₂O₅-MoO₃ system; Solid State Ionics 40/41 718-722. 1990.
 14. E. Wigner; On the Quantum Correction For Thermodynamic Equilibrium; physical review 40, 749-759. 1932.
 15. Marisa A. Frechero, Evangelina C. Cardillo, Pablo di Prátula, Soledad terny, Luis A. Hernandez García, Mariela E. Sola and Magalí C. Molina; Polarons recent progress and perspectives, Capítulo 9: Unravelling the effects of polarons conduction on mixed conductivity glasses; ISBN: 978-1-53613-936-5. 2018.
 16. Luis A Hernández García, Magalí C Molina, Marianela Zoratti, Evangelina Cardillo, Soledad Terny, Mariela Sola, Marisa A Frechero; Ion-polaron interaction in modified tellurite glasses; *Material Sci & Eng.* 3(4):113–116. 2019.

Conclusiones generales

- De la respuesta eléctrica de los vidrios con matrices de óxido de fosfato y de los vidrios con matrices óxido de boro se pudo comprobar que la arquitectura de los primeros es mucho más efectiva que la de los segundos que presentan en principio mayor potencialidad para su aplicación como electrolitos sólidos.
- Que el proceso de relajación de los portadores de carga en los materiales estudiados presentan una fuerte correlación y por tanto, muy alejados del comportamiento Debye.
- De las pérdidas dieléctricas se desprende que la historia térmica de las medidas eléctricas tiene un impacto moderadamente significativo en estos materiales.
- De los resultados de las isócronas surge un llamado de atención sobre la modalidad del uso de la espectroscopia de impedancia y la interpretación de sus resultados. Que las diferencias no se observan a escala macroscópica, es decir los valores de la conductividad DC siguen apropiadamente un comportamiento tipo Arrhenius, pero puede ser una fuente de delicadas controversias en el análisis a escala microscópica.
- Mostramos la importancia del estudio multi-enfoque para comprender la respuesta del material que no queda completamente resuelta aplicando únicamente el método del circuito equivalente.
- Que la matriz vítrea de borato tiene una conductividad DC menor comparada a la de fosfato con un contenido nominal equivalente de iones pero con una menor concentración de iones disponibles para el transporte en consistencia con el modelo del electrolito débil. Sin embargo, muestra una menor dispersión de la conductividad de alta frecuencia poniendo de manifiesto que el portador de carga experimenta una superficie de potencial más uniforme y puede iniciar el proceso de transporte en tiempos más cortos, por lo que da evidencia de una menor facilitación al sendero de conducción.
- Que el proceso de desvitrificación en matrices de fosfato no es instantáneo y sólo una porción de la matriz vítrea inicial podrá formar un vitro-cerámico por métodos de recalentamiento.

- Que el método propuesto usando la distribución de Gauss y los resultados del DSC permite analizar la desvitrificación y podrían correlacionarse para determinar la cantidad de núcleos formados y la energía necesaria para formarlos.
- Que el uso de los distintos formalismos de la impedancia y sus singularidades son estratégicos para determinar las transformaciones estructurales en este tipo de matrices vítreas.
- Demostramos que la presencia de un gran número de cationes móviles afecta la migración de polarones, que las condiciones de modelo de la teoría original desarrollada por Anderson no se satisfacen estrictamente pues provocan un potencial no periódico induciendo fuertes interacciones ion-polarón en las matrices de vidrios de óxidos analizadas.

Luis A. Hernández G.

Luis Ancizar Hernández García

12 Noviembre 2020

Participación en congresos y eventos científicos

- Resumen: di Pratula Pablo, Terny Soledad, Cardillo Evangelina, Sola Mariela, Reinoso Mariana, Zoratti Marianela, Molina Magalí C, Hernández García Luis Ancizar, di Pratula Horacio, Pistonesi Carlos, Frechero Marisa A; *Síntesis de materiales magnéticos blandos para su aplicación en aerogeneradores*. Congreso: 103ª Reunión de la Asociación Física Argentina, Buenos Aires, 2018.
- Resumen: di Pratula Pablo, Hernández García Luis Ancizar, Terny Soledad, Cardillo Evangelina, Sola Mariela, Frechero Marisa A; *Síntesis de materiales magnéticos blandos para su aplicación en aerogeneradores*. Encuentro: VII Reunión Nacional de Sólidos, Bahía Blanca, 2017.
- Resumen: Cardillo Evangelina, Terny Soledad, Hernández García Luis Ancizar, di Pratula Pablo, Sola Mariela, Frechero Marisa A; *Nuevos materiales conductores iónicos híbridos con aplicación como electrolitos sólidos*. Encuentro: VII Reunión Nacional de Sólidos, Bahía Blanca, 2017.
- Resumen: Terny Soledad, Cardillo Evangelina, Hernández García Luis Ancizar, Frechero Marisa A; *Materiales compuestos híbridos para electrolitos sólidos con conductividad iónica notable*. Congreso: 102ª Reunión de la Asociación Física Argentina, La Plata, 2017.
- Resumen: di Pratula Pablo, Terny Soledad, Scmidt Fernando, Tavoliere Maximiliano, Hernández García Luis Ancizar, Sola Mariela, Frechero Marisa A; *Fisicoquímica de conductores iónicos: en busca de materiales amigables con el medioambiente para la generación de energía limpia*. Congreso: XX Congreso Argentino de Fisicoquímica y Química Inorgánica, Ciudad de Villa Carlos Paz, 2017.
- Resumen: di Pratula Pablo, Terny Soledad, Scmidt Fernando, Tavoliere Maximiliano, Vivas Eider Ivan, Hernandez Garcia Luis Ancizar, Cardillo Evangelina, Sola Mariela, Frechero Marisa A; *Materiales innovadores aplicables a fuentes de energía para un futuro sustentable*. Congreso: 101ª Reunión de la Asociación Física Argentina, San Miguel de Tucumán, 2016.

Artículos

- Luis A Hernández García, Magalí C Molina, Marianela Zoratti, Evangelina Cardillo, Soledad Terny, Mariela Sola, Marisa A Frechero; *Ion-polaron interaction in modified tellurite glasses*; *Material Sci & Eng.* 3(4):113-116. 2019.
- Luis A. Hernández García, Magalí C. Molina, Pablo E. di Prátula, Soledad Terny, José Castillo, Diego Arias Serna, Marisa A. Frechero; *Crystallization phenomenon on a modified phosphate glass interpreted through the correlation between the a.c. electrical behavior and the non-isothermal nucleation.* (enviado *Materials Science and Engineering_ B* - Elsevier, septiembre 2020)

Capítulos de libros

- Marisa A. Frechero, Evangelina C. Cardillo, Pablo di Prátula, Soledad Terny, Luis A. Hernández García, Mariela E. Sola and Magalí C. Molina; Libro: *Polarons recent progress and perspectives* (Ed. Amel Laref), Capítulo 9: *Unravelling the effects of polarons conduction on mixed conductivity glasses*; Nova Publishers, ISBN: 978-1-53613-936-5. 2018.
-