Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio
Vol 53, 1, 15-20, Enero-Febrero 2014 ISSN 0366-3175. eISSN 2173-0431.
doi: 10.3989/cyv.22014

BOLETIN DE LA SOCIEDAD ESPAÑOLA DE
Cerámica y Vidrio
ARTICULO

Comportamiento eléctrico de vidrios funcionales con base en TeO_2

S. TERNY[1,2,3], M. A. DE LA RUBIA[3,4], S. BAROLIN[3,5], R. E. ALONSO[2], J. DE FRUTOS[3] Y M. A. FRECHERO[1]

[1]INQUISUR –Universidad Nacional del Sur, Departamento de Química, Av. Alem 1253, (8000) Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.
[2]IFLP, Universidad Nacional de La Plata, Fac. de Ingeniería, Dpto. de Cs. Básicas, C.C. N 67, (1900) La Plata, Argentina.
[3]POEMMA-CEMDATIC. E.T.S.I. Telecomunicación. UPM. Avda. Complutense n° 30,28040, Madrid. España.
[4]Departamento de Electrocerámica, Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Kelsen 5,28049, Madrid, España.
[5]Lab. de materiales cerámicos, Itto. de Física de Rosario (IFIR-CONICET). Av. 27 de Febrero 210 Bis, 2000, Rosario, Argentina.

En este trabajo estudiamos la estructura de un material vítreo cuya fórmula general es: $xMgO(1-x)(0.5V_2O_5.0.5MoO_3)2TeO_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$), mediante medidas de densidad, volumen molar, empaquetamiento denso de oxigeno (OPD), calorimetría diferencial de barrido (DSC) y espectroscopia Raman; el comportamiento eléctrico se estudió por medio de espectroscopia de impedancia.
Encontramos que el catión magnesio induce el crecimiento de zonas levemente cristalizadas dentro del material. Dichas nanocristalizaciones pudieron ser detectadas en mayor medida por microscopia de fuerzas atómicas (AFM) y en menor medida se pudo observar en los patrones de difracción de Rayos X (DRX).
Con respecto a las propiedades eléctricas, se puede establecer que el catión magnesio no actúa como buen conductor iónico en este material.

Palabras clave: vidrios de TeO_2; semiconductores; conductividad iónica; espectroscopia de impedancia.

Electric behavior of functional glasses based on TeO_2

In this paper we study the structural and electrical behavior of glass-ceramic material of general formula: $xMgO\ (1-x)(0.5V_2O_5.0.5MoO_3)2TeO_2$ ($0 \leq x \leq 0.9$) through measurements of density, molar volume, oxygen packing density (OPD), differential scanning calorimetry (DSC) and Raman spectroscopy: electric behavior was studied by impedance spectroscopy. We found that magnesium cation induces the growth of slightly crystallized areas inside the material. Those nanocrystallizations were detected to a greater extent by atomic force microscopy (AFM) and in lesser extent by X-ray diffraction (XRD). Regarding the electrical measurements, it can be established that magnesium cation does not act as good ionic conductor in this material.

Keywords: TeO_2 glasses; semiconductors; ionic conductivity; impedance spectroscopy.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios cuya matriz está conformada por óxidos de TeO_2, MoO_3 y V_2O_5 (que actúan como formadores de red) son relevantes desde el punto de vista de la ciencia básica así como en el aspecto tecnológico.

Los vidrios con base en óxido de Teluro son de interés tecnológico debido a su bajo punto de fusión y a la ausencia de higroscopicidad, lo cual limita las aplicaciones de vidrios de fosfatos, silicatos así como de boratos. Estos vidrios son buenos materiales para láseres (con aplicaciones no lineales), fotónica y en dispositivos para comunicación [1]. Otras propiedades de interés son: su estabilidad térmica, su repuesta óptica y eléctrica [2]. Además, este tipo de sistemas poseen un alto índice de refracción lineal y no lineal, y pueden ser usados también en materiales foto-refractarios, dispositivos no lineales y amplificadores ópticos [3].

Tanto los vidrios binarios como los ternarios de óxido de telurio modificados con óxidos de metales alcalinos y alcalino-térreos han sido profundamente estudiados [4-17]. Por lo contrario, los vidrios cuaternarios modificados con cationes divalentes provenientes de óxidos de metales alcalino-térreos han sido poco explorados.

En este trabajo exponemos el estudio estructural y eléctrico de vidrios del tipo $xMgO(1-x)(0.5V_2O_5.0.5MoO_3)2TeO_2$ en todo el rango de composiciones. Presentamos información experimental de valores de densidad, volumen molar, empaquetamiento denso de oxigeno (OPD), calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopia Raman y espectroscopia de impedancia.

2. MÉTODO EXPERIMENTAL

Se sintetizaron vidrios con base de TeO_2 del tipo $xMgO(1-x)(0.5V_2O_5.0.5MoO_3)2TeO_2$ para diferentes contenidos de MgO con x= 0 - 0.9, mediante la técnica de quenching a partir de reactivos de grado analítico: TeO_2, $MgCO_3$, MoO_3 y V_2O_5.

Cantidades estequiométricas de cada uno de los reactivos se pesaron de modo de obtener 10g de muestra. Los polvos

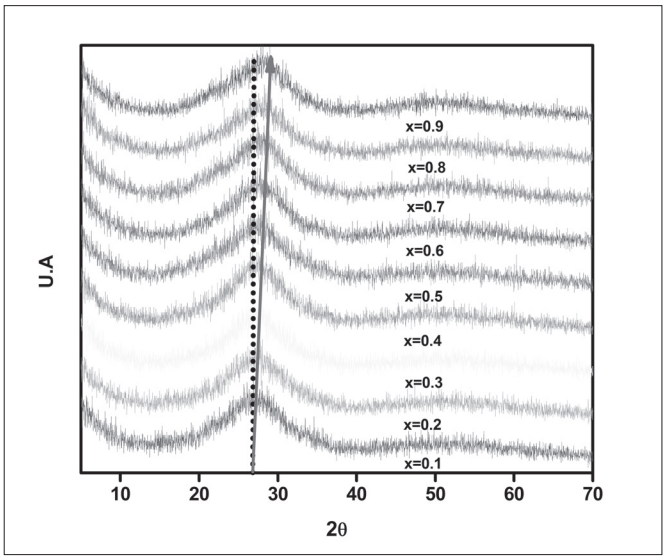

Figura 1. Tg (temperatura de transición vítrea) en función de X (contenido de MgO). / T_g (vitreous transition temperature) versus X (MgO contet).

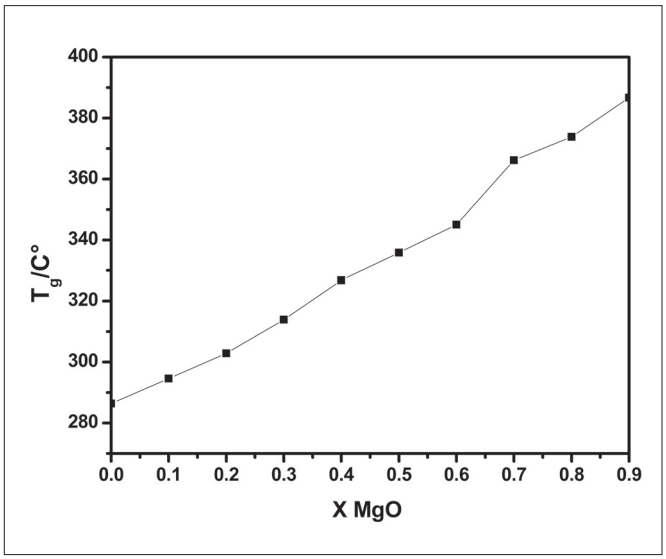

Figura 2. Patrones de difracción de Rayos X para cada una de las composiciones. / X ray diffraction patterns for each composition.

fueron homogenizados en mortero de ágata y para la fusión se utilizó un crisol de platino.

El fundido se llevó a cabo en una mufla eléctrica durante 30 minutos en un rango de temperaturas entre 850 °C-900 °C, dependiendo de la composición. Durante el proceso, la mezcla fue agitada frecuentemente para asegurar su homogeneidad.

El fundido fue vertido sobre una placa de aluminio (previamente calentada a 200 °C) en forma de gotas y luego templadas durante 2 horas sobre la misma placa para reducir el estrés mecánico. Se obtuvieron gotas oscuras y brillantes, las cuales gradualmente se tornaron translucidas con el incremento en el contenido de MgO.

El registro de los patrones de difracción de Rayos X se llevó a cabo sobre las muestras en polvo haciendo uso de un difractómetro estándar Phillips PW-1710 provisto de un contador de centelleo y un monocromador curvo de grafito a temperatura ambiente. Las muestras fueron expuestas a una radiación Cu-Kα (λ_m = 1.5406 Å) en el rango de 3°-60° de 2θ para confirmar su naturaleza amorfa.

La Temperatura de Transición Vítrea (T_g) para las diferentes composiciones se estableció mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), obtenida del punto medio del salto en la curva de C_p en función de la temperatura. Las curvas de DSC se obtuvieron empleando un calorímetro Q20-0833, con una rampa de calentamiento de 10 °C/min en el rango de temperaturas de 25 °C-400 °C. La cota de error asociada a cada medida de T_g es de ±1 °C.

Los espectros Raman de cada muestra se realizaron a temperatura ambiente en al rango de 0 - 4000 cm^{-1} usando un espectrómetro i-Raman equipado con una línea de excitación de 532nm. La focalización de la muestra se hizo por medio de un microscopio con un objetivo de 20x. Las medidas se realizaron con una potencia de laser de 42mW para evitar dañar las muestras.

Con la finalidad de obtener los valores de conductividad eléctrica para cada uno de los vidrios, las muestras fueron pulidas hasta obtener pastillas con caras plano-paralelas y con espesores entre 0.5 - 0.8 mm.

Ambas caras de las pastillas fueron pintadas uniformemente con pintura conductora de plata para proveer el contacto eléctrico adecuado. Las medidas de impedancia se llevaron a cabo en un rango de temperaturas de 40 °C hasta T=T_g-15 °C para evitar cambios estructurales en las muestras, usando un método estándar de medidas a.c con un impedancímetro Solatron Impedance Analyzer (Model 1260) complementado con un módulo 1296 de alta impedancia, que permite determinar impedancias de teraohmios en el rango de frecuencias de 1.10^{-2} Hz hasta 1.10^{7} Hz y aplicando un voltaje a.c con una amplitud de 800mV.

Los valores de densidad de cada muestra se obtuvieron mediante el Método de Inmersión de Arquímedes, usando agua destilada como segundo medio de desplazamiento. Se realizaron 3 medidas de densidad, las cuales no difirieron entre ellas en más de ±0.002 g para cada composición; el valor medio de las medidas es el que se reporta en este trabajo.

Las imágenes topográficas de AFM se llevaron a cabo sobre muestras planas previamente pulidas y "lavadas" en ultrasonido para eliminar cualquier residuo que pueda provenir de las lijas utilizadas durante el pulido. El equipo utilizado fue un AFM NT-MDT con puntas Single Crystal Silicon (NT-MDT CSG01) en modo contacto.

3. RESULTADOS

Del análisis de DRX surge que los materiales sintetizados no presentan los típicos picos agudos e intensos de una estructura cristalina. Así mismo, por medio del análisis de DSC se confirmó la naturaleza vítrea de las mismas. En la *fig. 1* se muestran los patrones de difracción de Rayos X correspondientes a cada composición donde no se observaron picos agudos en ningún caso. Estos resultados hacen que clasifiquemos inicialmente a estos materiales como vítreos. Por otro lado, se observa un leve desplazamiento del pico ubicado aproximadamente en 25 de 2θ lo cual nos da lugar a sospechar que están comenzando a formarse estructuras cristalinas débiles dentro del material.

En la *fig. 2* se muestran los valores de T_g (temperatura de transición vítrea) en función de X (contenido de MgO) para el sistema en estudio. Cada una de estas temperaturas (T_g)

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol 53. 1, 15-20, Enero-Febrero 2014. ISSN 0366-3175. eISSN 2173-0431. doi: 10.3989/cyv.22014

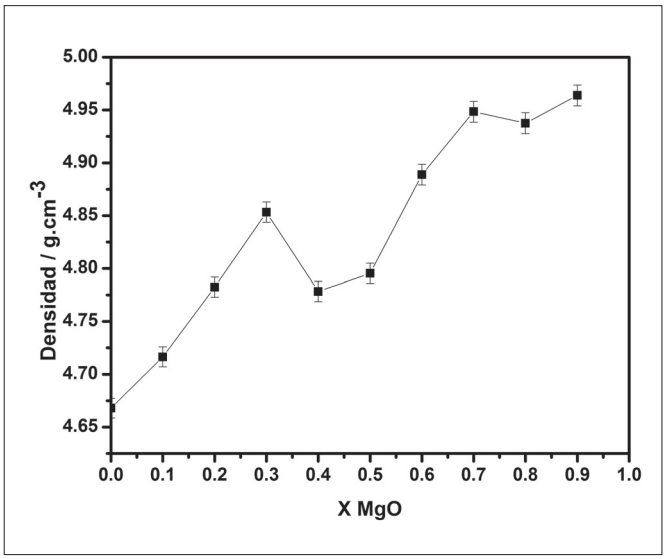

Figura 3. Densidad en función de X (contenido de MgO). / Density values versus X (MgO content).

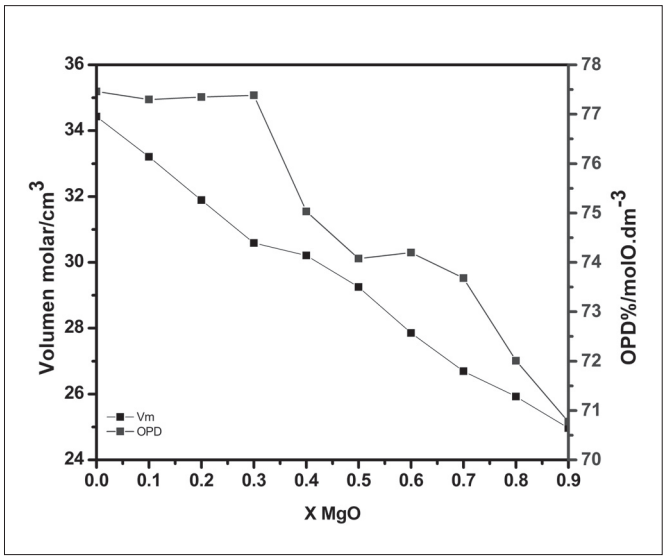

Figura 4. Volumen Molar y OPD en función de X (contenido de MgO). / Molar volume and OPD versus X (MgO content).

se corresponden con la temperatura a la cual se produce el cambio característico en la pendiente de la capacidad calorífica en cada termograma. Del gráfico se observa que los valores de T_g aumentan con el incremento en el contenido de MgO.

En la *fig. 3* se representan los valores de densidad en función de la composición. De la figura se observa que los valores de densidad aumentan con el incremento en el contenido de MgO. Sin embargo, en el rango $0.4 \leq x \leq 0.6$ se percibe un comportamiento diferente al esperado, y no se observa una tendencia lineal. De los valores de densidad se puede estimar el volumen molar ($M_m/\delta=V_m$) y el empaquetamiento denso de oxígeno (OPD= número de moles de oxígeno por unidad de volumen) para cada una de las composiciones. En la *fig. 4* se muestran estos valores en función del incremento del contenido de MgO. A partir de la figura surge que tanto los valores de V_m como los de OPD disminuyen con el aumento en el contenido de MgO. De aquí se puede inferir que existe un menor número de moles oxígenos por unidad volumen y por lo tanto un menor empaquetamiento de la matriz vítrea. Esto se puede interpretar considerando que al reemplazar V_2O_5 y MoO_3 por MgO, el número de oxígenos en la red disminuye. Estudios estructurales previos de espectroscopia FTIR y Raman [18-19 y referencias allí citadas] muestran que la incorporación del óxido modificador (MgO) rompe enlaces Te-O_{ax} $(TeO_4)^{4-}$ (bpt: bipirámide trigonal) dando lugar a la formación de unidades $(TeO_3)^{2-}$ (pt: pirámide trigonal) y a consecuencia de esto, el ordenamiento tridimensional de la matriz cambia. Se puede observar que la anomalía advertida en el comportamiento de la densidad se pone de manifiesto con más claridad aún en los valores de OPD en el mismo rango de composiciones mostrando que la formación de las nano-estructuras citadas anteriormente interfieren en el ordenamiento espacial de los poliedros que dan origen a la matriz vítrea.

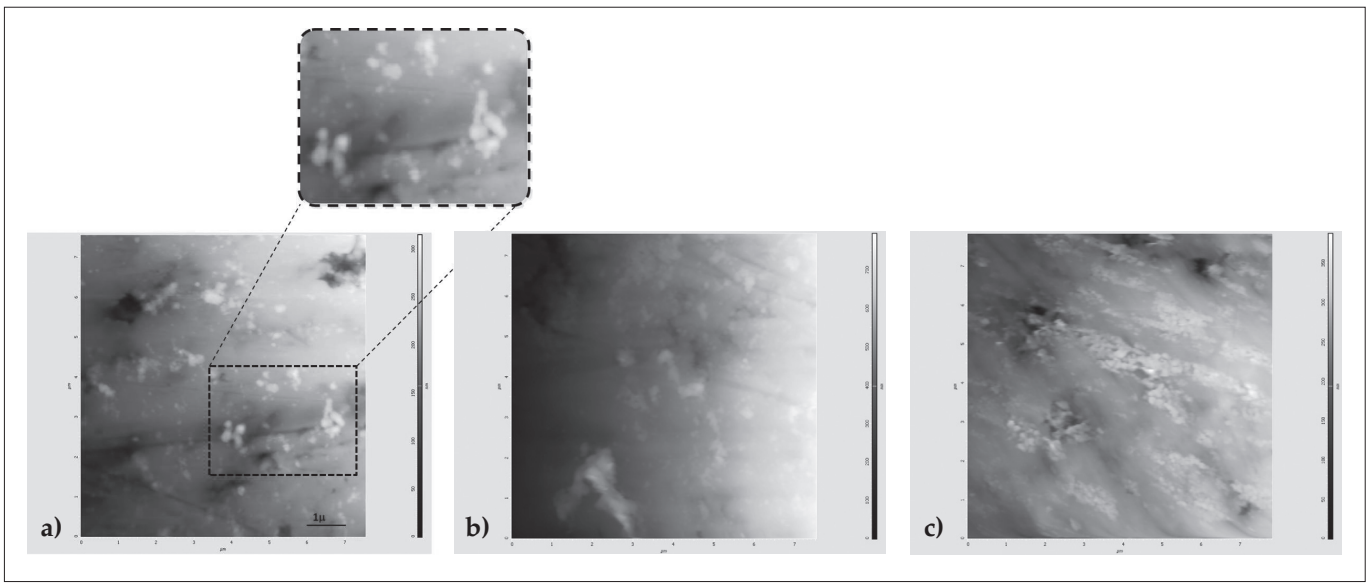

Figura 5: Imágenes de AFM realizadas en modo contacto sobre las composiciones: a) X=0.4, se puede observar con mayor detalle las nanocristalizaciones dispersadas; b) X=0.5 y c) X=0.6. / AFM images performed in contact mode over all compositions: a) x=0.4, it can be seen in more detail the scattered nanocrystallisations; b) X=0.5 y c) X=0.6.

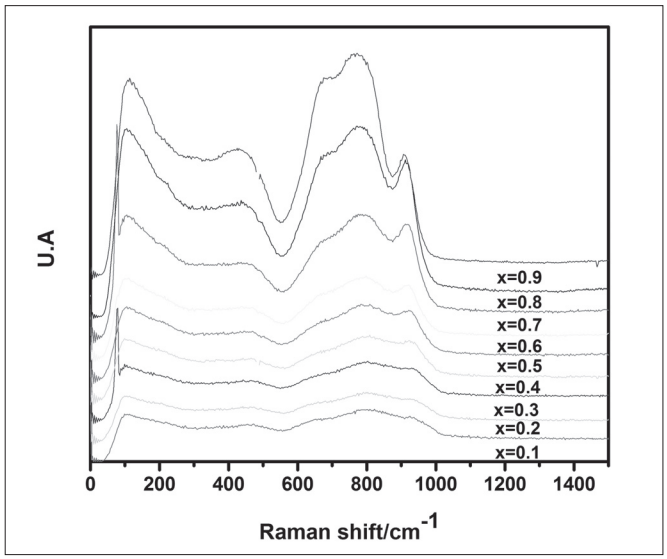

Figura 6. Espectros Raman realizados a temperatura ambiente para cada composición. / Raman spectra for each composition.

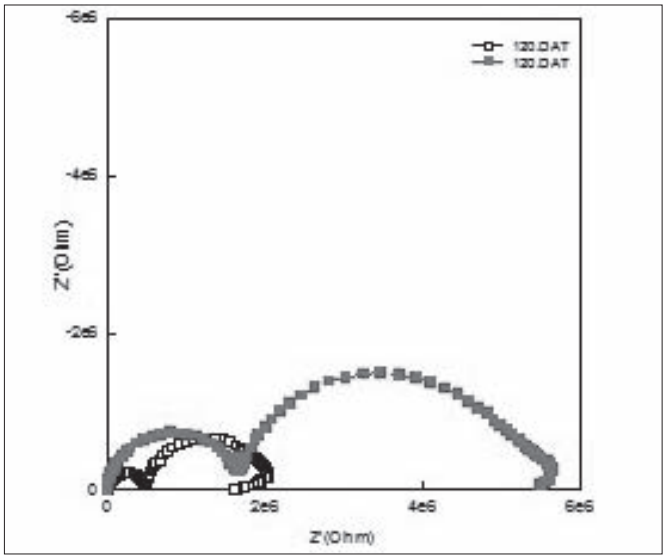

Figura 7: Diagrama de Nyquist para dos composiciones del sistema (x=0.1 y x=0.2) a 120 °C. / Nyquist diagram for two compositions of the system (x=0.1 y x=0.2) at 120 °C.

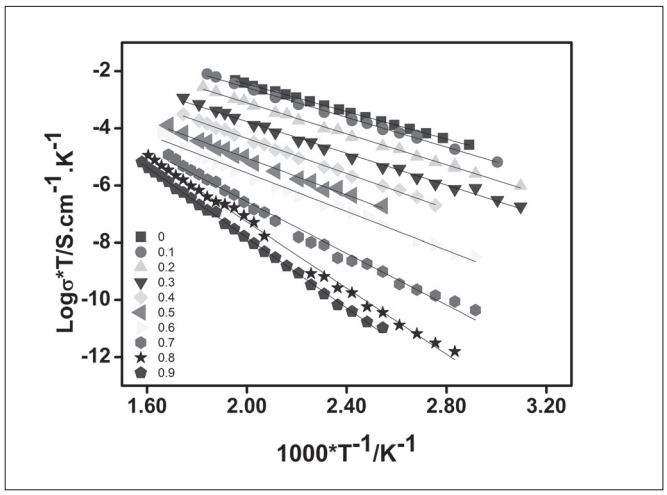

Figura 8. Representación de Arrhenius para todas las composiciones. / Arrhenius representation for all compositions.

En la *fig. 5* pueden observarse imágenes obtenidas por AFM de las muestras correspondientes a x= 0.4, 0.5 y 0.6. En ellas pueden observarse que a medida que aumenta x aparecen regiones delimitadas inmersas en la matriz vítrea que podrían ser compatibles con regiones nanocristalizadas, las cuales podrían estar relacionadas con el comportamiento anómalo de la densidad y del OPD. Sin embargo, una efectiva caracterización de la naturaleza cristalina de estas islas, así como de su tamaño y estructura, deberá ser objeto de estudios más profundos y detallados.

Adicionalmente en la *fig. 6* se muestran los espectros Raman de cada una de las muestras del sistema. Del análisis de éstos, se pudieron identificar las bandas características (obtenidas de la literatura) de este tipo de sistemas: la banda ubicada en 460 cm^{-1} corresponde a la flexión Te-O-Te; 680 cm^{-1} banda de tensión Te-O_{ax} bpt (bipirámide trigonal) de unidades $[TeO_4]^{4-}$; 770 cm^{-1} banda de tensión Te-O pt(pirámide trigonal) en unidades $[TeO_3]^{2-}$ [20]; 907-931 cm^{-1} modo de estiramiento de unidades de VO_2 [21].

Con el fin de estudiar las características conductoras del sistema, se midió para cada composición la impedancia Z y en ángulo de fase ϕ en función de la frecuencia. Los datos obtenidos se analizaron utilizando un software específico (ZVIEW2) para obtener la resistencia de la muestra.

En la *fig. 7* se presenta la respuesta eléctrica obtenida por espectroscopia de impedancia a través de un diagrama de Nyquist. Para evitar confusiones, se muestra a modo de ejemplo la respuesta de dos de las composiciones a 120 °C, pero cabe aclarar que este comportamiento se observa en todas las composiciones. En la figura se puede observar la formación de dos semicírculos. Sabiendo que la diferencia en la capacidad de cada uno de ellos difiere en aproximadamente 3 órdenes de magnitud se puede comprobar que el primero (el semicírculo de alta frecuencia) corresponde a la respuesta eléctrica del material mientras que el segundo corresponde a la respuesta de la interface existente entre el material y el electrodo.

A partir de la intersección del semicírculo con el eje real (Z') se puede obtener el valor de la resistencia para cada temperatura y a partir de estos valores (utilizando dos circuitos en serie $RCPE_{//}$ como circuito equivalente) determinamos los valores de conductividad, verificando que la respuesta del sistema se corresponde con un comportamiento tipo Arrhenius, según la siguiente ecuación:

$$\sigma.T = A.e^{-Ea/KT} \qquad \textbf{[ec.1]}$$

En la *fig. 8* se representan los valores de log [σ.T / ($S.cm^{-1}.K^{-1}$)] vs. T^{-1} (K^{-1}). Del ajuste lineal de dichos valores se obtiene para cada composición una única pendiente que se corresponde con la energía de activación del proceso de conducción.

En la *fig.9* se muestran los valores de energía de activación y la isoterma a 400K en función de la composición. En esta figura se puede notar un cambio abrupto en el comportamiento de los valores de E_a para las composiciones con x > 0.6. En la isoterma se puede ver que la sustitución progresiva de MoO_3 y V_2O_5 por MgO da lugar a una disminución en la conductividad para todo el rango de composiciones. De la bibliografía sabemos que cuando x→0 el proceso de conducción está dominado por el *polaron hopping* (mecanismo por salto electrónico entre los estados V^{red}→V^{ox}). Mientras que cuando el óxido modificador es un

Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. Vol 53. 1, 15-20, Enero-Febrero 2014. ISSN 0366-3175. eISSN 2173-0431. doi: 10.3989/cyv.22014

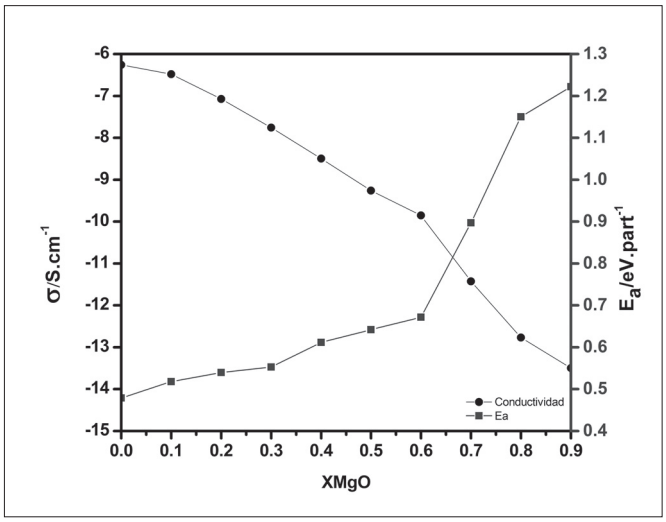

Figura 9. Isoterma de conductividad a 400K y Energía de activación en función de X (contenido de MgO). / Conductivity isotherm at 400 K and Activation energy versus X (MgO content).

óxido alcalino el mecanismo de conducción dominante es iónico cuando x→1, poniéndose de manifiesto un punto de inflexión un para valores de próximos a 0.5. En este caso, contrariamente, la isoterma continúa disminuyendo frente al aumento del óxido modificador (MgO). Esto se presenta como una evidencia clara de la incompetencia del catión magnesio como portador de carga en esta clase de matriz vítrea. Haciendo de este material un pobre material iónico.

Por otro lado, se observaron anomalías a bajas frecuencias (inferiores a 1kHz) durante el proceso de medida de la impedancia con el cambio de temperatura, tal como se ve en la *fig. 10*. Dicha anomalía aparece durante el primer ciclo térmico mientras que desaparece durante el segundo ciclo. Esto podría atribuirse a corrientes estimuladas térmicamente, asociadas a la carga retenida en el material por el proceso de "quenching". Se observa que este fenómeno no es reversible, y por esta razón para los análisis de respuesta eléctrica, se han considerado las medidas realizadas en segundos ciclos.

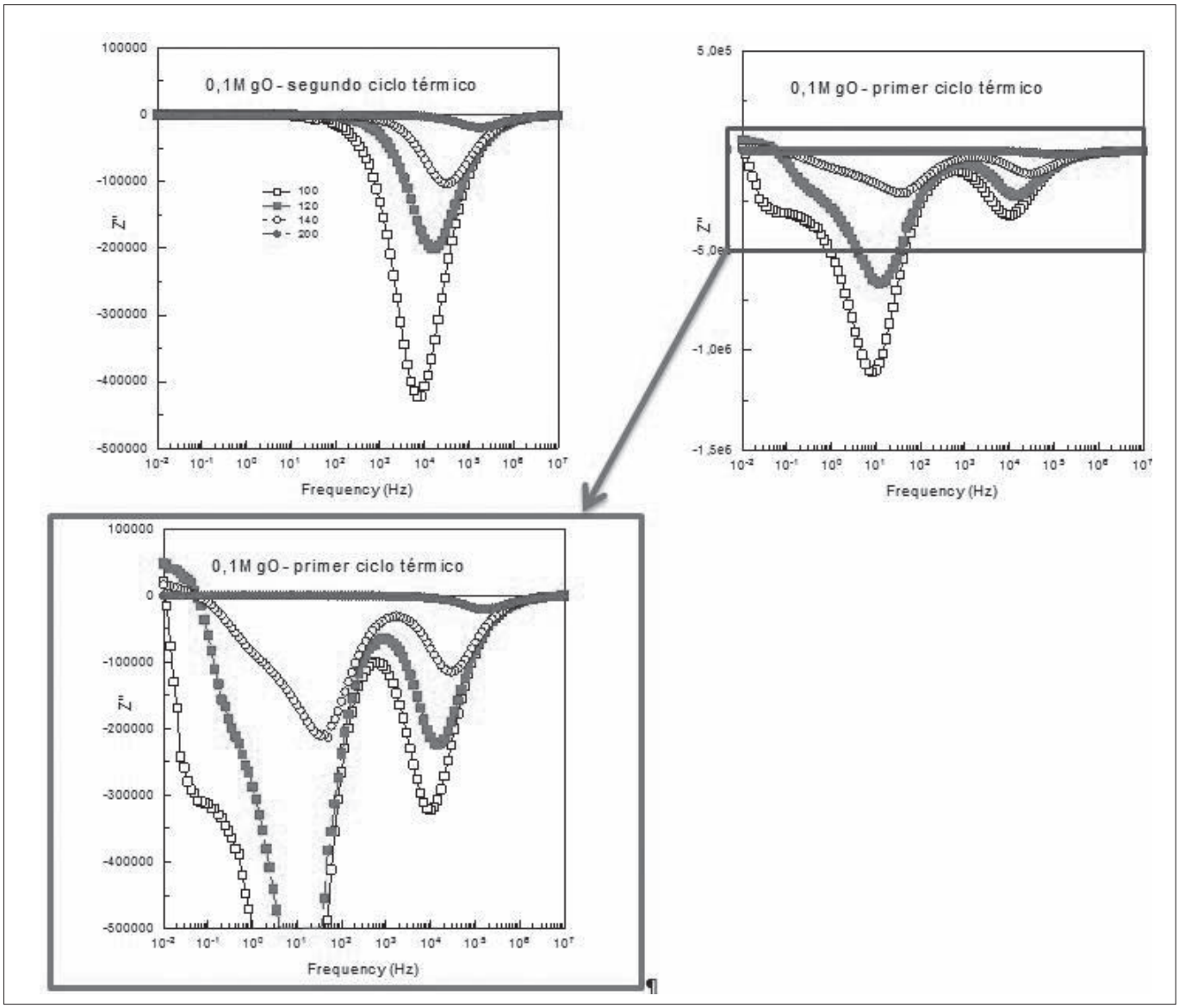

Figura 10. Anomalía presente en la medida de impedancia durante el primer ciclo térmico a baja frecuencia. / Low frequency anomalies present during the first thermal cycle.

4. CONCLUSIONES

El material en todas sus composiciones es mayoritariamente vítreo de acuerdo con los resultados de DRX y DSC. Sin embargo, se observaron nanocristalizaciones dispersas en las imágenes de AFM que permiten explicar la variación anómala de la densidad. No obstante, debido a que estas regiones aparecen en pequeña proporción no son detectadas en las medidas de espectroscopia de impedancia.

Por otro lado, con el aumento de la concentración de MgO los valores de densidad aumentan mientras que disminuyen tanto V_m y el OPD, lo que permite confirmar que la matriz vítrea se hace menos compacta.

La sustitución de V_2O_5 y MoO_3 por MgO aumenta la resistividad de las muestras y se puede ver que la conductividad del sistema satisface un comportamiento tipo Arrhenius con una única pendiente y por ende un único mecanismo dominante en el proceso de conducción. Sin embargo, vale la pena señalar que se pueden diferenciar dos conjuntos en esta respuesta eléctrica: $0.1 \leq x \leq 0.6$ y $0.6 \leq x \leq 0.9$. Que coincide con el comportamiento mostrado en la E_a en función de x.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo está financiado parcialmente por las becas ARCOIRIS (Erasmus Mundus Action 2 EU), proyecto MAT2010-21088-C03-03 (España) y CONICET.

BIBLIOGRAFÍA

1. Vijaya Prakash, G.; Narayana Rao, D.; Bhatnagar, A.K. 2001. Linear optical properties of niobium based tellurite glasses. *Solid State Commun.*, 119, 39–44.
2. Mohamed, N.B.; Yahya, A.K.; Deni, M.S.M.; Mohamed, S.N.; Halimah, M.K.; Sidek, H.A.A. 2010. Effects of concurrent TeO2 reduction and ZnO addition on elastic and structural properties of (90−x)TeO2–10Nb2O5–(x) ZnO glass. *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 1626–1630.
3. Ozdanova, J.; Ticha, H.; Tichy, L. 2009. Optical band gap and Raman spectra in some (Bi2O3)x(WO3)y(TeO2)100−x−y and (PbO)x(WO3) y(TeO2)100−x−y glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 355, 2318–2322
4. H. Hirashima, T. Yoshida. 1987. Effect of basic additive oxides on electrical conductivity of vanadate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 95 and 96, 817-824.
5. T. Sekiya, N. Mochida, A. Ohtsuka. 1994. Raman spectra of MO-TeO2 (M= Mg, Sr, Ba and Zn) glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 168, 106-114.
6. Y. Kowada, K. Morimoto, H. Adachi, M. Tatsumisago, T. Minami. 1996. Electronic states of binary tellurite glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 196, 204-209.
7. B. Roling, M.D. Ingram. 2000. Mixed alkaline-earth effects in ion conducting glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 265, 113-119.
8. G. Senthil Murugan and Y. Ohishi. 2004. Raman spectroscopic studies of TeO2-BaO-SrO-Nb2O5 glasses: Structure- property correlations. *J. Appl. Phys.*, 96, 2437-2442.
9. G. Senthil Murugan and Y. Ohishi . 2005.Structural and physical properties of a novel TeO2-BaO-SrO-Ta2O5 system for photonic device applications. *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 364-371.
10. S. Szu, F. Chang. 2005. Impedance study of V2O5-TeO2-BaO glasses. *Solid State Ionics*, 176, 2695-2699.
11. A. Nishara Begum, V. Rajendran. 2007. Structure investigation of TeO2-BaO glass employing ultrasonic study. *Materials letters*, 61, 2143-2146.
12. A. Chagraoui, Z. Ramzi, A. Tairi, A. Mandil, M. Talibouridah, K. Ajebli, Y. Abboud. 2009. Synthesis and characterization of new amorphous and crystalline phases in Bi2O3-SrO-TeO2 system. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 3111-3116.
13. M. Pant, D.K. Kanchan, N. Gondaliya. Transport properties and relaxation studies in BaO substituted TeO2- V2O5 -Ag2O glass system. 2009. *Materials Chemistry and Physics*, 115, 98-104.
14. T. Hayakawa, M. Hayakawa, M. Nogami, P. Thomas. 2010. Nonlinear optical properties and glass structure for TeO2- Nb2O5 -MO (M=Zn, Mg, Ca, Sr, Ba) glasses. *Optical Materials*, 32, 448-445.
15. T. Komatsu, N. Ito, T. Honma, V. Dimitrov. 2012. Temperature dependence of refractive index and electronic polarizability of TeO2-RO glasses (R=Mg, Ba, Zn). *Solid State Sciences*, 14, 1419-1425.
16. E.C. Cardillo, R.A. Montani, M.A. Frechero. 2010. A weak mixed mobile ion effect in vanadium–tellurite oxide glass modified by silver and lithium cations. *J. Non-Cryst. Solids*, 356, 2760–2763.
17. E.C. Cardillo, S. Terny, M.A. Frechero. 2013. Enthalpy relaxation ofthe glassy matrix in vanadium–molybdenum–tellurite oxide glasses. *Thermochimica Acta*, 566, 10–14.
18. O. Linquist. Acta Chemica Scandinavia. 1968, 22, 977-982.
19. M.A. Frechero, O.V. Quinzani, R.S. Pettigrosso, M. Villar, R.A. Montani. 2007. IR absorption spectra of lithium and silver vanadium–tellurite based glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 353, 919–2925.
20. Angelos G. Kalampounias. Low-frequency Raman scattering in alkali tellurite glasses. 2008. Bull. *Mater. Sci.*, 31, 781–785.
21. R. Lewandowska, K. Krasowski, R. Bacewicz, J.E. Garbarczyk. 1999. Studies of silver-vanadate superionic glasses using Raman spectroscopy. *Solid State Ionics*, 119, 229–234.

Recibido: 30/09/2013
Recibida versión corregida: 16/12/2013
Aceptado: 20/12/2013