

43
zej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

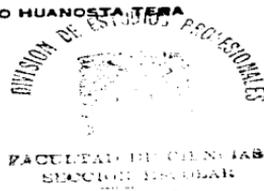
"CARACTERIZACION DE PROPIEDADES
DIELECTRICAS DE VIDRIOS BASADOS EN
SiO₂ USANDO EL METODO DE ESPECTROSCOPIA
DE IMPEDANCIAS."

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
F I S I C O
P R E S E N T A:
GUEVAR / PEREZ FERNANDEZ

DIRECTOR DE TESIS: DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

1997

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

M. en C. Virginia Abrín Batule
Jefe de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo de Tesis:
"Caracterización de propiedades dieléctricas de vidrios basados en SiO₂ usando
el método de espectroscopia de impedancias".

realizado por PEREZ FERNANDEZ GUEVAR

con número de cuenta 8619417-8 , pasante de la carrera de Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis

Propietario

DR. ALFONSO HUANOSTA TERA

Propietario

M. EN C. AUGUSTO CABRERA MANUEL

Propietario

DR. RAMIRO GARCIA GARCIA

Suplente

DR. LUIS FELIPE DEL CASTILLO DAVILA

Suplente

DR. JOSE ALVARO CHAVEZ CARVAYAR

Consejo Departamental de Física

DR. ROBERTO ALEJANDRO RUELAS MAYORGA
Coordinador de Licenciatura.

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD NACIONAL DE MEXICO

Reconocimientos

Agradezco al Dr. Alfonso Huanosta Tera, la disponibilidad brindada en la dirección de este trabajo. Agradezco también a mis sinodales que aceptaron revisar el manuscrito.

Agradezco la participación en este trabajo del M. en C. José Guzmán Mendoza y de la I.Q. Carmen Vázquez Ramos.

Agradezco muy especialmente al Fisico Esteban Amano Toyomoto por su asesoría y apoyo para la realización de este trabajo.

Al IIM de la UNAM por haber proporcionado sus instalaciones y el apoyo económico para la realización de este trabajo.

ÍNDICE.

	Introducción.....	iv
1	El Vidrio.....	1
1.1	El Estado Vítreo.....	1
1.2	Definición de Vidrio.....	2
1.3	Estructura de los Vidrios.....	3
1.4	Criterios Sobre la Formación de Vidrio.....	5
1.4.1	Criterio de la Razón de los Radios de Goldschmidt.....	5
1.4.2	Reglas de Zachariasen.....	6
1.4.3	Hipótesis de Enlace Mezclado de Smekal.....	6
1.4.4	Criterio de Enlace Fuerte de Sun.....	7
1.5	Clases de Vidrios.....	7
1.5.1	Vidrios Naturales.....	7
1.5.2	Vidrios Comerciales.....	8
1.5.3	Vidrios Coloreados.....	9
2	Propiedades Dieléctricas.....	11
2.1	Capacitancia.....	11
2.2	Polarización.....	12
2.3	Constante Dieléctrica.....	14
2.4	Relajación Dieléctrica.....	16
3	Procesos de Conducción.....	18
3.1	Conducción Eléctrica.....	19
3.2	Parámetros de Transporte de Carga.....	22
3.3	Conducción Iónica.....	23
4	Fundamentos de Espectroscopia de Impedancias.....	26
4.1	Circuitos Eléctricos.....	27
4.1.1	Circuito RCL en Serie.....	27
4.1.2	Circuito RCL en Paralelo.....	28
4.2	Curvas de Dispersión.....	29
4.3	Modelo y Construcción del Circuito Equivalente.....	31
4.3.1	Sistemas Policristalinos.....	31
4.3.2	Sistemas Amorfos.....	34
4.4	Extracción de Parámetros.....	35
5	Método Experimental.....	37
5.1	Materiales Estudiados.....	37
5.2	Metodología.....	37
5.3	Análisis Químico.....	38

6	Resultados y Discusión.....	41
6.1	La Información Experimental en el Plano de Impedancias, Z'' vs. Z'	41
6.2	Influencia de la Temperatura en la Conductividad Eléctrica.....	50
6.3	Conductividad Dependiente de la Frecuencia.....	55
6.4	Comportamiento del Tiempo de Relajación Como Función de la Temperatura.....	58
6.5	Constante Dieléctrica.....	61
	Conclusiones.....	62
A	Apéndice.....	64

INTRODUCCIÓN.

El enorme desarrollo que ha experimentado la ciencia de materiales en los últimos años ha renovado el interés por el vidrio; en particular, el estudio de propiedades dieléctricas constituye un campo de investigación de gran actividad. Resulta incuestionable la importancia que ha adquirido el vidrio por las múltiples aplicaciones que ofrece la creciente variedad de productos vítreos, los cuales tienen usos eléctricos, electrónicos, ópticos, mecánicos, térmicos, bioquímicos, etc.

En México existe una gran variedad de vidrios naturales de origen volcánico, principalmente obsidianas, que son uno de los objetos de investigación en este trabajo y sobre los cuales no existen muchos estudios científicos. Otro de los tipos de vidrios estudiados son los vidrios comerciales. El objetivo principal de este trabajo es el proporcionar un punto de comparación entre las propiedades dieléctricas de estas dos clases de materiales vítreos, de origen natural y comercial.

Los tipos de vidrios que serán tratados en este trabajo son seis vidrios comerciales coloreados, cinco obsidianas y un vidrio natural incoloro.

Cuando se habla de conducción eléctrica, en cualquier tipo de materiales, se piensa comúnmente que el tipo de cargas que constituyen la corriente eléctrica son electrones, como es el caso de los materiales metálicos. Generalmente los materiales cerámicos, como el vidrio, no son buenos conductores a temperatura ambiente, sin embargo pueden convertirse en conductores cuando se incrementa su temperatura interna. Más todavía, el tipo de portadores de carga que constituyen la corriente eléctrica en este tipo de materiales frecuentemente son iones.

En el proceso de caracterización dieléctrica de los materiales es importante determinar tanto los mecanismos de conducción que utilizan los materiales como el tipo de portadores que están participando. La caracterización de los materiales involucra la determinación de parámetros tales como: resistividad, conducción, tiempo de relajación, constante dieléctrica, energía de activación para producir la conducción, etc.

Una de las técnicas más ampliamente utilizadas, en los últimos 10 años, para realizar este tipo de investigaciones, es la denominada espectroscopia de impedancias. Esta técnica constituye un método sumamente útil en la determinación de propiedades de conducción.

Una de las ventajas de esta técnica es la posibilidad de establecer una relación directa entre el comportamiento de la respuesta eléctrica y un circuito equivalente formado por elementos discretos *RCL*, conectados diferentes maneras. Dicho circuito equivalente puede representar los diversos procesos involucrados en el fenómeno de conducción.

Este trabajo de tesis esta dividido en seis capitulos. El primer capitulo trata la constitución del vidrio, en el que se exponen las principales hipótesis sobre la estructura del vidrio y los distintos criterios propuestos para explicar la formación del vidrio, así como, una clasificación de ellos según su composición, poniendo un particular énfasis en los vidrios basados en SiO_2 y sus principales "colorantes".

En el segundo capitulo se revisan algunos conceptos de capacitancia, polarización, constante dieléctrica y relajación dieléctrica.

En el tercer capitulo se presentan los principios físicos en que se basan los fenómenos de conducción eléctrica y conducción iónica que pueden presentarse en los materiales, sin mencionar su naturaleza específica.

El cuarto capitulo expone los fundamentos teóricos en que se basa la técnica de espectroscopía de impedancias para el estudio de las propiedades eléctricas y dieléctricas de los materiales, así como, el modelo del circuito equivalente y el criterio para establecer la procedencia de la respuesta eléctrica del sistema en términos de los valores de la capacitancia.

En el quinto capitulo se presentan los procedimientos experimentales para medir la respuesta eléctrica, temperatura de transición vítrea y la composición química de los vidrios estudiados.

En el capítulo sexto se presentan los resultados obtenidos: dependencia de la conductividad eléctrica con la temperatura y la frecuencia, energía de activación para producir la conducción, comportamiento del tiempo de relajación en función de la temperatura y los valores de la constante dieléctrica de cada una de las muestras. También se hace una discusión del comportamiento e interpretación física de cada uno de estos parámetros. Por último se presenta las conclusiones alcanzadas en este trabajo.

CAPÍTULO 1.

EL VIDRIO.

1.1 El Estado Vítreo.

Bajo la amplia denominación genérica de vidrios o de materiales vítreos que da comprendida una gran variedad de sustancias que, aunque a temperatura ambiente tiene la apariencia de cuerpos sólidos que les proporcionan su rigidez mecánica, no pueden considerarse como tales, ya que carecen de la estructura cristalina que caracteriza y define al estado sólido.

Una primera particularidad de los vidrios es la de carecer de un verdadero punto de fusión que sólo presentan los sólidos cristalinos y que es la temperatura a la cual la fase cristalina coexiste en equilibrio con la fase fundida. Los cuerpos vítreos pasan de un modo reversible de su forma fundida en estado líquido al estado rígido o de congelación sin la aparición de ninguna nueva fase en el sistema.

Durante el enfriamiento de una especie fundida (Fig. 1.1) tiene lugar una disminución continua de volumen (A→B). Si el material fundido se halla en equilibrio interno, su volumen es una función de la presión y de la temperatura. Cuando se alcanza la temperatura de fusión T_L , sobreviene su cristalización, que se distingue por una marcada discontinuidad caracterizada por una brusca contracción volumétrica (B→C). A partir de ese momento la fase cristalina se halla en equilibrio estable. Al proseguir su enfriamiento continua contrayéndose (C→D) [1,2].

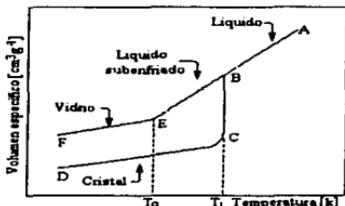


Fig. 1.1.- Variación de una magnitud de primer orden en un vidrio en función de la temperatura.

Si el enfriamiento transcurre con mayor rapidez que la formación de cristales, puede rebasarse la temperatura de fusión sin que se produzca la cristalización, obteniéndose un líquido subenfriado. La transición de líquido fundido a líquido subenfriado transcurre sin que aparezca discontinuidad alguna en la curva de volumen específico vs. temperatura.

Si aumenta el grado de subenfriamiento sin la aparición de cristales, su contracción continúa hasta que al llegar a una temperatura determinada aparece un cambio en la pendiente (suave) E en la curva, que coincide con un notable aumento de la viscosidad. La zona en la cual cambia de pendiente se llama intervalo de transformación. Una vez rebasado este intervalo, el material continúa contrayéndose durante su enfriamiento de una manera constante, y la pendiente resulta prácticamente igual a la del cristal (C→D). A lo largo de la zona (E→F) el cuerpo se encuentra en estado vítreo.

La amplitud del intervalo de transición (también llamado de congelación o de relajación) depende en cada caso de la velocidad con que se lleve a cabo el enfriamiento. Si la discontinuidad entre el estado líquido subenfriado y el estado vítreo se produce bruscamente, podría hablarse de una temperatura de transición vítreo, T_g . Sin embargo, como en general no sucede así, resulta más correcto referirse a un intervalo de transición que a una temperatura determinada. No obstante se acostumbra definir esta temperatura por el punto de intersección de los dos tramos rectilíneos de la curva.

A la temperatura de transición T_g , que representa la frontera entre la forma plástica-viscosa y la forma rígida de un cuerpo vítreo, le corresponde, independientemente de su composición, una viscosidad entre 10^7 y 10^{13} dPas aproximadamente. Para $T > T_g$ se acostumbra hablar de fundido, reservando la denominación de vidrio para $T < T_g$.

1.2 Definición de Vidrio.

El especial comportamiento de los vidrios y las peculiaridades de su estado físico que si bien les proporciona ciertas analogías con los sólidos cristalinos, les asemeja mucho más a los líquidos, así como su diferente naturaleza química no permite enunciar con rigor una definición basada ya sea en conceptos físicos, estructurales o por su composición.

Si únicamente se consideran sus propiedades físicas, el vidrio común se puede definir como un producto inorgánico, constituido predominantemente por sílice, duro, frágil y transparente, de elevada resistencia química y deformable a altas temperaturas.

A continuación se presentan algunas definiciones que se consideran relevantes :

Morey [3] propone la siguiente definición: un vidrio es una sustancia inorgánica en una condición análoga a la de su estado líquido, que como consecuencia de un cambio reversible en viscosidad durante el enfriamiento, ha alcanzado un grado de viscosidad tan elevado como para poder considerarse rígido a efectos prácticos.

La definición adoptada por la A.S.T.M [4], considera que un vidrio es un producto inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización.

La comisión de terminología de la Academia Rusa de Ciencias: vidrio designa a todos los sólidos amorfos obtenidos por enfriamiento de una masa fundida, cualquiera que sea su composición química y la zona de temperatura a la que tiene lugar la solidificación. Debido al aumento de viscosidad durante el enfriamiento, los vidrios adquieren alguna propiedad de los sólidos. La transición del estado líquido al estado vítreo ha de ser reversible.

A. Paul [2]. Los vidrios se conocen como sistemas sólidos cuyos átomos constituyentes se encuentran totalmente desordenados. Se dice que un vidrio es un estado de la materia cuyos parámetros: energía, volumen y arreglo atómico corresponden a los de un líquido, pero cuando se le sujeta a cambios en la energía y en el volumen se parecen a los que ocurren en los sólidos cristalinos.

S. R. Elliott [1]. Un vidrio es un sólido amorfo que muestra una transición vítrea la cual exhibe un cambio más o menos abrupto en sus propiedades termodinámicas derivativas (capacidad calorífica o expansividad térmica) del estado cristalino al estado líquido con cambios en la temperatura.

Dietzel [5] propone el término genérico vitroide que, en un concepto más amplio que el vidrio, comprende a los vidrios convencionales junto a las sustancias orgánicas vítreas y que define así: un vitroide es una sustancia compacta, físicamente uniforme que se encuentra en un estado amorfo (no cristalino y estructuralmente desordenado), que a temperaturas bajas se hace rígida y frágil y a temperaturas elevadas reblandece.

De esta manera el concepto clásico de vidrio queda subordinado al de vitroide: vidrio es un material rígido formado a partir de compuestos inorgánicos que se encuentran fundamentalmente en el estado vítreo. Pueden ser incoloros o coloreados, transparentes u opacos por la presencia de partículas extrañas.

1.3 Estructura de los Vidrios.

Aún cuando existen diferentes modelos de estructuras vítreas, aquí sólo se describen los vidrios basados en los silicatos. El grupo $[\text{SiO}_4]$, representado estereoquímicamente por una coordinación tetraédrica de cuatro O^{2-} alrededor de cada ión Si^{4+} (Fig. 1.2a), es la unidad estructural fundamental de los silicatos cristalinos y de los vidrios silíceos. El radio de este catión (0.37 Å en coordinación tetraédrica) le permite ocupar el hueco de 0.30 Å que dejan entre sí los cuatro iones oxígeno cuando se disponen de manera tangencial entre sí en los cuatro vértices de un tetraédro. El enlace entre los átomos de Si y O es un enlace extremadamente fuerte, que tiene tanto características iónicas como covalentes. En el cuarzo, los tetraedros silíceos se disponen de una manera regular y repetitiva compartiendo iones de oxígeno con los tetraedros adyacentes. En los vidrios los tetraedros no se encuentran dispuestos de manera ordenada.

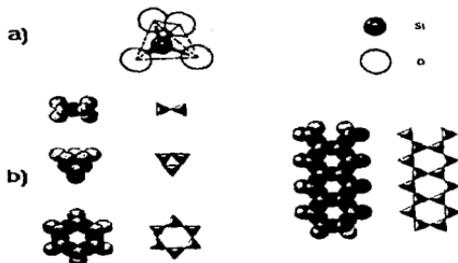


Fig. 1.2.- a) Unidad tetraédrica fundamental b) Distintas formas de los agrupamientos de los tetraedros

Partiendo de estos grupos fundamentales $[\text{SiO}_4]$ como unidades estructurales primarias, unidas entre sí por compartición de uno o más vértices de oxígeno, pero nunca mediante aristas o caras comunes, se forman las redes de los silicatos cristalinos y de los vidrios de silicato (Fig. 1.2b). Estos grupos también pueden unirse mediante diversos cationes de distintas valencias que se rodearán del número de oxígenos no compartidos que determinen su exigencia de coordinación.

La adición de óxidos modificadores a la sílice determina roturas parciales de la red que debilitan su cohesión. El oxígeno aportado por estos óxidos representa un exceso sobre el oxígeno de la red del vidrio. Por ello, por cada molécula de óxido modificador que se añade a la sílice se rompe un enlace Si-O-Si para poder incorporar el oxígeno adicional. De esta manera los dos silices vecinos ya no quedan unidos a un mismo oxígeno, sino a dos diferentes, por ejemplo, si se agrega Na_2O



Así se crean dos oxígenos no que, a su vez, se unen a un solo átomo de silicio, en lugar de a dos como los demás, constituyendo puntos de discontinuidad reticular (Fig. 1.3). Los cationes modificadores tenderán a rodearse, en el interior de los huecos donde se alojan, de tantos oxígenos como determinen sus exigencias de coordinación. Cuanto mayor sea la proporción de óxidos alcalinos incorporados, mayor será el número de puntos de rotura y más se debilitará la red.

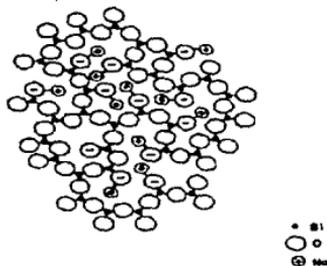


Fig. 1.3.- Reticulo distorsionado de un vidrio de sílice modificado por la incorporación de Na_2O . El cuarto átomo de oxígeno de cada tetraedro $[\text{SiO}_4]$ se halla situado por encima o por debajo del plano de la figura.

De acuerdo a esto, un vidrio de sílice puede incorporar cantidades crecientes de óxidos modificadores hasta una determinada proporción para la cual la cohesión reticular resulte tan pequeña que produzca la desvitrificación [6]

1.4 Criterios Sobre la Formación de Vidrio.

Los modelos estructurales sólo se refieren el grado de ordenación reticular, pero no proporcionan información alguna sobre su estabilidad, ni permiten establecer la aptitud de una determinada sustancia o predecir las condiciones que debe satisfacer para que pueda obtenerse en estado vítreo.

1.4.1 Criterio de la Razón de los Radios de Goldschmidt.

De acuerdo con Goldschmidt [2] para un óxido simple de fórmula general A_mO_n , hay una correlación entre la probabilidad de la formar vidrio y las dimensiones relativas del oxígeno y de los átomos A. Los vidrios formados de óxidos son aquellos para los cuales la razón de radios iónicos R_A / R_O está en el rango 0.2 a 0.4. Para compuestos iónicos el número de coordinación está frecuentemente dictada por la regla de la razón de los radios. Así, según Goldschmidt, una configuración tetraedral de los óxidos es un pre-requisito para la formación de los vidrios. Sin embargo, ha de ser advertido que en los vidrios formados por óxidos el enlace anión-cation está lejos de ser puramente iónico. Excepto, en el caso del TeO_2 PbO el número de coordinación del Te es seis y no cuatro. BeO con $R_{\text{Be}}/R_{\text{O}} = 0.221$ no forma un vidrio.

1.4.2 Reglas de Zachariasen.

Ya que la propiedades mecánicas y la densidad en un vidrio de óxido son similares a las de un cristal, las distancia interatómicas y las fuerzas interatómicas deben ser también similares.

Zachariasen [2]. propuso un conjunto de reglas para que un óxido de la forma general A_mO_n forme un vidrio:

- (1) El átomo de oxígeno no debe estar ligado a más de dos cationes de A.
- (2) El número de átomos de oxígeno circundantes a A debe ser pequeño (3 o 4).
- (3) Los poliedros de oxígeno sólo deben compartir vértices entre sí, pero no aristas ni caras.
- (4) Cada poliedro oxigenado comparte, por lo menos, tres vértices con las demás poliedros.

La hipótesis de Zachariasen ha sido más o menos aceptada universalmente; sin embargo, las siguientes limitaciones son observadas y deben ser advertidas aquí:

(1) Si bien en muchos de los vidrios de óxidos el número de coordinación del oxígeno es dos, Bray [2] ha reportado que en los vidrios binarios $Tl_2O-B_2O_3$ con bajo contenido de Tl_2O , el número de coordinación del oxígeno puede ser tres.

(2) El número de coordinación del silicio, fósforo y boro en el vidrio es 4, 4 y 3 o 4, respectivamente. Sin embargo, el número de coordinación del telurio en el vidrio $PbO-TeO_2$ es 6 con respecto al oxígeno. Los vidrios alcalino-fosfato contienen más del 50% de óxido alcalino que contiene cadenas bidimensionales de varios tamaños, así una red tridimensional no necesita ser un pre-requisito para la formación de un vidrio. Como lo advierte Hagg, una red finita tridimensional puede no ser una condición necesaria para la formación de un vidrio[6].

1.4.3 Hipótesis de Enlace Mezclado de Smekal.

De acuerdo con Smekal enlaces puros covalentes tienen formas bien definidas: enlaces largos y ángulo de enlaces son incompatibles con el argumento aleatorio de los átomos en el vidrio. En otras palabras, los enlaces puramente iónicos o metálicos carecen completamente de alguna característica direccional. Así, la presencia de un enlace químicamente mezclado en un material es necesario para formar el vidrio. Según Smekal, las sustancias que forman el vidrio con un enlace mezclado puede ser divididas en tres clases como sigue:

(a) Compuestos inorgánicos, tales como SiO_2 , B_2O_3 , donde los enlaces A-O son en parte covalentes y en parte iónicos.

(b) Elementos, tales como S y Se, tienen estructuras de cadenas con enlaces covalentes dentro de la cadena y fuerzas Van der Waals entre las cadenas.

(c) Compuestos orgánicos que contienen largas moléculas, con enlaces covalentes entre las moléculas y fuerzas Van der Waals entre ellas.

1.4.4 Criterio de Enlace Fuerte de Sun.

Ya que el proceso de reordenamiento atómico que tiene lugar durante la cristalización de un material puede ocasionar el rompimiento y la formación de un enlace interatómico, puede ser razonable suponer una correlación entre la fuerza de estos enlaces y la habilidad del material para formar el vidrio. El más fuerte de los enlaces tendrá más probabilidad de formar un vidrio. Esta sugerencia fue formulada primero por Sun [2], quien mostró que las fuerzas de enlace en los óxidos formadores de un vidrio son en realidad particularmente grandes. En algunos de los cálculos de Sun se observa que los óxidos formadores del vidrio tiene una fuerza de enlace mayor que 90 kcal mol^{-1} y los modificadores tienen una fuerza menor que 60 kcal mol^{-1} .

Sun señala que, aunque las fuerzas de enlace de V-O, As-O, Sb-O son relativamente grandes, estos óxidos no son buenos formadores del vidrio. En realidad el V_2O_5 no formará un vidrio. Sun sugirió que la formación de un pequeño anillo puede ocurrir al fundir estos metales, lo cual puede conllevar a la cristalización.

Evidentemente la diversidad de criterios existentes respecto a la formación de vidrios sólo pone de manifiesto la falta de una teoría universalmente aceptada del estado vítreo.

1.5 Clases de Vidrios.

1.5.1 Vidrios Naturales.

El vidrio existe en la naturaleza desde que se consolidó la corteza terrestre y de él aprendió a servirse el hombre prehistórico muchos milenios antes de que saliera de las manos del primer artesano.

Las diferentes variedades de vidrio natural, que constituyen otras tantas variedades de rocas eruptivas, se formaron a partir de magmas, los cuales, bajo las condiciones en que se produjo su enfriamiento, no llegaron a cristalizar formando especies minerales definidas.

La roca vítrea más importante y la más empleada por el hombre prehistórico fue la obsidiana. Esta roca se ha encontrado en zonas volcánicas (Isla Lipari, Hungría, Islandia, Azores, Canarias, etc.). En México existe una gran variedad de materiales volcánicos, particularmente obsidianas, que serán objeto de nuestro estudio, las cuales se presentan como una roca compacta, anhidra, de gran dureza, ya que por efecto del brusco enfriamiento que experimentó en su formación, la obsidiana es un verdadero vidrio templado, que suele

presentarse en forma de grandes bloques redondeados, brillantes, traslúcidos o transparentes, de color pardo, gris oscuro, negras, con tonalidades verdosas o rojizas. En algunas ocasiones presentan irisaciones que se deben a la presencia de numerosas microburbujas.

1.5.2 Vidrios Comerciales.

El silice es el constituye principal de la mayoría de los vidrios comerciales, en los que interviene formando aproximadamente las tres cuartas partes de su composición (Tabla 1.1) [7].

a).- **El vidrio más común es el de sodio y cal.** Las principales materias primas para este producto son la arena sílica, las cenizas sódicas y la piedra caliza, en una proporción tal que el producto tiene una composición que se acerca a $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6 \text{ SiO}_2$. La adición de cantidades crecientes de Na_2O a SiO_2 hace disminuir la temperatura de fusión y ablandamiento de este producto. Estas composiciones se llaman vidrio acuoso. El vidrio de sodio y cal se utiliza para producir láminas, lámparas ligeras, placas, recipientes y aparatos diversos.

b).- **El vidrio de plomo alcalino** es similar en su composición al de sodio y cal, excepto que la cal se reemplaza con PbO . Las cantidades de PbO que se utilizan se encuentran entre un 15 y un 60 por ciento. La presencia del plomo hace aumentar el índice de refracción y el poder de dispersión. En los vidrios eléctricos, la gran masa del ión plomo da como resultado una disminución del movimiento iónico, mejorando así las propiedades dieléctricas del vidrio. El vidrio de plomo se utiliza también para absorber rayos X y gamma, debido al elevado coeficiente de absorción del plomo.

c).- **Los vidrios de boro silicato** se fabrican mediante la sustitución de grandes proporciones del alcalino y, con frecuencia de toda la cal, de los vidrios de sodio y cal, por B_2O_3 . La reducción de la cantidad de alcalinos presente hace mejorar la no reactividad química de dicho vidrio. El vidrio Pyrex es una marca comercial común para el vidrio de boro silicato.

d).- **Los vidrios de silicato y óxido de aluminio** contienen cerca del cincuenta y cinco por ciento de SiO_2 , 20 por ciento de Al_2O_3 y cantidades pequeñas de B_2O_3 , MgO y CaO . Los contenidos elevados de aluminio y dióxido de silicio producen un vidrio de punto elevado de fusión, que tiene mayor resistencia a las temperaturas elevadas que el de sodio y cal. El coeficiente de expansión del primero es casi la mitad de este último. El vidrio de silicato y óxido de aluminio se utiliza para tubos de combustión, utensilios de cocina y aplicaciones similares.

e).- **Vidrios de noventa y seis por ciento de dióxido de silicio.** Se hace a partir de vidrio de sodio y silicato de óxido de boro. Esta composición se funde fácilmente y se conforma para producir objetos de gran tamaño. La composición del vidrio es de cerca del

96 por ciento de dióxido de silicio, un tres por ciento de B_2O_3 y cantidades menores de otras sustancias. El elevado contenido de dióxido de silicio produce un vidrio que tiene una excelente resistencia a las temperaturas elevadas y a la corrosión, y una baja absorción de la luz visible ultravioleta.

Tabla 1.1.- Composición de vidrios comerciales.

Componentes	Composición (%)				
	Sódico-Cálcico	Plomo	Borosilicato 96%	SiO ₂	SiO ₂
SiO ₂	70 - 75	53 - 68	73 - 82	96	98.8
Na ₂ O	12 - 18	5 - 10	3 - 10	-	-
K ₂ O	0 - 1	1 - 10	4 - 10	-	-
CaO	5 - 14	0 - 6	0 - 1	-	-
PbO	-	15 - 40	0 - 10	-	-
B ₂ O ₃	-	-	5 - 20	3	-
Al ₂ O ₃	1 - 3	0 - 2	2 - 3	-	-
MgO	0 - 4	-	-	-	-

1.5.3 Vidrios Coloreados.

Puesto que en la mayoría de los vidrios sus componentes principales son incoloros, es preciso incorporar determinados agentes colorantes para producir la coloración deseada.

Dentro de la gran variedad de vidrios coloreados cabe establecer una clasificación basada en el grado de dispersión de los grupos cromóforos responsables de la selectiva absorción luminosa que determina su coloración. Los grupos cromóforos pueden situarse dentro de una serie que abarca desde los que se hallan en un estado íntimo de disolución, con un grado de dispersión iónica o molecular, hasta los que constituyen verdaderos agregados cristalinos apreciables a simple vista, pasando por dispersiones de tamaño coloidal (Tabla 1.2) [6].

Tabla 1.2.- Clasificación de cromóforos de acuerdo con su tamaño en vidrios coloreados.

Grado de división	Estado	Orden de magnitud del grupo cromóforo	Ejemplos
Iónica o molecular	Disolución	1 nm	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cr ³⁺ , Cu ²⁺ , V ³⁺ , VO ²⁺ , Ce ⁴⁺ , etc.
Coloidal o microcristalina	Dispersión coloidal o microcristalina	1 nm - 100 nm	Cu ₂ O, Ag ⁰ , Au ⁰ , Cd _{x-γ} S _γ Se _γ
Grosca	Dispersión cristalina	> 100 nm	Vidrios aventurina y hematina (Cu ⁰ , Cr ₂ O ₃)

En las Tablas 1.3 y 1.4 [6], se muestran los principales iones colorantes en vidrios de silicato y los colorantes en estado coloidal o microcristalino, respectivamente.

Tabla 1.3.- Principales colorantes en vidrios de Silicato.

Ión	Coordinación	Posición de las bandas de adsorción [nm]	Color
Ti ³⁺	[Ti ^{III} O ₆]	570	marrón
V ³⁺	[V ^{III} O ₄]	430	verde
V ⁴⁺	[V ^{IV} O ₄]	1050	azul
	[V ^{IV} O ₆]	1050	
V ⁵⁺	[V ^V O ₄]	350	
Cr ³⁺	[Cr ^{III} O ₆]	435	verde
Cr ⁶⁺	[Cr ^{VI} O ₄]	365	amarillo
Mn ²⁺	[Mn ^{II} O ₄]	356	amarillo tenue
Mn ³⁺	[Mn ^{III} O ₆]	499	púrpura
Fe ³⁺	[Fe ^{III} O ₄]	440	azul
	[Fe ^{III} O ₆]	1100	
Fe ³⁺	[Fe ^{III} O ₄]	380	amarillo
Co ²⁺	[Co ^{II} O ₄]	540	azul
	[Co ^{II} O ₆]	510	rosa púrpura
Co ³⁺	[Co ^{III} O ₄]	1180	verde
Ni ²⁺	[Ni ^{II} O ₄]	560	púrpura
	[Ni ^{II} O ₆]	450	amarillo
Cu ²⁺	[Cu ^{II} O ₄]	790	

Tabla 1.4.- Colorantes en estado Coloidal.

Naturaleza	Grupo gramófono	Coloración	Componentes
Óxido	Cu ₂ O + Cu	roja	CuO + SnO ₂ + red.
Elemental	Ag	amarilla	AgNO ₃ ; AgCl
	Au	roja	HAuCl ₄ + SnO ₂ + red.
	Pt	rosa	H ₂ PtCl ₆
	Si	roja	SiO ₂ + red.
	P	roja	H(NiL ₂) ₂ PO ₄ ; P ₂ O ₅ + red
	Sb	pardo-rojiza	Sb ₂ O ₃ + red
	Bi	pardo-rojiza	Bi ₂ O ₃ + red
	S	azul	S; Na ₂ S
	Se	rosa	Se; Na ₂ SeO ₃ + red.
	Te	roja	Te; Na ₂ TeO ₃
Sulfuros y seleniuros	CdS	amarilla	CdS + red.
	CdSe	roja	CdSe + red.
	Cd _(1-x) Se _x	roja	Cd(x)Na ₂ S+Se+ZnO+ red.

CAPÍTULO 2.

PROPIEDADES DIELECTRICAS.

El comportamiento de los vidrios, cuando se les somete a un campo eléctrico, puede ser muy variable dependiendo de su naturaleza, de su composición y de las condiciones bajo las cuales se han expuesto a las acciones de éste. Por ello, la amplia gama de materiales vitreos abarca desde la más elevada rigidez dieléctrica, empleados como aislantes en líneas de alta tensión hasta los que presentan propiedades semiconductoras, de creciente interés en el campo de la electrónica. A las múltiples aplicaciones del vidrio basadas en sus propiedades eléctricas y dieléctricas, como por ejemplo, para soporte de filamentos, válvulas electrónicas, aisladores, componentes electrónicos, etc., hay que sumarle las posibilidades que ofrece su buena conductividad iónica o electrolítica en estado fundido, de la que en los últimos años se está sacando vez más provecho. De la gran diversidad de propiedades físicas de los vidrios, en este trabajo nos interesa estudiar, las propiedades dieléctricas. Para lo cual, se comenzará por algunos conceptos básicos.

2.1 Capacitancia.

Consideremos dos placas metálicas paralelas y separadas por una pequeña distancia en comparación con su ancho. Supongamos que en las placas se han puesto cargas iguales y opuestas. Las placas tendrán densidades superficiales de carga $+\sigma_a$ y $-\sigma_a$, respectivamente. El campo eléctrico entre las placas es σ_a/ϵ_0 y el campo fuera de las placas es cero. Las placas tendrán potenciales diferentes ϕ_1 y ϕ_2 . Por conveniencia llamaremos V a la diferencia:

$$\phi_1 - \phi_2 = V. \quad (2.1)$$

La diferencia de potencial V es el trabajo por unidad de carga que se necesita para llevar una pequeña carga desde una placa a la otra, por lo que:

$$V = El = \frac{\sigma_a l}{\epsilon_0} = \frac{Ql}{\epsilon_0 A}, \quad (2.2)$$

donde Q es la carga total de cada placa, A es el área de las placas, l es la separación de las placas y ϵ_0 es la permitividad en el vacío.

El voltaje es proporcional a la carga y esta proporcionalidad se encuentra para dos conductores cualesquiera en el espacio si hay una carga positiva en uno y una carga negativa igual en el otro. Podemos escribir la proporcionalidad de otra manera:

$$Q = CV, \quad (2.3)$$

donde C es una constante. Este coeficiente de proporcionalidad se llama capacidad o capacitancia: [8]

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{l}. \quad (2.4)$$

2.2 Polarización.

Cuando se somete un sistema a la acción de un campo eléctrico, E , existe la tendencia para las cargas positivas y negativas del interior del material (es decir, los núcleos, los electrones, o los iones) a desplazarse relativamente entre sí de forma que el sistema adquiere un momento dipolar eléctrico.

El momento dipolar por unidad de volumen, P , es casi proporcional al campo eléctrico. Si despreciamos la no linealidad podemos definir una susceptividad eléctrica χ_e mediante la relación:

$$P = \epsilon_0 \chi_e E \quad (2.5)$$

Mecanismos de polarización.

Describimos ahora brevemente tres mecanismos distintos que pueden ocasionar polarización en un medio [9].

(1) **Polarización electrónica.** El efecto más sencillo tiene lugar cuando actúa un campo eléctrico sobre un átomo individual. En ausencia del campo, el núcleo positivamente cargado y la nube negativa de electrones están dispuestos de manera simétrica entre sí y el átomo no tiene momento dipolar. Cuando se aplica un campo E el núcleo y los electrones se desplazan entre sí (Fig. 2.1) y el átomo adquiere un momento dipolar P , que supondremos proporcional a E , de manera que podemos escribir:

$$P = \alpha E,$$

donde α es la polarizabilidad del átomo.

A esto se le llama polarización eléctrica o inducida y es operativa en todos los materiales dieléctricos.

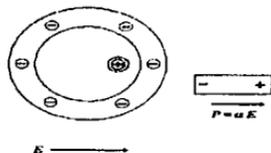


Fig. 2.1 - Polarización de un átomo en un campo eléctrico: La nube de electrones y el núcleo se mueven entre sí de forma que el átomo tiene un momento dipolar

(2) **Polarización de orientación.** Si el sistema está compuesto de moléculas heteronucleares entonces la disposición de átomos individuales dentro de una molécula puede ser tal que la propia molécula tenga un momento dipolar permanente. A estas moléculas se las denomina polares. Una molécula compuesta de átomos diferentes no es necesariamente polar, por ejemplo, el CO_2 no es polar porque los átomos de carbono y oxígeno se colocan alineados con el carbono en medio (Fig. 2.2(a)) El H_2O es polar porque los iones se colocan formando un triángulo (Fig. 2.2(b)).

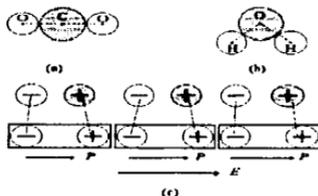


Fig. 2.2 - a) El CO_2 no tiene un momento dipolar permanente porque sus átomos están alineados. b) mientras que el agua tiene un momento permanente. c) La polarización iónica puede tener lugar en un sólido cuando el campo desplaza los iones negativos y positivos entre sí. También produce una carga de polarización en la superficie.

En ausencia de campos los dipolos permanentes estarán orientados al azar y el sistema no tendrá polarización neta, pero un campo eléctrico tenderá a alinear los dipolos y el material adquirirá un momento neto. A esto se le denomina polarización de orientación. Debido al efecto aleatorio de las vibraciones térmicas este tipo de polarización es más efectivo cuando la temperatura disminuye, y da lugar a una constante dieléctrica que

depende de la temperatura. Sin embargo, normalmente en los sólidos las moléculas están tan fuertemente ligadas que la polarización de orientación no parece tener lugar a temperatura ambiente. Es mucho más importante en líquidos y gases.

(3) **Polarización iónica.** Con los dipolos permanentes puede surgir un segundo fenómeno. En materiales dieléctricos con enlace químico de tipo iónico, los iones tienden a separarse bajo la acción de un campo eléctrico, estableciéndose la polarización iónica. El campo tenderá a alargar los enlaces entre los iones lo que hará cambiar el momento de la molécula. A esto se le denomina polarización molecular o iónica.

Todos estos mecanismos dan lugar a una polarización proporcional al campo que actúa sobre los iones. Los principales problemas en la teoría de dieléctricos son (a) obtener la relación entre la constante dieléctrica (que es una cantidad macroscópica) y el momento dipolar microscópico de un ión o una molécula, y (b) tener la capacidad de realizar un cálculo teórico de la polarización α para determinados átomos.

2.3 Constante dieléctrica.

Cuando un dieléctrico se coloca en un campo eléctrico homogéneo E_{ext} producido, por ejemplo, por cargas situadas a una gran distancia del dieléctrico, dos efectos se presentan, cada uno de los cuales tenderá a modificar el campo dentro del dieléctrico.

(1) La polarización resultará en la dirección de la carga efectiva neta sobre la superficie del dieléctrico (Fig. 2.3); estas cargas producen un campo E_{dp} dentro del dieléctrico, que se opone al campo externo. El valor de este campo depende de la geometría del sistema. Escribimos $E_{dp} = -NP$, donde N es un factor despolarizador. Para una lámina delgada de caras paralelas, el factor despolarizador es $N \rightarrow 1/\epsilon_0$.

(2) Si el campo es anisotrópico o si el campo varía dentro de la muestra, los desplazamientos relativos de las cargas positivas y negativas cambiarán de una región a otra del material. Esto ocasionará una carga neta inducida efectiva por unidad de volumen y puede demostrarse que tiene un valor igual a $-\text{div}P$.

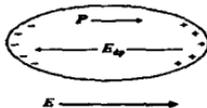


Fig. 2.3.- Un dieléctrico en un campo externo tiene un campo de despolarización E_{dp} en el interior, producido por las cargas de las superficies del dieléctrico.

El vector de desplazamiento dieléctrico está definido por:

$$D = \epsilon_0 E + P. \quad (2.6)$$

La constante dieléctrica ϵ puede definirse de (2.6) y (2.5) haciendo:

$$(D/\epsilon_0 E) = 1 + P/(\epsilon_0 E), \quad (2.7)$$

$$= 1 + \chi_e = \epsilon, \quad (2.8)$$

y de aquí

$$D = \epsilon \epsilon_0 E. \quad (2.9)$$

Si el dieléctrico se encuentra en un condensador de placas paralelas y la carga en cada placa es $\pm q$ cuando se aplica un potencial entre ellas, entonces si dibujamos una superficie que pasa a través del dieléctrico y encierra una de las placas (Fig. 2.4) podemos aplicar la ley de Gauss en la forma integral:

$$\int D \cdot dS = q. \quad (2.10)$$



Fig. 2.4.- El condensador de placas paralelas.

Con esta sencilla geometría resulta claro que D es constante en la superficie de la placa y normal a ésta, utilizando (2.9) podemos escribir:

$$AD = A \epsilon \epsilon_0 E = q, \quad (2.11)$$

donde A es la superficie de la placa. El campo entre placas es:

$$E = \frac{q}{A \epsilon \epsilon_0}, \quad (2.12)$$

pero la definición de capacidad es $q/V = q/(El)$, donde l es la distancia entre placas, y por lo tanto, se tiene la expresión:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (2.13)$$

La presencia del dieléctrico ha incrementado la capacidad en un factor ϵ . La comparación del valor de la capacitancia con y sin dieléctrico entre las placas es el método experimental más directo de determinar ϵ . [9]

2.4 Relajación Dieléctrica.

Desde el punto de vista práctico el interés principal de la teoría de dieléctricos se debe al hecho de que (1) el valor de la constante dieléctrica varía con la frecuencia del campo aplicado y (2) que a ciertas frecuencias se puede disipar energía en el dieléctrico.

Uno de los efectos que puede dar lugar a una constante dieléctrica dependiente de la frecuencia, ocurre sólo en moléculas polares, si se orienta un dipolo permanente en un campo eléctrico y luego se desplaza, vibrará alrededor de la dirección del campo y finalmente, mediante interacciones con su entorno, se relajará a su posición original. El ritmo de transferencia de energía a su entorno, se puede suponer que es de la forma $\exp(t/\tau)$ donde τ es un tiempo característico, el tiempo de relajación, que es una medida de la magnitud de la interacción entre el dipolo y el sistema al que está transfiriendo energía. Debe tenerse en cuenta que el tiempo de relajación no tiene relación directa con el periodo natural de oscilación del sistema [9].

Al considerar la diferencia de fase, δ , entre D y E , en un campo alterno, (por lo tanto, entre P y E) y usando notación compleja, D y E pueden escribirse como:

$$\begin{aligned} E^* &= E_0 \exp(i\omega t), \\ D^* &= D_0 \exp(i(\omega t - \delta)), \end{aligned}$$

donde ω es la frecuencia angular del campo aplicado.

En esta notación la ecuación (2.9) puede visualizarse como:

$$D^* = \epsilon^* E^*, \quad (2.14)$$

de aquí

$$\begin{aligned} \epsilon^* &= (D_0/E_0) \exp(-i\delta) \\ &= \epsilon_s \exp(-i\delta) = \epsilon_s (\cos(\delta) - i \operatorname{sen}(\delta)). \end{aligned} \quad (2.15)$$

La constante dieléctrica compleja es de la forma

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.16)$$

De las ecuaciones (2.15) y (2.16) se tiene:

$$\epsilon' = \epsilon_0 \cos(\delta) \quad (2.17)$$

$$\epsilon'' = \epsilon_0 \sin(\delta) \quad (2.18)$$

donde $\epsilon_0 = \epsilon \epsilon_0$. Combinando las ecuaciones (2.17) y (2.18) se obtiene:

$$\tan(\delta) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.19)$$

ϵ' es llamado la constante dieléctrica, que es un factor de almacenamiento de energía y ϵ'' es generalmente llamado el factor de pérdida, que es un factor disipativo de energía dieléctrica. La cantidad $\tan(\delta)$ es también llamado factor de pérdida o factor de disipación y $\sin(\delta)$ es conocido como el factor de potencia [2].

CAPÍTULO 3.

PROCESOS DE CONDUCCIÓN.

En este capítulo se describirán brevemente los principios físicos en que se basan los fenómenos de conducción eléctrica. Aunque, se presenta un esquema general sin mencionar la naturaleza específica de los materiales, es conveniente recordar que el estado de agregación atómica en los materiales conduce a clasificarlos como cristalinos y amorfos. La investigación de cualquier propiedad física de los materiales deberá tomar en cuenta su estructura atómica.

Las propiedades de conducción eléctrica en materiales cristalinos pueden describirse en base a modelos matemáticos que han probado ser consistentes con los resultados experimentales. En el caso de los materiales amorfos no se puede decir que existe un modelo completo universalmente aceptado en la descripción de procesos de conducción; en materiales no cristalinos se tiene que recurrir a conceptos o mecanismos aceptados en el caso de cristales. Por esta razón en este capítulo se hablará primero de conducción eléctrica en sistemas cristalinos.

Existen tres mecanismos por los que se pueda conducir electricidad en un sólido que son: el movimiento de los iones, el movimiento de electrones y el movimiento de huecos. A la ausencia de electrón se la llama hueco, que desde un punto de vista práctico puede considerarse como una carga positiva aunque, en realidad, representa la carencia de una carga negativa. Se puede producir un hueco en la estructura del cristal de una sustancia de enlace covalente, cuando un electrón se desprende del enlace (cuando se aplica una fuerza externa, por ejemplo un campo eléctrico) se produce un estado vacante en la estructura cristalina. Los huecos se producen también en sustancias de enlaces iónicos cuando uno de estos enlaces se rompe y se produce un electrón libre y un hueco.

Los conductores iónicos permiten el movimiento de iones principalmente, aunque a veces se producen también movimientos de electrones o huecos. La conductividad iónica tiende a presentarse más fácilmente a temperaturas elevadas.

Muchas propiedades importantes de los sólidos, por ejemplo, su resistencia eléctrica y resistencia mecánica, se ven gobernadas por la presencia de ciertos tipos de defectos en la red, los cuales se pueden deber a impurezas sustitucionales o intersticiales.

El defecto más sencillo es la configuración que surge cuando en una red falta un átomo de su lugar. Este espacio vacío se denomina vacancia, en ocasiones también se le hace referencia como un defecto Schottky. La presencia de vacancias proporciona un medio para que los átomos se difundan (movimiento de los átomos de un sitio o otro) con bastante facilidad de una parte a otra del cristal, puesto que un átomo puede moverse a una vacancia dejando su propio sitio vacío, es decir, que para este proceso se requiere muy poca energía.

De este modo, la difusión puede considerarse como una migración de vacancias en la dirección opuesta a los átomos.

Si se introduce en la red un átomo adicional para el que no existe una posición adecuada disponible entonces, como en el caso de la vacante, existirá una distorsión de la red y a este defecto se le denomina intersticial. Si el intersticial provenía originalmente de una posición de red, donde ha dejado una vacante, el par intersticial-vacante se le denomina defecto Frenkel.

3.1 Conducción Eléctrica.

Los estados de los electrones en los sólidos presentan una analogía importante con los estados de los electrones en los átomos libres, ya que las interacciones entre los electrones de átomos contiguos no pueden distinguir completamente la estructura básica de los electrones de los átomos individuales. Por lo tanto, las interacciones entre los átomos son tan fuertes que provocan serias perturbaciones en los niveles de los electrones libres y así aparecen nuevos fenómenos en el cristal. El más importante es el desdoblamiento de los niveles de energía de valencia de los electrones libres en bandas de energía casi continuas.

Cuando los átomos se aproximan gradualmente entre sí hasta formar un sólido, la interacción entre los átomos provoca una influencia perturbadora sobre los niveles atómicos iniciales. En efecto, los átomos llegan a estar tan juntos que la mayor parte de la simetría de los estados electrónicos en átomos aislados se destruye y de aquí el desdoblamiento de los niveles. Lo que era un nivel único para el sólido con un espaciado reticular grande se ensancha dando lugar a un gran número de niveles muy próximos para el sólido con espaciado reticular más pequeño.

En una red cristalina hay muchas bandas de energía, cada una corresponde a uno de los niveles de energía de los átomos que forman la red. La figura 3.1 muestra las bandas de energía que corresponden a varios niveles de energía para una distancia interatómica a . En las curvas de energía situada a la derecha, podemos ver que a mayor niveles de energía atómica, mayor es la distancia interatómica a la cual las bandas comienzan a formarse, y que a medida que la distancia interatómica disminuye las bandas comienzan a superponerse [10

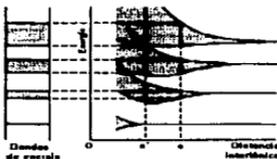


Fig. 3.1.- Banda de energías.

El principio de exclusión de Pauli establece que las mismas funciones de onda, para diferentes átomos, no pueden ocupar exactamente el mismo espacio, ya que entonces pertenecerían al mismo estado. Cuando los átomos se aproximan tanto de manera que comprimen las funciones de onda a regiones cada vez más pequeñas, de tal forma que dan lugar a una superposición, al no cumplirse el principio de exclusión, la energía se eleva por el principio de incertidumbre. Según disminuye el volumen de la función de onda, disminuye Δx , entonces Δp y, por lo tanto p , debe aumentar, aumentando en consecuencia la energía cinética. Es decir, la energía total se eleva cuando los átomos son forzados a acercarse demasiado entre sí. Esto equivale a una fuerza repulsiva [11]

Si la banda más externa no está completamente llena, se denomina banda de conducción pero si está llena se llama banda de valencia y la banda vacía que queda justamente encima de ésta última, se llama banda de conducción. En general cada banda de energía está separada por una zona prohibida, aunque hay casos en los cuales las bandas se traslapan.

El problema para determinar las propiedades eléctricas de un sólido consiste en determinar la distribución de los electrones en los estados de energía disponibles que componen las bandas. Si una banda de energía se encuentra parcialmente llena, la población de electrones es capaz de moverse a los estados de mayor energía disponible en la banda, por lo tanto en presencia de un campo eléctrico los electrones son capaces de adquirir energía cinética adicional, y producir un flujo de corriente. Por otra parte, si la banda está llena, los electrones no pueden normalmente adquirir energía del campo eléctrico y producir un flujo de corriente. Sin embargo, si la zona prohibida no es tan grande (alrededor de 1 eV.) los electrones pueden ser excitados térmicamente para cruzar la zona prohibida a una banda vacía, banda de conducción, donde ellos pueden conducir.

La densidad de electrones, n , en la banda de conducción puede escribirse como:

$$n = \int z(E)F(E)dE, \quad (3.1)$$

en donde $z(E)dE$ representa el número de estado en el rango de energías dE alrededor de E , por unidad de volumen y $F(E)$ la forma de la función de Fermi-Dirac, representa la función de estados ocupados por un electrón [12]. $F(E)$ tiene la forma:

$$F(E) = \left\{ \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1 \right\}^{-1}, \quad (3.2)$$

donde E_F es la energía de Fermi, que es una energía característica del sistema, k la constante de Boltzmann y T la temperatura.

La evaluación de n es fácil de resolver bajo ciertas suposiciones, la primera es que $(E - E_F) \gg kT$. Si esta condición se cumple el término $+ 1$ puede ser omitido de la ecuación

(3.2); si esta condición no se cumple se dice que la distribución de electrones se encuentra "degenerada" y la función completa debe ser usada. La segunda suposición es que los electrones excitados y los huecos ocupen estados del "fondo" de la banda de conducción y los estados más altos en la banda de valencia, respectivamente; bajo esta suposición los electrones y huecos se comportan como partículas libres, por lo cual la función de distribución de estados es conocida. La tercera suposición, es que el límite de la integral se toma como infinito dado que la probabilidad de que un estado sea ocupado por un electrón se aproxima rápidamente a cero, con la energía a lo largo de la banda. Bajo estas suposiciones tenemos:

$$n = N_c \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right), \quad (3.3)$$

$$p = N_v \exp\left(-\frac{E_F - E_v}{kT}\right). \quad (3.4)$$

Donde E_c y E_v son: la energía de los electrones en la banda de conducción y la energía de los huecos en la banda de valencia respectivamente. Resulta que la densidad de estados efectivos para los electrones en la banda de conducción, N_c , y la densidad de estados de huecos en la banda de valencia, N_v , son $N_c \cong N_v \cong 10^{23} \text{ m}^{-3}$ [13]. si hacemos $n = p$ y, la conductividad puede escribirse como:

$$\sigma = n\mu_e + p\mu_h, \quad (3.5)$$

donde μ_e y μ_h son las movilidades de los electrones y los huecos respectivamente y q es la carga del electrón, por lo tanto se obtiene la expresión:

$$\sigma = nq(\mu_e + \mu_h) = qN_c(\mu_e + \mu_h) \exp\left(-\frac{E_c - E_F}{kT}\right); \quad (3.6)$$

esta conductividad puede escribirse como:

$$\sigma = B \exp\left(-\frac{E_g}{kT}\right), \quad (3.7)$$

donde E_g , la energía de la banda prohibida o energía de activación, es la energía necesaria para que los electrones pasen de la banda de valencia a la banda de conducción. Este mismo modelo puede aplicarse a un sólido iónico.

3.2 Parámetros de Transporte de Carga

Si un material con una densidad n , de cargas móviles q , se encuentra en un campo eléctrico E , las cargas experimentan una fuerza que las acelera, y debido a la interacción con la red ellas alcanzan una velocidad térmica, v . La densidad de corriente J para un volumen de sección transversal A y longitud l , está dada por:

$$J = nqv. \quad (3.8)$$

Si la velocidad de las cargas es proporcional a la fuerza que actúa sobre ellas tenemos que:

$$v = \mu E, \quad (3.9)$$

donde μ es la movilidad, la cual está definida como la velocidad de la corriente por unidad de campo eléctrico. De las ecuaciones (3.8) y (3.9) se obtiene la expresión:

$$J = nq\mu E, \quad (3.10)$$

donde $nq\mu$ es una constante a una temperatura determinada, ésta es una manifestación de la ley de Ohm:

$$J = \sigma E, \quad (3.11)$$

donde $\sigma = nq\mu$ se denomina la conductividad del material.

La resistividad ρ , es una propiedad del material y está relacionada con la conductividad como:

$$\rho = \frac{1}{\sigma}. \quad (3.12)$$

Otra unidad relacionada con la conductividad y la resistividad es la resistencia, R , definida como la oposición que ofrece el material al paso de corriente eléctrica:

$$R = G^{-1} = \rho \frac{l}{A}, \quad (3.13)$$

donde G es la conductancia.

Las ecuaciones desarrolladas hasta aquí no hacen referencia al tipo de transporte de carga, sin embargo, el comportamiento eléctrico de los sólidos depende muchas veces de si el transporte de carga son electrones, iones o una combinación de ambas.

A temperatura ambiente, el movimiento de portadores de carga en los materiales vítreos es prácticamente nula debido a que los vidrios pertenecen a los materiales dieléctricos que prácticamente no presentan portadores libres a dicha temperatura. Esto se debe a que el salto de electrones de la banda de valencia a las bandas de conducción tienen una probabilidad de ocurrencia muy baja ya que el ancho de la banda prohibida es mayor de 2 ó 3 eV. Sin embargo, a temperaturas elevadas el transporte de carga se presenta y puede estudiarse siguiendo los modelos establecidos para sólidos ordenados.

En los sólidos amorfos existen regiones permitidas y prohibidas del espectro de energías (bandas permitidas y prohibidas), aunque en los materiales amorfos existen también estados permitidos en las bandas prohibidas debido a la presencia de impurezas o defectos. Así, a pesar de que los materiales amorfos no exhiben la periodicidad estructural de los materiales cristalinos, si se conserva el concepto de la teoría de bandas en un sentido no estricto, pues no se puede manejar los conceptos de superficie de Fermi y zonas de Brillouin en los materiales amorfos.

3.3 Conducción Iónica.

La conducción iónica es bien conocida en sólidos cristalinos (Salamon 1979 y Chandra 1981) en ella tanto los cationes como los aniones pueden transportar corriente en ciertas circunstancias, el transporte iónico puede producirse térmicamente por defectos del tipo Schottky (vacancias de iones) o del tipo Frenkel (intersticiales y vacancias) y la conducción es, por lo tanto, resultante de una activación térmica. En los vidrios a temperaturas elevadas se puede producir un proceso de conducción iónica.

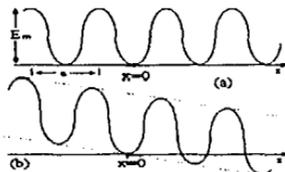


Fig. 3.2 - Energía de una vacante en función de la posición en la red. (a) Sin campo eléctrico externo. (b) Con campo eléctrico externo de magnitud E_{campo} .

Quando se coloca un campo eléctrico externo de magnitud E_{campo} a través del cristal, las vacantes de iones positivos se difunden hacia el electrodo positivo, mientras que las vacantes de los iones negativos se difunden hacia el electrodo negativo. La discusión cuantitativa de la difusión iónica está basada en la figura 3.2. Bajo la influencia de un campo eléctrico una vacante, con carga q , en $x = 0$ tiene una energía de activación menor en su

movimiento hacia la derecha que en su movimiento hacia la izquierda. La probabilidad de que el ión salte hacia la derecha, asumiendo una distribución de Boltzmann [11], está dada por:

$$f_r = v \exp\left(-\frac{\Delta H - qE_{\text{campo}}a/2}{kT}\right). \quad (3.15)$$

la probabilidad de salto hacia la izquierda es:

$$f_l = v \exp\left(-\frac{\Delta H + qE_{\text{campo}}a/2}{kT}\right). \quad (3.16)$$

donde v es la frecuencia de vibración de una vacante o frecuencia de salto y ΔH es la energía de activación, a es la distancia entre sitios (distancia de salto).

La velocidad neta de salto de una vacante en el sentido de gradiente del campo externo, v , es la diferencia entre los saltos hacia la derecha y los saltos hacia la izquierda:

$$v = f_r - f_l = 2v \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \sinh\left(\frac{qE_{\text{campo}}a}{2kT}\right). \quad (3.17)$$

Un valor positivo de v significa una frecuencia neta de salto hacia la derecha, y un valor negativo hacia la izquierda. Como la variación del potencial, en el campo externo, de una posición reticular a otra es pequeña en comparación con las fluctuaciones térmicas, puede substituirse $\sinh(qE_{\text{campo}}a/2kT)$ por $(qE_{\text{campo}}a/2kT)$ obteniéndose la expresión:

$$v = f_r - f_l = \frac{vqE_{\text{campo}}a}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right). \quad (3.18)$$

La movilidad μ de una vacante en difusión puede escribirse en función de la velocidad media:

$$v_{\text{med}} = af = \frac{nqE_{\text{campo}}a^2v}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta H}{kT}\right) \quad (3.19a)$$

$$v_{\text{med}} = \frac{nqE_{\text{campo}}a^2v}{kT} D_v. \quad (3.19b)$$

donde D_v , el coeficiente de difusión de vacante, es igual al factor comprendido en el paréntesis.

Por otra parte:

$$\mu = \frac{v_{med}}{E_{campo}} = \left| \frac{f\alpha}{E_{campo}} \right| = v\alpha^2 \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right) \frac{|q|}{kT} = \frac{D_v |q|}{kT} \quad (3.20)$$

La ecuación (3.20) es conocida como la relación de Nernst-Einstein entre la velocidad media de penetración de la vacante en el campo externo y el coeficiente de difusión de la vacante.

Escribiendo la conductividad σ en términos de la movilidad tenemos:

$$\sigma = n_v q \mu, \quad (3.21a)$$

de la cual:

$$\sigma = \frac{nq^2 \alpha^2 v}{kT} \exp\left(\frac{-\Delta H}{kT}\right). \quad (3.21b)$$

La ecuación (3.21b) muestra que la conductividad iónica sigue una ley exponencial simple interviniendo en ella la energía de formación y la energía de movimiento de los iones. ΔH es usualmente llamada la energía de activación para la conductividad d. c.

CAPÍTULO 4.

FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPÍA DE IMPEDANCIAS.

Tanto para materiales cristalinos como para amorfos (vidrios, polímeros, etc.), se utilizan las técnicas de corriente alterna en la determinación de las propiedades de conducción. En este capítulo haremos una descripción de los elementos más importantes de esta técnica, también conocida como espectroscopia de impedancias debido a que la respuesta eléctrica de los sistemas físicos se analiza primeramente en el plano de impedancias. Una de los componentes más importantes en el proceso de análisis es la elaboración de circuitos equivalentes en términos de elementos discretos, tales como la resistencia R , la capacitancia C y la inductancia L .

En este capítulo se describirán los elementos básicos de esta técnica en referencia a los materiales cristalinos y luego se hará extensible a los materiales amorfos, particularmente en los vidrios.

El estudio de las propiedades eléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico de frecuencia variable representa lo que actualmente se conoce como medición a.c. La técnica proporciona información de la respuesta de un sistema físico a un estímulo dependiente del tiempo. Cuando se aplica un voltaje senoidal, $v(t) = v_0 \sin(\omega t)$, de frecuencia $f = \omega/2\pi$, a un sistema, se genera una corriente de la misma frecuencia angular ω . Normalmente, debido a efectos de capacitancia y/o de inductancia, la corriente no se encuentra en fase con el voltaje aplicado, es decir, $i(t) = i_{\max} \sin(\omega t + \theta)$, donde θ es el ángulo de fase entre la corriente y el voltaje. Definiendo la impedancia convencional como $z(\omega) = v(t)/i(t)$. Si existe una diferencia de fase entre el voltaje y la corriente, entonces la impedancia posee magnitud, $|z(\omega)| = V_m/I_m(\omega)$, y fase $\theta(\omega)$. En general ambos valores dependen de la frecuencia, por tanto, la impedancia es una magnitud compleja. El concepto de impedancia fue primeramente introducido por Oliver Heaviside (1880), y fue desarrollado después en términos de diagrama vectorial y representación compleja por A. E. Kennely y C. P. Steinmetz. La impedancia es un concepto más general que la resistencia, porque ésta toma en cuenta la posible diferencia de los ángulos de fases entre el voltaje y la corriente [14].

En términos complejos la impedancia se define como: $z(\omega) = z' + jz'' = |z(\omega)| \exp(j\theta)$, donde $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$ y $j = \sqrt{-1}$.

Algunas otras mediciones o cantidades, derivadas de la impedancia, que tienen un papel importante en esta técnica son: la admitancia compleja, $Y = Z^{-1}$, que se define como la facilidad del flujo de corriente, permitividad $\epsilon' = -jY'/\omega C_0$, y el modulo complejo, $M' = j\omega C_0 z''$, donde C_0 es la capacitancia en el vacío.

4.1 Circuitos Eléctricos.

Los elementos R, C y L pueden combinarse en una gran variedad de formas para formar un circuito eléctrico, a continuación se desarrollarán dos de éstas combinaciones.

4.1.1 Circuito RCL en Serie.

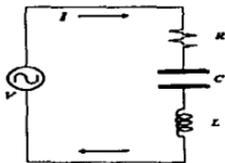


Fig. 4.1.- Circuito RCL en serie.

Consideremos el circuito RCL de la figura 4.1, al cual se le aplica una diferencia de potencial alterna (a.c.). Aplicando la ley de ohm y las leyes de Kirchoff a la malla:

$$v(t) = v_R(t) + v_L(t) + v_C(t) . \quad (4.1)$$

$$v(t) = Ri(t) + L \frac{di(t)}{dt} + \frac{1}{C} \int i(t) dt . \quad (4.2)$$

Un método conveniente para resolver esta ecuación es usar la transformada de Laplace, cuya aplicación convierte a la ecuación integro-diferencial en una ecuación algebraica, la cuál está definida como:

$$L\{f(t)\} = \int f(t) \exp(-st) dt = F(s) . \quad (4.3)$$

La función $F(s)$ es la transformada de Laplace de $f(t)$, L es el operador de Laplace y el argumento $s = \sigma + j\omega$ es un factor de convergencia. Las transformadas de Laplace de una integral y de una diferencial son:

$$L\left\{ \int f(t) dt \right\} = \frac{1}{s} F(s) + \int_0^{\infty} f(t) dt . \quad (4.4)$$

$$L\left\{\frac{df(t)}{dt}\right\} = sF(s) - F(0), \quad (4.5)$$

respectivamente, (Halbrook, 1972).

En nuestro caso $f(t)$ es una función cuya energía es finita, ó sea que es convergente, y podemos hacer $\sigma \rightarrow 0$, por lo tanto podemos escribir $s = j\omega$.

Así aplicando el operador de Laplace a cada uno de los términos de la ecuación (4.2) se tiene:

$$V(s) = RI(s) + j\omega LI(s) + \frac{I(s)}{j\omega C}, \quad (4.6)$$

donde la impedancia del circuito es:

$$Z(s) = \frac{V(s)}{I(s)} = \left(R + j\omega L + \frac{1}{j\omega C}\right), \quad (4.7)$$

que está definida en el dominio de frecuencias.

4.1.2 Circuito RCL en Paralelo.

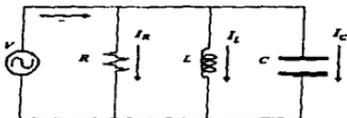


Fig. 4.2.- Circuito RCL en paralelo.

De forma análoga, aplicando la ley de ohm y las leyes de Kirchoff a cada una de las mallas del circuito RCL en paralelo (Fig. 4.2) se tiene:

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} + C \frac{dv(t)}{dt} + \frac{1}{L} \int v(t) dt, \quad (4.8)$$

aplicando la transformada de Laplace a la ecuación (4.8) se obtiene:

$$I(s) = \frac{V(s)}{R} + j\omega C V(s) + \frac{V(s)}{j\omega L} \quad (4.9)$$

donde la admitancia para el circuito RCL en paralelo está dada por:

$$Y(s) = \frac{I(s)}{V(s)} = \left(\frac{1}{R} + j\omega C + \frac{1}{j\omega L} \right) \quad (4.10)$$

que también está definida en el dominio de frecuencias.

4.2 Curvas de Dispersión.

Dado que diferentes regiones de un material cerámico están caracterizadas por un elemento resistivo (R) y un elemento capacitivo (C), usualmente en paralelo, a continuación se analizará el circuito RC simple, que ayudará a representar las distintas regiones de un material cerámico policristalino.

Usando el resultado obtenido para la admitancia de un circuito RCL en paralelo, ecuación (4.10), y eliminando el término inductivo L , se obtiene la representación para la admitancia para el circuito RC en paralelo:

$$Y(s) = \left(\frac{1}{R} + j\omega C \right) \quad (4.11)$$

Puesto que $Z(s) = Y(s)^{-1}$ y $s = j\omega$ se tiene:

$$Z^* = R \left(\frac{1}{1 + (\omega RC)^2} \right) - jR \left(\frac{\omega RC}{1 + (\omega RC)^2} \right) \quad (4.12)$$

Como puede observarse la impedancia tiene una componente real y una imaginaria, $Z^* = Z' + j Z''$:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.13a)$$

$$Z'' = \frac{-\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (4.13b)$$

Las curvas de dispersión de frecuencias se obtienen graficando la componente real contra la componente imaginaria en el plano de impedancias complejo [15].

Una combinación de elementos RC en paralelo producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejo. Esto puede demostrarse resolviendo para Z'' :

$$(Z'')^2 + (|Z'| - R/2)^2 = (R/2)^2, \quad (4.14)$$

esta ecuación define un semicírculo en el plano Z' , con centro en $(R/2)$, sobre el eje Z' y radio $(R/2)$; en la figura 4.3, cada punto representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular.

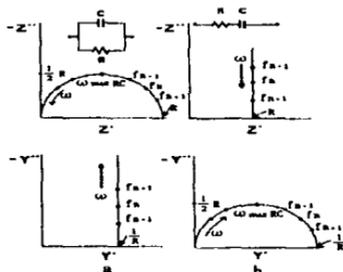


Fig. 4.3.- Curvas de dispersión de frecuencias para Z' , Y' a) Para el caso RC en paralelo. b) Para el caso RC en serie.

La constante de tiempo, para el circuito RC en paralelo, τ , mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor C a través de la resistencia R y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema RC.

La expresión para el tiempo de relajación, τ , puede ser obtenida geoméricamente de la curva de dispersión. Para una frecuencia máxima, ω_{max} , en el máximo del semicírculo la parte real ($|Z'|$) y la parte imaginaria ($|Z''|$) son iguales, esto es:

$$\frac{R}{1 + (\omega_{max} RC)^2} = \frac{\omega_{max} R^2 C}{1 + (\omega_{max} RC)^2}, \quad (4.15)$$

obteniendo $\omega_{max} RC = 1$ donde:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{max}} = RC. \quad (4.16)$$

En el plano de la admitancias la curva de dispersión, dada por la ecuación (4.11), es una recta que corta al eje Y' en R^{-1} , como se muestra en la figura 4.3(b).

4.3 Modelo y Construcción del Circuito Equivalente.

4.3.1 Sistemas Policristalinos.

Los elementos en que se basa la espectroscopia de impedancias son: el modelo de placas de una muestra policristalina y el análisis de circuitos equivalentes. Bauerle [16] establece (1969) que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase puede describirse matemáticamente por una función compleja, tal como la impedancia Z'' o la admitancia Y'' . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema electrodo/muestra/electrodo, al aplicar un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente, con elementos RC, que simulen adecuadamente el comportamiento eléctrico del sistema.

El modelo de placas (Hsiu-Fung, 1984) [17] se basa en suponer que la muestra está compuesta de n barras delgadas acomodadas en forma compacta, (Fig. 4.4.) las barras a su vez están formadas por microgranos que constituyen la muestra. Denotando con g a los microgranos y con f_g a las fronteras de grano, al aplicar un campo eléctrico a la superficie de la muestra, extremos de las barras, puede provocar migración de cargas y/o procesos de polarización en el interior de cada grano.

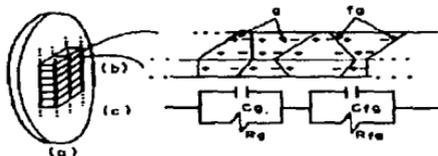


Fig. 4.4.- a) Modelo de capas de una muestra formada por n barras arregladas compactas. b) Una sola de las n barras, que está formada de granos. c) Circuito equivalente para el modelo de capas.

Si los portadores de carga son de tamaño atómico, es decir, iones, las cargas no podrán saltar la barrera que representa la frontera de grano. Produciéndose acumulación de carga en la vecindad de las fronteras de grano, haciendo pensar en un sistema de dipolos orientados.

En el caso de que los portadores de carga sean electrones, entonces las fronteras de grano podrían ser permeables al paso de cargas y no habrá acumulación de portadores de carga en la frontera de grano. Sin embargo, todavía podrían ponerse en marcha mecanismos de polarización electrónica capaces de contribuir a los procesos de relajación eléctrica comunes en sistemas cerámicos.

El proceso de transferencia de cargas puede ser modelado por una resistencia (R_g), que represente una trayectoria de conducción a través del grano, y la acumulación de cargas cerca de las fronteras quedará descrita por una capacitancia (C_g). De tal forma que cada grano está eléctricamente representado por una malla $R_g C_g$ en paralelo. Por otra parte, la resistencia a la transferencia de iones entre granos vecinos, frontera de grano, quedará simulada por otra resistencia R_{fg} y la acumulación de carga queda representada por una capacitancia (C_{fg}). Entonces, las fronteras de grano serán caracterizadas por una malla $R_{fg} C_{fg}$ en paralelo. Debido a que granos y frontera de grano se pueden describir de manera independiente, los elementos $R_g C_g$ y $R_{fg} C_{fg}$ se pueden conectar en serie.

El modelo para cada barra quedará constituido por un circuito equivalente formado por una combinación en serie de los N elementos $R_g C_g$ y $R_{fg} C_{fg}$ en paralelo. Este modelo puede aplicarse a cada una de las barras que componen la muestra.

Ahora es posible escribir una función compleja que describa el comportamiento eléctrico de cada barra en términos de los elementos RC , esta es la impedancia:

$$Z_{\text{barra}}^* = Z_{\text{grano}}^* + Z_{\text{frontera de grano}}^* \quad (4.17)$$

donde $Z_{\text{grano}}^* = \sum_n Z_n^*$ (de cada uno de los n granos) y $Z_{\text{frontera de grano}}^* = \sum_m Z_m^*$ (de cada una de las m fronteras).

Si suponemos que todas las barras tienen prácticamente la misma impedancia $Z_n^* = Z_{n+1}^* = \Lambda = Z_{\text{barra}}^*$, entonces la impedancia total de la muestra será:

$$Z_n^* = \frac{1}{\sum_n (1/Z_n^*)} = \frac{1}{N} Z_{\text{barra}}^* \quad (4.18)$$

La forma matemática de la impedancia de la muestra es la misma que la impedancia de una barra [18].

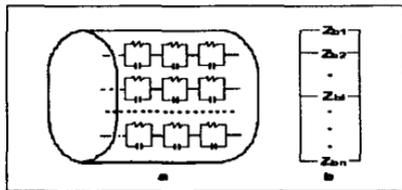


Fig. 4.5.- Representación completa de la muestra. Existen m mallas RC conectadas en serie caracterizando cada barra, n barras conectadas en paralelo simulan eléctricamente la muestra. b) Se ha simplificado el esquema. Z_n^* es la impedancia total de la n -ésima barra.

Comúnmente se conectan electrodos metálicos en la muestra, éste es nuestro caso, se supondrá que no ocurre reacción alguna en los electrodos. Así, para el caso de materiales que conduzcan por iones, se tendrán electrodos idealmente polarizados. Esto significa que la transferencia de carga entre los electrodos metálicos y la muestra será sumamente difícil. Esta resistencia al paso de carga se caracterizará por una resistencia ($R_{elect.}$), podemos pensar que la interfase electrodo/muestra está formada por una superficie cargada adyacente a una capa de carga, de signo opuesto, localizado en la primera capa atómica de la muestra [14], esto es caracterizado por una capacitancia ($C_{elect.}$).

La impedancia de interfase, $Z_{electrodos}^*$, quedará conectada en serie con la impedancia total de la muestra. Así, el circuito equivalente del sistema estará completo.

La impedancia total del sistema electrodo/muestra/electrodo quedará dada por:

$$Z_{total}^* = Z_{gruam}^* + Z_{primeras\ mallas}^* + Z_{electrodos}^* \quad (4.19)$$

Utilizando la ecuación (4.12) de la sección (4.2), podemos escribir:

$$Z_{total}^* = \frac{R_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{Rg}}{1 + (\omega R_{Rg} C_{Rg})^2} + \frac{R_{elect.}}{1 + (\omega R_{elect} C_{elect})^2} - j \left[\frac{\omega R_g^2 C_g}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{Rg}^2 C_{Rg}}{1 + (\omega R_{Rg} C_{Rg})^2} + \frac{\omega R_{elect}^2 C_{elect}}{1 + (\omega R_{elect} C_{elect})^2} \right] \quad (4.20)$$

Esta expresión define idealmente una superposición de tres semicírculos en el plano complejo Z^* (Fig. 4.6), cuyos radios dependerán básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de la gráfica están en función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias.

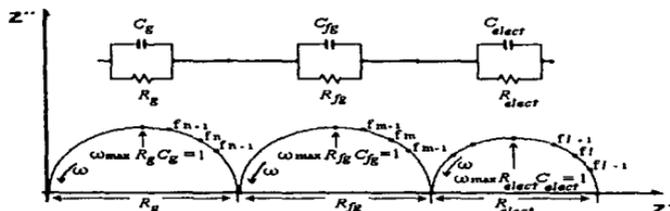


Fig. 4.6.- Semicírculos generados por tres mallas RC en paralelo combinadas en serie.

4.3.2 Sistemas Amorfos.

Un vidrio, en términos de sus propiedades eléctricas, posee la cualidad de comportarse como un aislante a temperatura ambiente. Para muchos usos de los vidrios ésta es una propiedad deseable, sin embargo, cuando estos materiales son sometidos a temperatura relativamente elevadas aparecen en ellos procesos de conducción eléctrica.

El procedimiento experimental para estudiar los vidrios es básicamente el que se usa para estudiar materiales cerámicos policristalinos, que ha sido mencionada en la sección anterior. Con un material vítreo se puede construir un sistema electrodo/muestra/electrodo, semejante al de la figura 4.4, con la particularidad de que el material no contiene, en principio, regiones que se comporten como frontera de grano. Al aplicar un campo eléctrico en los electrodos del sistema electrodo/muestra/electrodo aparecen movimientos de portadores de carga que bien podrían constituir una corriente eléctrica. De la misma manera que en el caso anterior, una trayectoria de conducción puede simularse por un elemento resistivo R y un elemento capacitivo C . Así como puede usarse para describir procesos de polarización, por lo que el esquema del análisis permanece válido.

4.4 Extracción de Parámetros.

Como se explicó en la sección anterior cada elemento RC en paralelo describe un semicírculo (idealmente) en el plano de impedancias, de los cuales los parámetros pueden ser extraídos; usando la ecuación $\omega_{max}RC = 1$.

La capacitancia calculada en el máximo de cada semicírculo se usará como el criterio para establecer la procedencia de la respuesta dieléctrica del sistema policristalino en estudio (Irvine)[19], los valores de C del orden de pF indican que la respuesta experimental corresponde a los granos del material policristalino, o comúnmente denominado bulto, C del orden de nF describen el comportamiento de fronteras de grano y valores de μF caracterizan la interfase electrodo/muestra.

Los valores de C que caracterizan a cada una de las regiones que componen a una muestra se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1.- Interpretación de los valores de la capacitancia, según Irvine [19]

Capacitancia [F]	Fenómeno relacionado.
10^{-12}	Bulto.
10^{-11}	Fase secundaria minoritaria.
$10^{-11} - 10^{-8}$	Frontera de grano.
$10^{-10} - 10^{-9}$	Bulto en un ferroeléctrico.
$10^{-9} - 10^{-7}$	Formación de una capa superficial.
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase muestra - Electrodo.
10^{-4}	Reacciones químicas.

Estos valores se basan en el hecho de que para un capacitor de placas paralelas, con un área A , una separación entre las placas l y un medio de permitividad ϵ entre las placas, la capacitancia está dada por la ecuación:

$$C = \epsilon \epsilon_0 \frac{A}{l} \quad (4.21)$$

donde ϵ_0 es la permitividad del vacío, $8.854 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$.

Para un material con dimensiones unitarias (es decir, $l/A = 1 \text{ cm}^{-1}$) y un permitividad típica de ~ 10 , se tiene un valor de la capacitancia del orden de $1 \times 10^{-12} \text{ F}$. Así, este es un valor típico de la capacitancia del bulto/grano de una muestra.

Si pensamos en un cerámico compuesto de granos "cuadrados" de dimensión l_g , separado por una frontera de grano de dimensión l_{fg} ; (Fig. 4.7) para este caso idealizado tenemos la ecuación (4.22), obtenida de la relación inversa entre el espesor y la capacitancia:

$$\frac{C_g}{C_{fg}} = \frac{l_{fg}}{l_g} \quad (4.22)$$

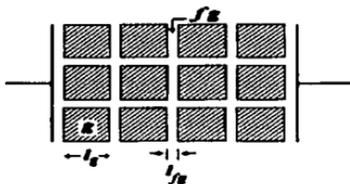


Fig. 4.7.- Modelo de bloques de las regiones de grano y fronteras de grano en un cerámico entre electrodos metálicos.

Una gran variedad de anchos de microestructuras cerámicas se observan experimentalmente y se obtiene que la capacitancia de las fronteras de grano tienen valores, usualmente, en el rango de 10^{-11} a 10^{-8} F.

CAPÍTULO 5.

MÉTODO EXPERIMENTAL.

5.1 Materiales Estudiados.

Las muestras seleccionadas para ser estudiadas con la técnica de espectroscopía de impedancias, fueron seis vidrios comerciales coloreados: rojo, verde, azul, ámbar, gris y un vidrio transparente incoloro. Así como también, seis vidrios naturales (obsidianas) de colores: gris opaco, negra, parda, café opaca, café trasparente y un vidrio natural transparente incoloro.

5.2 Metodología.

a) Como primer paso se procedió a preparar las muestras, que consistió en pulirlas de tal manera que se obtuvieran dos caras paralelas y planas (lisas), con un área rectangular de 50-60 mm² y un espesor de 3-5 mm.

b) A cada una de las muestras se les colocaron electrodos, sobre las caras paralelas, utilizando pasta y laminas de oro. Posteriormente se sometió a la muestra a un proceso térmico, que consistió de un recocido de la misma a una temperatura de 500 °C, durante tres horas para que el solvente de la pasta de oro se evapore, quedando fijas las láminas de oro por medio de una delgada película homogénea.

Una vez colocados los electrodos, se procedió a montar el dispositivo experimental, Figura 5.1. Se colocó la muestra dentro de un horno vertical, para fijar a la muestra dentro del horno se usó alambre de platino, a fin de evitar problemas de degradación a temperaturas elevadas, los cuales la conectan a un analizador de impedancias (apéndice A), modelo HP4192A LF de Hewlett Packard, conectado a una micro computadora PC, que procesa y almacena los datos experimentales obtenidos en un archivo. Las medidas de la respuesta eléctrica de la muestra se realizó en el intervalo de frecuencias de 5 Hz a 13 MHz, aplicando un voltaje de 1 Volt.

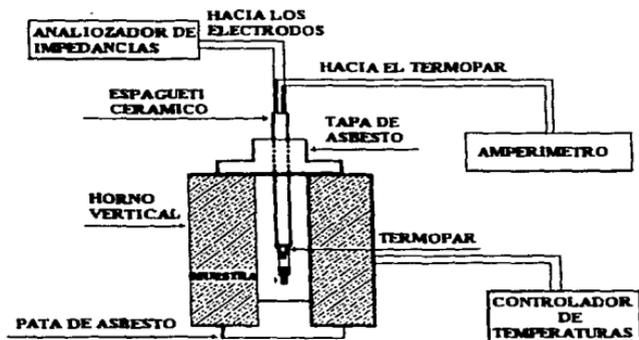


Fig. 5.1.- Esquema del arreglo experimental para la caracterización eléctrica de las muestras a través de mediciones a.c.

Para determinar la temperatura a que se encontraba la muestra se utilizó un termopar de cromel-alumel, conectado a un microamperímetro, a una distancia de la muestra de aproximadamente de 3 mm, produciendo un error no mayor de ± 3 °C.

El rango de temperaturas en el cual se realizó la medidas de la respuesta A.C., para los vidrios comerciales coloreados fue de 100-600 °C, mientras que, para los vidrios naturales fue de 100-800 °C, la mediciones se hicieron a intervalo de 20 a 30 °C. Este procedimiento se realizó para cada uno de los vidrios, tanto en ascenso como en descenso de la temperatura.

5.3 Análisis Químico.

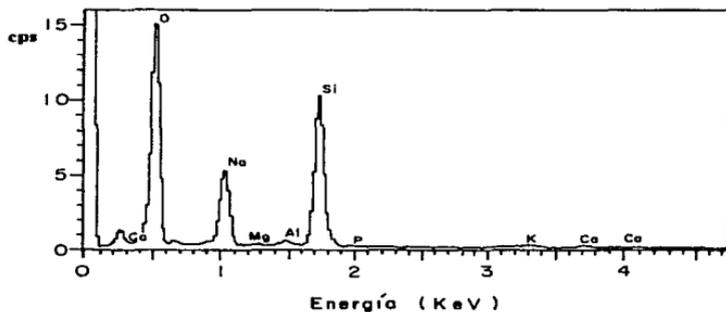
Para determinar la composición química de las Muestras se realizó un microanálisis de Rayos X, con un microscopio electrónico Leica-Cambridge con un espectrómetro de rayos X integrado, XPI-138-10. El sistema de rayos X tiene un detector con una resolución de 138 eV y una ventana de berilio.

Tabla 5.1.- Composición química de los vidrios y obsidias estudiadas, expresado en peso%.

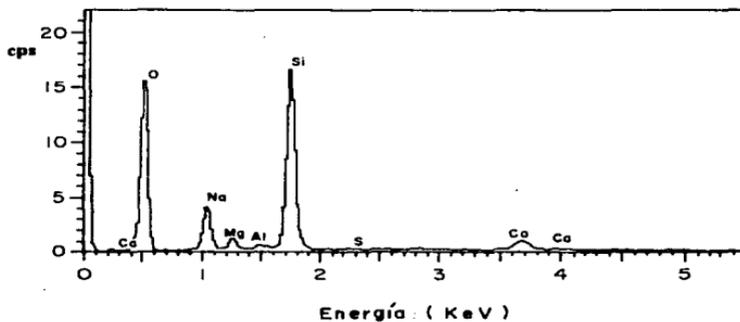
MUESTRA	% peso.									
	O	Si	Na	K	Mg	Ca	Al	S	Fe	Cl
vidrio azul	76.31	11.17	9.62		2.24	0.22	0.44			
vidrio incoloro transparente	71.56	16.19	8.38		2.84	1.03	0.01			
vidrio ámbar	70.83	17.21	9.02		0.84	1.51	0.59			
vidrio gris	63.59	22.92	8.78		2.07	2.46		0.16		
vidrio rojo	74.57	11.86	12.22	0.16	0.53	0.17	0.48			
vidrio verde	82.10	8.72	7.87	0.03	0.52	0.21	0.54			
obsidiana parda	72.75	19.58	1.94	1.28			4.27		0.17	
obsidiana café opaca	81.31	12.52	2.88	0.57			2.56			0.17
obsidiana gris	76.34	16.77	1.19	0.90			3.96		0.04	0.08
obsidiana negra	71.6	19.90	2.60	1.29		0.30	4.12		0.13	
obsidiana café transparente	74.81	18.26	2.30	1.10			3.22		0.54	0.12
vidrio natural incoloro.	73.30	15.35	7.61		2.53	0.92	0.23	0.06		

La tabla 5.1 contiene los composiciones químicas de cada uno de los vidrios estudiados, en peso%. En la figura 5.2 se muestran dos de los espectros obtenidos por esta técnica para el vidrio comercial rojo y para la obsidiana negra.

La temperatura de transición vítrea para cada uno de los vidrios fue determinada usando un Analizador Termoquímico, modelo TMA2940, y utilizando la técnica conocida con el nombre de Análisis Termo Mecánico (TMA Thermo Mechanical Analysis) que consiste en aplicar una tensión a la muestra y medir los cambios lineales en la dimensión de la muestra en función de la temperatura, las condiciones experimentales en las cuales se obtuvieron las temperaturas de transición vítrea son las siguientes: incrementos de la temperatura de 40 °C a intervalos de tiempo de 20 min. y aplicando una fuerza de 1 N.



(a)



(b)

Fig. 5.2.- Espectros obtenidos del microanálisis:
a) para el vidrio comercial rojo y b) para el vidrio natural.

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

6.1 La Información Experimental en el Plano de Impedancias, Z'' vs. Z' .

Dado que las curvas de dispersión de frecuencias determinan el comportamiento de la respuesta eléctrica del sistema, a continuación se discutirán las curvas de dispersión de frecuencias, en el plano de impedancias, obtenidas experimentalmente para cada una de las muestras.

Como puede ser observada en la figura 6.1(a), la curva de dispersión, para el vidrio de color azul, describe un semicírculo en la región de altas frecuencias. Si se observa con detalle la figura en la región de bajas frecuencias el semicírculo no se forma completamente y la curva muestra una deformación, esto sugiere la presencia de un segundo semicírculo, de menor dimensión. En las figuras 6.1(b), (c) y (d), se muestran las correspondientes series de curvas de dispersión para la misma muestra a diferentes temperaturas, debido a la escala utilizada no puede ser observado la deformación de primer semicírculo, correspondiente a la presencia de un segundo semicírculo. Similares comportamientos de las curvas de dispersión, la formación de dos semicírculos, presentan los vidrios de colores: verde, gris y el vidrio incoloro, así como la obsidiana negra (Fig. 6.2) y la obsidiana parda.

Mientras que las curvas de dispersión experimentales obtenidas para los vidrios de colores: ámbar, gris y rojo (Fig. 6.3), así como las obsidianas de color café opaco, gris opaco, café trasparente (Fig. 6.4) y el vidrio natural transparente incoloro, describen sólo un semicírculo en todo el intervalo de temperaturas estudiado.

Como puede ser advertido en cada una de los dos tipos de respuestas obtenidas, la forma de las curvas de dispersión guardan esencialmente la misma forma en todo los intervalos de temperaturas estudiado, por lo que, los circuitos equivalentes que describen el comportamiento eléctrico de cada una de las muestras deberá tener la mismas características en todo el intervalo de temperaturas.

Por el análisis expuesto en la sección 4.2, el circuito que describe el comportamiento eléctrico de las muestras, en donde las curvas de dispersión describen dos semicírculos, es la combinación en serie de dos mallas RC en paralelo. El cual queda descrito por las curvas de dispersión de dos semicírculos en el plano de impedancias y cada semicírculo satisface la condición, $\alpha_{max} RC = 1$, en el máximo de la curva. Por tanto, es posible calcular los valores de la capacitancia C conociendo los valores α_{max} y R . Mientras que el comportamientos eléctrico de las muestras que describen sólo un semicírculo queda descrito por un circuito RC en paralelo de una sola malla. Los valores de las resistencias R se obtienen directamente de las curvas de dispersión, donde R es justamente el diámetro de cada semicírculo.

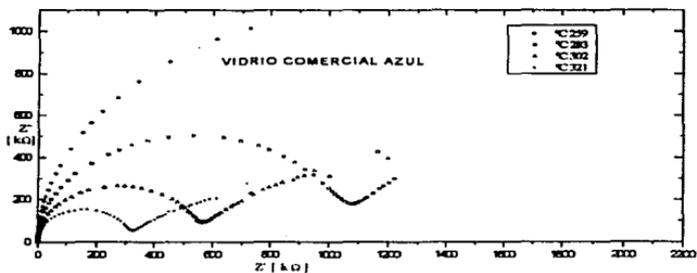
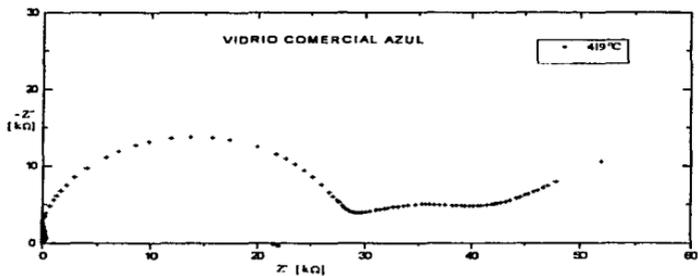


Fig. 6.1.- a) Curva de dispersión de la frecuencia, en el plano complejo Z'' vs. Z' , b) serie de curvas de dispersión a diferentes temperaturas para el vidrio comercial de color azul.

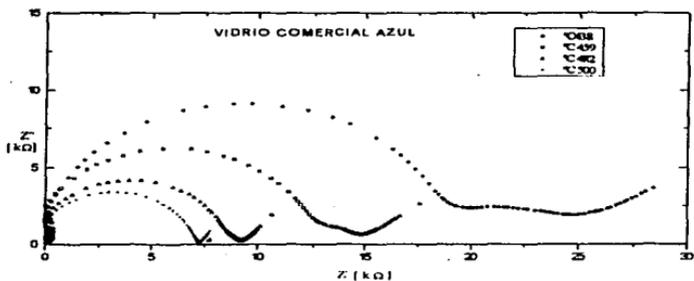
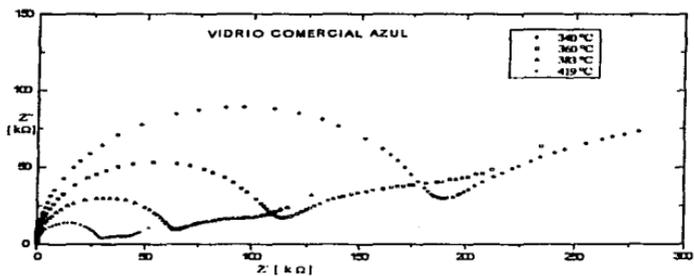


Fig. 6.1 (c) y (d) serie de curvas de dispersión a diferentes temperaturas para el vidrio comercial de color azul.

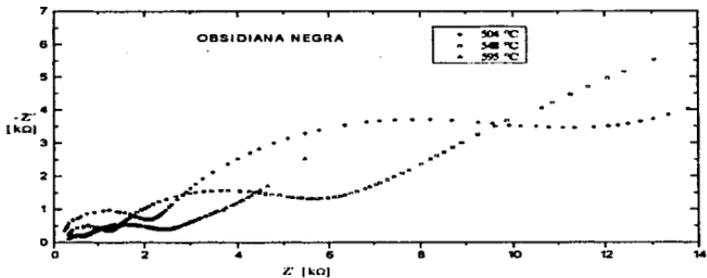
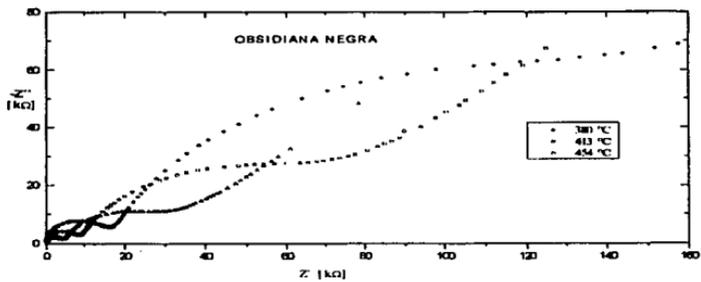


Fig. 6.2.- Serie de curvas de dispersión de la frecuencia obtenidas para la obsidiana negra a diferentes temperaturas.

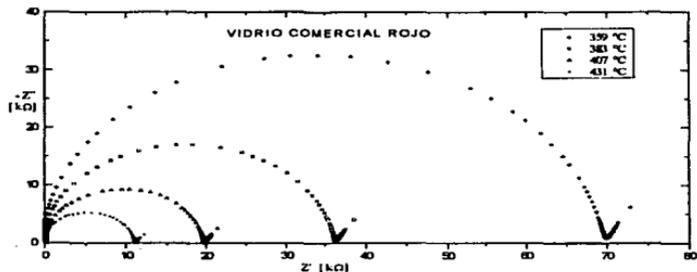


Fig. 6.3.- Serie de curvas de dispersión de la frecuencia obtenidas para el vidrio comercial rojo a diferentes temperaturas.

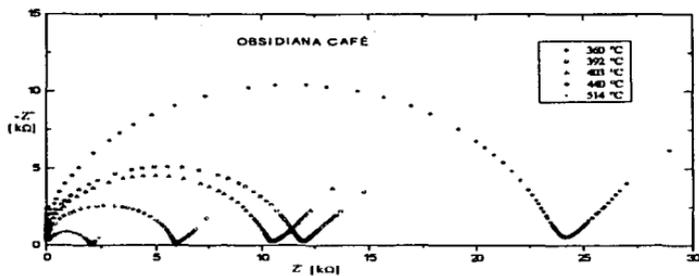


Fig. 6.4.- Serie de curvas dispersión de la frecuencia obtenidas para la obsidiana café transparente a diferentes temperaturas.

A fin de comprobar que el circuito equivalente, con elementos RC en paralelo, propuesto se ajusta a las curvas experimentales, se generaron las curvas teóricas en el plano de impedancias, para todas las muestras estudiadas. La figura 6.5 muestra las curvas de dispersión teóricas y experimentales para dos de los vidrios estudiados. Estas gráficas nos dan una idea cualitativa de la desviación que tiene nuestro modelo teórico con los datos experimentales.

En el caso en el cual tenemos sólo un semicírculo los valores de las capacitancias son del orden de 10 a 32 pF, como puede ser observado en la tabla 6.1, el cual es un valor típico de la capacitancia que describe el comportamiento eléctrico del bulto de la muestra, según Irvine, tabla 4.1 de la sección 4.4.

Para el caso donde se tienen curvas de dispersión que describen dos semicírculos, los valores de la capacitancia para el primer semicírculo son del orden de 15 a 30 pF, los cuales describen el comportamiento eléctrico del bulto, mientras, que los valores de la capacitancia para el segundo semicírculo son del orden de 10 a 30 nF.

Tabla 6.1.- Valores de la capacitancia (C.), obtenidas de las curvas de dispersión de frecuencias.

Muestra	C1 [pF]	C2 [nF]
Vidrio Ambar	27 - 31	X
Vidrio Azul	27 - 31	11 - 18
Vidrio Gris	8 - 13	12 - 25
Vidrio Rojo	27 - 30	X
Vidrio Verde	26 - 33	9 - 12
Vidrio Transparente incoloro	12 - 13	10 - 32
Obsidiana Café Transparente	19 - 24	X
Obsidiana Gris	19 - 23	X
Obsidiana Parda	17 - 23	5 - 7
Obsidiana Negra	10 - 23	1.3. - 1.8
Obsidiana Café Opaca	12 - 14	X
Vidrio Natural incoloro	10 - 13	X

De acuerdo con Irvine, tabla 4.1, estos valores de la capacitancia C2 indican que la respuesta experimental pueden corresponder a tres fenómenos distintos: comportamiento eléctrico de la frontera de grano, respuesta eléctrica de un material ferroeléctrico ó una especie de segunda fase minoritaria.

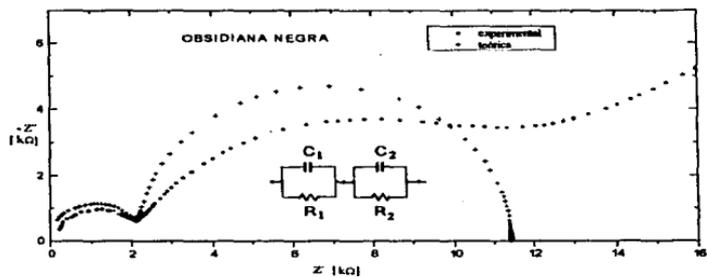
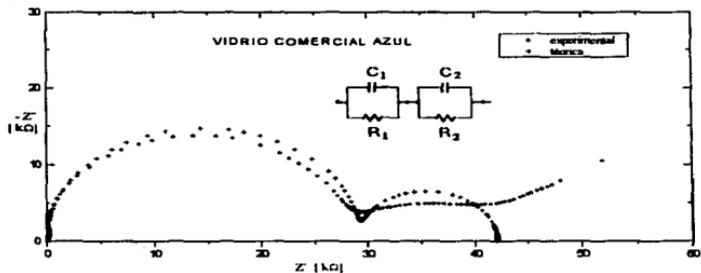


Fig. 6.5.- En estas gráficas se ha generado una curva teórica (---) para simular el comportamiento experimental (...), así como, el circuito equivalente RC, para dos de las muestras estudiadas: a) vidrio comercial azul y b) obsidiana negra.

Para precisar a qué clase de región corresponde la respuesta eléctrica obtenida se realizó un estudio de microscópica electrónica, para determinar si las muestras presentaban frontera de grano, dando como resultado que tanto los vidrios como las obsidianas no presentaban frontera de grano. Por otra parte, las muestras estudiadas no son sistemas ferroeléctricos, por lo que, podemos descartar que los valores de la capacitancia del segundo semicírculo correspondan a una respuesta eléctrica de un material ferroeléctrico.

A fin de dar una posible explicación de la presencia del segundo semicírculo en los vidrios: azul, gris, incoloro y verde, así como en las obsidianas: parda y negra, recurrimos el modelo de la red aleatoria modificada, propuesta por G.N. Greaves [20], en el cual se concibe que la estructura de los vidrios basados en SiO_2 está formada de dos subredes interpenetradas: una red covalente consistente de componentes SiO_2 y una red catiónica enriquecida por componentes modificadores iónicos. La figura 6.6 ilustra un modelo bidimensional de un vidrio de composición $\text{M}_2\text{O}_3(\text{G}_2\text{O}_3)_2$, donde el elemento M representa los cationes que modifican al vidrio (círculos negros) y el elemento G representa a los cationes que forman al vidrio (círculos blancos). Cuando la estructura del vidrio consta de una parte iónica y una parte covalente existe una interfase entre las regiones iónica y covalente de fácil corte, llamada canal de filtración. La posibilidad de tener un canal de filtración, en la estructura de un vidrio, depende de la concentración de modificadores.

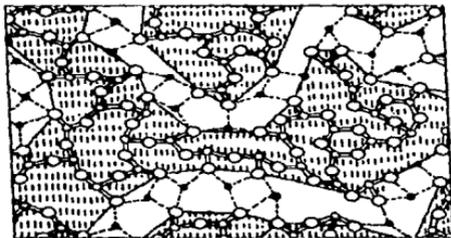


Fig. 6.6.- Red aleatoria modificada de un vidrio, según G. N. Greaves. La composición normal es $\text{M}_2\text{O}_3(\text{G}_2\text{O}_3)_2$, donde M son cationes modificadores y G son los cationes formadores de la red. Los enlaces covalentes están representados con líneas continuas y los enlaces iónicos por líneas punteadas.

Por otra parte, la energía térmica suministrada al sistema y la aplicación de un campo eléctrico creará un fenómeno de transporte de carga en todo el sistema. Este modelo explica adecuadamente la presencia del primer semicírculo en el plano de impedancias, el cual asumimos que describe procesos de relajación del sistema. Desde nuestro punto de vista el segundo semicírculo puede ser asociado a la presencia de cúmulos no-conectados ó regiones

microsegradadas aleatoriamente distribuidas en toda la estructura vítrea. Por lo tanto, los valores de la capacitancia (C_2) del segundo semicírculo los podemos asociar a un tipo de segunda fase, formada precisamente por cúmulos enriquecidos por una mezcla de iones. Con una presencia mayoritaria de Na^+ .

Estos cúmulos poseen un mecanismo propio de conducción y en consecuencia deben tener parámetros propios R y C que los representen en el plano de impedancias. Los valores de R y C fueron calculados del segundo semicírculo.

Como pueda ser observado, las curvas de dispersión de frecuencias exhiben una especie de "pico inclinado" al final, en la región de bajas frecuencias, tanto el caso en que se presentan un semicírculo como el caso en que se presentan dos semicírculos. Este "pico inclinado" a baja frecuencias puede simularse por una capacitancia C_3 conectada en serie con las dos malla RC en paralelo para el caso en que se presentan dos semicírculos y una capacitancia C_2 conectada en serie a la malla RC cuando hay un solo semicírculo en el plano Z'' vs. Z' , figura 6.7.

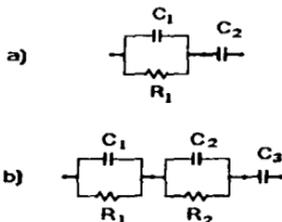


Fig. 6.7.- Circuitos equivalentes: a) para el caso de un semicírculo, b) para el caso de dos semicírculos.

Recurriendo de nuevo al modelo existente para materiales policristalinos es posible suponer que la presencia de la capacitancia surge debido a que cierta cantidad de cargas debe estar acumulada en una región vecina a los electrodos de las muestras. Esta capa de cargas que no puede saltar la barrera de potencial que representa la interfase muestra/electrodo solamente puede estar formada por cargas de tamaño atómico, es decir iones.

De aquí que esta capacidad adicional está revelando la presencia de portadores iónicos. Se ha establecido [19,21] que valores de C del orden de μF son característicos de la presencia de conductividad iónica. En este trabajo se calcularon valores de C_2 (un semicírculo) y C_3 (dos semicírculos) del orden de 0.83 a 3.5 μF , los cuales fueron calculados utilizando la aproximación:

$$C = \frac{1}{2\pi f Z''}, \quad (6.1)$$

donde f y Z'' se escogen en la región de bajas frecuencias. De aquí concluimos que los vidrios estudiados conducen iónicamente. De hecho se sabe [2] que un elevado porcentaje de vidrios sintéticos conducen por iones. También se encontró que en aquellos vidrios que contienen iones modificadores de Na^+ y de K^+ , son estos iones preferentemente los que se convierten en portadores de carga. En los vidrios estudiados el Na siempre está presente, tabla 5.1, de manera que se puede suponer que los iones Na^+ representan el número más grande de portadores de carga participando en el proceso de conducción. Los iones K^+ también deben contribuir al proceso de conducción y en una menor medida el Ca^{2+} , Mg^{2+} y tal vez el Al .

6.2 Influencia de la Temperatura en la Conductividad Eléctrica.

Para determinar el comportamiento de la conductividad eléctrica σ de los vidrios con la temperatura, se graficó $\log \sigma$ en función de $1000/T$. Dado que la conductividad σ es inversamente proporcional a la resistencias de la muestra R , donde la constante de proporcionalidad Φ es un factor geométrico definido como el cociente entre el espesor de la muestra y el área cubierta por la pasta de oro de una de las caras, por lo tanto:

$$\sigma = \frac{\Phi}{R}. \quad (6.2)$$

Los valores de la resistencia R se calculan directamente de las curvas de dispersión, donde R es justamente el diámetro de cada una de los semicírculos para una temperatura determinada. Los resultado para cada una de las muestras estudiadas se muestran en las figuras 6.8 y 6.9 en las cuales se observa que las gráficas cumplen el comportamiento lineal de Arrhenius en dos intervalos de temperaturas. Por lo que, en cada uno de dichos intervalos de temperatura el proceso de conducción se ajusta a una ecuación exponencial del tipo de Arrhenius, de la forma:

$$\sigma = A e^{\left(\frac{-\Delta E}{RT}\right)}, \quad (6.3)$$

la cual fue deducida en el capítulo 3, en el cual se discutieron los procesos de conducción, donde k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y ΔE representa la energía de activación, la cual proporciona una medida de la barrera de potencial que los portadores de carga deben vencer para que puedan difundirse a través de la red vítrea. La energía de activación se obtiene de la pendiente (m) de las gráficas de $\log \sigma$ vs. $1000/T$, es decir:

$$\Delta E = \frac{-k2.303}{m}. \quad (6.4)$$

En la tabla 6.2 se muestran los valores de las energías de activación para la conducción, calculadas en los dos intervalos de temperaturas considerados. Los valores de E_1 corresponden al intervalo: de 200-450 °C para los vidrios comerciales y de 200-500 °C para los vidrios naturales, y los valores de E_2 al intervalo: de 450-600 °C para vidrios comerciales y de 500-750 °C para los vidrios naturales.

Las gráficas de Arrhenius proporcionan una visión general de la dependencia de σ respecto a T y como se mencionó en el capítulo 1, los vidrios poseen la característica de que a la temperatura de transición vítrea, T_g , ocurre un cambio de viscosidad en el sistema vítreo. El cambio de la pendiente en las gráficas de Arrhenius deben estar reflejando un cambio en los vidrios, que se manifiesta como un cambio en la conductividad. La temperatura a la se produce el cambio de pendiente se identificó precisamente como la T_g de los vidrios estudiados.

Un aspecto notable es que no existe una diferencia considerable entre la conductividad de los vidrios comerciales y los vidrios naturales. De hecho se puede pensar que la conductividad quedaría distribuida en una "banda" que irá desde conductividad del orden de 10^{-2} a 10^{-7} ($\Omega\text{-cm}$)⁻¹, como se puede ver en las figuras 6.8 y 6.9.

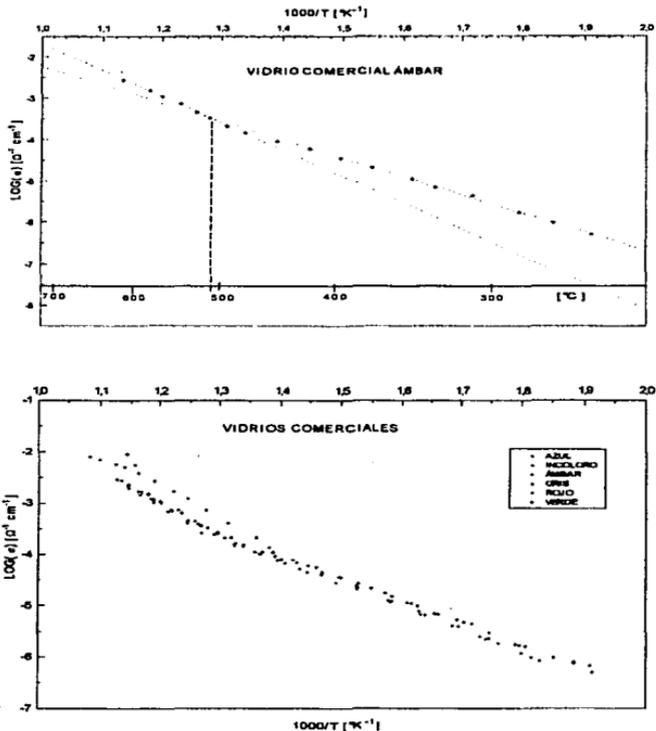


Fig. 6.8.- a) Variación del logaritmo de la conductividad del vidrio comercial azul en función del inverso de la temperatura. b) comportamiento lineal de Arrhenius en todo el intervalo de temperaturas experimentales en todos los vidrios comerciales estudiados.

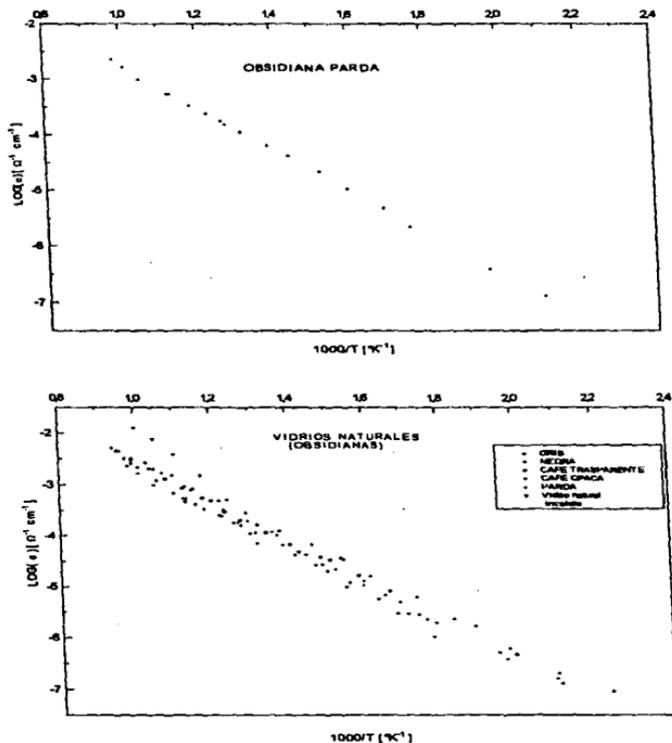


Fig. 6.9.- a) Variación del logaritmo de la conductividad de la obsidiana parda en función del inverso de la temperatura, b) comportamiento lineal de Arrhenius en todo el intervalo de temperaturas experimentales para todas las obsidias estudiadas.

A una temperatura menor a la temperatura de transición vítrea, T_g , la energía de activación necesaria para que los portadores de carga se muevan de un sitio de la red a lugares vacantes adyacentes de la red es de E_1 . Conforme la temperatura aumenta la conductividad crece debido a que el número de portadores móviles es mayor, pero también por que el número de defectos crece. A temperaturas mayores a T_g el valor de la energía de activación se modifica a un valor E_2 , de la tabla 6.2 se observa que $E_2 > E_1$, es decir los portadores de carga adquieren una mayor energía y les es más fácil vencer la barrera de potencial.

Tabla 6.2.- Energías de activación y temperaturas de transición vítreas: a) T_g calculada directamente de las gráficas de Arrhenius y b) T_g (TMA), calculada por medio de la técnica TMA.

MUESTRA	E_1 [eV]	E_2 [eV]	T_g [°C]	T_g (TMA)
Vidrio Ambar	0.8651	1.2485	508 ± 3	540 ± 3
Vidrio Azul	0.8667	1.3754	515 ± 3	550 ± 3
Vidrio Gris	0.8550	1.1249	493 ± 3	507 ± 3
Vidrio Rojo	0.9269	1.3297	424 ± 3	459 ± 3
Vidrio Verde	0.8932	1.2004	498 ± 3	530 ± 3
Vidrio Transparente incoloro	0.8418	1.1872	497 ± 3	512 ± 3
Obsidiana Café Transparente	0.6850	0.8149	493 ± 3	523 ± 3
Obsidiana Gris	0.7445	1.0331	635 ± 3	652 ± 3
Obsidiana Parda	0.7316	0.8351	735 ± 3	760 ± 3
Obsidiana Negra	0.7703	0.7171	532 ± 3	519 ± 3
Obsidiana Café Opaca	0.7596	0.8759	560 ± 3	588 ± 3
Vidrio Natural incoloro	0.9371	1.1972	467 ± 3	510 ± 3

La tabla 6.2 presenta también las temperaturas de transición vítrea, T_g , para cada uno de las muestras estudiadas, calculas por dos técnicas distintas: una como el punto en el cual se produce un cambio de pendiente en la gráficas de Arrhenius, y la otra utilizando la técnica conocida como el nombre de análisis termo-mecánico (TMA Thermo Mechanical Analysis), expuesto en el capítulo anterior. La figura 6.10 muestra una de las curvas de dimensiones vs. temperatura de las cuales se calcula dicha temperatura como el punto en el cual se produce el primer cambio de pendiente. Como puede ser observado las temperaturas para la T_g calculadas por estas dos técnicas varían en aproximadamente 30 °C; esta diferencia puede entenderse debido a que las temperaturas calculadas por la técnica TMA son el resultado de una medición de carácter dinámico, es decir, el tiempo en el cual se produjeron los cambios de temperaturas fue muy rápido por lo que el sistema no llegaba a un equilibrio térmico, registrándose temperaturas superiores a las temperaturas a las que realmente se encontraban

las muestras. De hecho la temperatura de transición vítrea es un parámetro que con mucha frecuencia es diferente cuando se calcula por técnicas diferentes. Por esta razón se han incluido los dos conjuntos de valores de T_g obtenidas por las dos técnicas mencionadas.

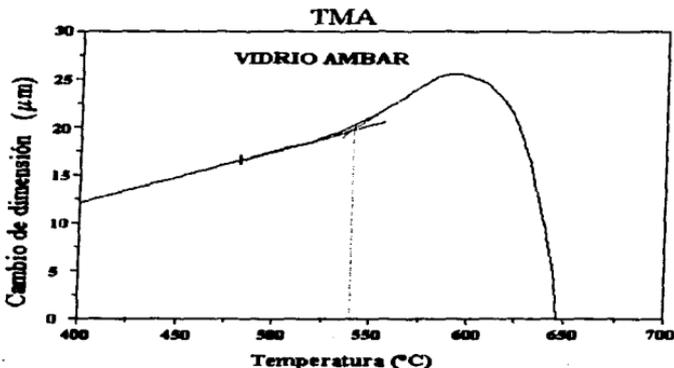


Fig. 6.10.- Variación de la dimensión lineal del vidrio comercial ámbar como función de la temperatura, al cual se le aplico una tensión de 1 N.

6.3 Conductividad Dependiente de la Frecuencia.

Si bien los datos de espectroscopia de impedancias (Z' y Z'') son usados para obtener los valores de la conductividad global de las muestras, también pueden dar información de la conductividad dependiente de la frecuencia, en un rango de frecuencia 5 Hz a 13 MHz. La conductividad a.c., $\sigma_{ac}(\omega)$, muestra apropiadamente fenómenos de relajación o dispersión. A. K. Jonscher [22,23] propuso una expresión para la conductividad total:

$$\sigma_{total}(\omega) = \sigma_{dc}(0) + A\omega^s, \quad (6.5)$$

en la cual, $\sigma_{dc}(0)$, es la conductividad d.c., dependiente de la temperatura y el segundo término de la expresión representa la conductividad a.c., $\sigma_{ac}(\omega)$, dependiente de la frecuencia; el exponente de la frecuencia, s , tiene un valor en el rango $0 < s < 1$ y usualmente es dependiente de la temperatura.

Como se mencionó anteriormente se midieron directamente las componentes real (Z') e imaginaria (Z'') de la impedancia para cada una de las muestras estudiadas. Dado que la impedancia está relacionada con la admitancia por $Y = Z^{-1}$, y por otra parte, la componente real de la admitancia puede ser identificada con $\sigma_{total}(\omega)$, entonces usando:

$$Y' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \quad (6.6)$$

podemos completar el análisis de $\sigma_{total}(\omega)$. Las figura 6.11 y 6.12, $\log(Y')$ vs. $\log(f)$, muestran el comportamiento de la conductividad, $\sigma(\omega)$, para dos de las muestras estudiadas, para el vidrio azul y para la obsidiana parda.

En general a bajas temperaturas sólo se puede observar la componente ($A\omega^4$) de la conductividad $\sigma_{total}(\omega)$. Conforme aumenta la temperatura la componente exponencial se corre hacia la región de altas frecuencias, del orden de 10^6 Hz, y comienza a observarse la presencia de una componente independiente de la frecuencia, es decir, $\sigma_{dc}(0)$.

A temperaturas experimentales más altas, la componente de la conductividad a.c. tiende a desaparecer, manteniéndose sólo la componente de la conductividad d.c.

Es evidente que la relación propuesta por Jonscher se satisface en el caso de los vidrios estudiados, particularmente en el caso en que la respuesta eléctrica en el plano de las impedancias se forma un solo semicírculo. Para el caso en que se forman dos semicírculos, en el plano de impedancias, las curvas $\sigma_{total}(\omega)$ se complican considerablemente. El espectro de las curvas experimentales en este último caso existen dos regiones independientes de la frecuencia separadas por una región de comportamiento exponencial y hacia la región de altas frecuencias ocurre otra vez el comportamiento de tipo exponencial. Aunque aquí no se hará un análisis completo de este problema, si se puede adelantar que la ecuación propuesta por Jonscher permanecerá vigente siempre que se agregue otro término de la forma:

$$\sigma_2(0) + A\omega^4. \quad (6.7)$$

Desde nuestro punto de vista la razón de la presencia del nuevo término propuesto arriba es simplemente porque una parte de la ecuación completa describe la conductividad d.c. y la conductividad a.c. en la red vitrea y la otra parte serviría para describir la componente d.c. y a.c. en los cúmulos mencionados anteriormente en este capítulo.

Esta es una situación que se conoce en el caso de materiales cristalinos de dos fases o que exhiben efectos de frontera de grano. La pobre resolución que muestran las curvas experimentales dificulta el análisis adecuado de cada uno de los parámetros que aparecen en este caso.

En cuanto al comportamiento del exponente s , éste es dependiente de la temperatura. Para los casos en que se obtiene un solo semicírculo en el plano de impedancias, el comportamiento del exponente s es decreciente conforme aumenta la temperatura. Los valores van de 0.4 hasta 0.03. Estos resultados están de acuerdo con los valores obtenidos por diversos autores [23,24] para vidrios sintéticos.

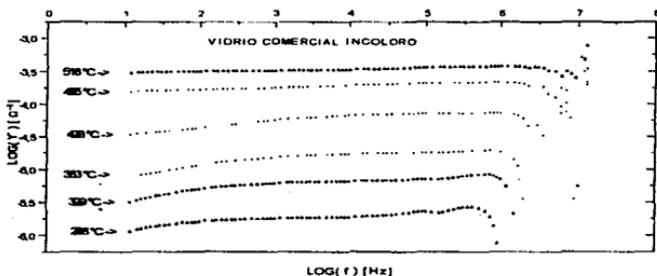


Fig. 6.11.- Comportamiento de la conductividad para el vidrio comercial incoloro en función del logaritmo de la frecuencia, para 6 diferentes temperaturas.

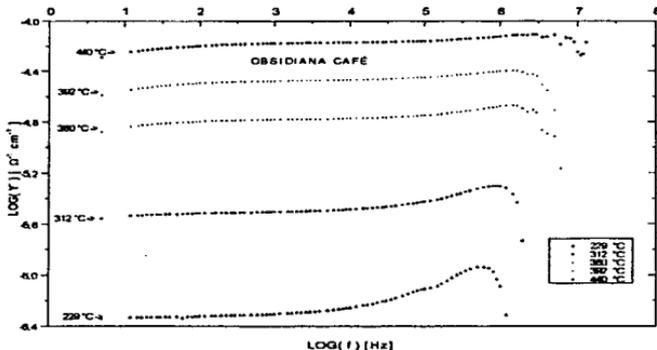


Fig. 6.12.- Comportamiento de la conductividad para la obsidiana café transparente en función del logaritmo de la frecuencia, para 5 diferentes temperaturas.

6.4 Comportamiento del Tiempo de Relajación Como Función de la Temperatura.

Quando un dieléctrico se introduce en un campo eléctrico los dipolos que lo componen se orientan pero no instantáneamente, sino que tarda un cierto tiempo. Originalmente los iones en el dieléctrico tienen cierta posición de equilibrio fijo en el sólido pero al ser aplicado un campo eléctrico al dieléctrico dichos iones pueden efectuar saltos hasta otra posición vecina permitida. Este proceso de difusión puede ser descrito en términos de un tiempo de relajación, τ , el cual representa el tiempo que tarda un portador de carga en difundirse una cierta distancia promedio, la cual puede ser la separación entre diferentes sitios intersticiales. Por lo que, el proceso de relajación en materiales dieléctricos también puede ser analizado en términos de la energía requerida para que un conjunto de dipolos sufra un cambio de orientación, saltando una barrera de potencial.

La figura 6.13 muestra el comportamiento del tiempo de relajación como función de la temperatura, $\log(\tau)$ vs. $1000/T$. Para cada una de las muestras estudiadas los valores del tiempo de relajación, τ , se obtiene de las curvas de dispersión, como el inverso de la

frecuencia (ω_{max}) del punto máximo de cada uno de los semicírculos, en el plano de impedancias, es decir, $\tau = (1/\omega_{max})$, para cada una temperatura determinada.

De forma análoga al comportamiento de la conductividad (σ) como función de la temperatura (T), los datos experimentales exhiben un comportamiento lineal de tipo de Arrhenius. Dando como resultado que el fenómeno de conducción de polarización (F. Salam, S. Sh. Soulayman [24]) de los vidrios y obsidianas estudiadas, sea activado térmicamente de acuerdo a una ecuación del tipo:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E_a}{kT}\right) \quad (6.8)$$

Esta distribución exponencial del tiempo de relajación en función de la temperatura indica el tiempo que tardarían los iones en alcanzar nuevos estados de equilibrio cuando se les somete a la acción del campo eléctrico externo. De la figura 6.13, es evidente que el tiempo de relajación es más largo para bajas temperaturas, en tanto que es mucho más corto (≈ 4 ordenes de magnitud menor) para temperaturas elevadas.

Las correspondientes energías de activación se muestran en la tabla 6.3.

Tabla 6.3.- Energías de activación requerida para que un conjunto de dipolos sufra un cambio de orientación.

MUESTRA	E_{a1} [eV]	E_{a2} [eV]
Vidrio Ambar	0.8986	1.3818
Vidrio Azul	0.8735	1.3475
Vidrio Gris	0.8563	1.3991
Vidrio Rojo	0.9329	1.1829
Vidrio Verde	0.9547	0.9561
Vidrio Transparente incoloro	0.8412	1.3113
Obsidiana Café Transparente	0.6848	0.8848
Obsidiana Gris	0.7506	x
Obsidiana Parda	0.6802	0.8181
Obsidiana Negra	0.7546	0.6657
Obsidiana Café Opaca	0.7927	x
Vidrio Natural incoloro	0.9855x	x

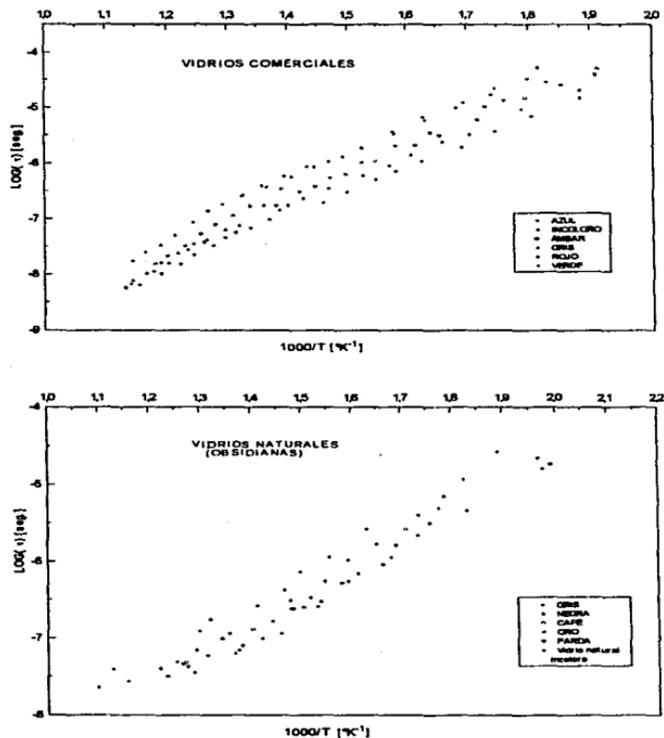


Fig. 6.13.- Comportamiento experimental del tiempo de relajación en función del inverso de la temperatura: a) para los vidrios comerciales, b) para los vidrios naturales (obsidianas).

6.5 Constante Dieléctrica.

El comportamiento dieléctrico de los materiales viene dado por su constante dieléctrica, ϵ , que depende de la polarización; en medios isotrópicos como el vidrio, es proporcional a la intensidad del campo eléctrico aplicado. La influencia de la composición del vidrio sobre la constante dieléctrica depende de la polarización de sus constituyentes. Los iones más polarizables, como el O^{2-} , son los que contribuyen en mayor medida al valor de ϵ . Entre los cationes de mayor polarizabilidad figuran el Na^+ , K^+ . La constante dieléctrica (ϵ) para cada una de las muestras estudiadas fue calculada a partir de las curvas de impedancia, usando $\epsilon = \Phi C / \epsilon_0$, donde C es obtenido del máximo de la curva Z'' vs. Z' , y $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-14}$ [F/cm], tabla 6.4.

Tabla 6.4.- Constante dieléctrica de vidrios y obsidianas

MUESTRA	ϵ
Vidrio Ambar	263.77
Vidrio Azul	416.52
Vidrio Gris	143.08
Vidrio Rojo	282.55
Vidrio Verde	484.43
Vidrio Transparente incoloro	183.12
Obsidiana Café Transparente	98.09
Obsidiana Gris	150.83
Obsidiana Parda	80.05
Obsidiana Negra	112.04
Obsidiana Café Opaca	140.68
Vidrio Natural incoloro	126.59

CONCLUSIONES.

Uno de los propósitos de este trabajo es hacer ver que la espectroscopia de impedancias resulta ser una técnica eficaz para la caracterización del comportamiento dieléctrico de materiales vitreos. Estos materiales pueden ser descritos matemáticamente por una función compleja, la impedancia, lo cual implica que es posible establecer una correlación directa entre el comportamiento de la respuesta dieléctrica de los vidrios y un circuito equivalente.

El circuito equivalente que describe el comportamiento dieléctrico de los vidrios, para los cuales las curvas de dispersión de la frecuencia describen dos semicírculos, es la combinación en serie de dos mallas RC en paralelo, una de las mallas describe la respuesta del bulto y la segunda malla describe una segunda fase minoritaria debido a regiones microsegregadas aleatoriamente distribuidas en toda la estructura vítrea. Para el caso en el cual las curvas de dispersión de frecuencias describen un solo semicírculo el comportamiento dieléctrico de la muestra queda descrito por un circuito RC en paralelo de una sola malla.

Los iones determinantes de la conductividad eléctrica de los vidrios son aquellos que desempeñan un papel de modificadores de la estructura vítrea. Los cuales se ponen en movimiento, al aplicar un potencial eléctrico, a través de los intersticios reticulares siguiendo la dirección del campo. La conductividad será mayor cuanto más elevada sea la movilidad de los iones modificadores [13]. Los iones modificadores con mayor movilidad, que están presentes en los vidrios estudiados, que contribuyen al proceso de conducción, son el Na^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+} .

Se concluye que la conductividad, σ , en los vidrios estudiados depende de la temperatura y tiene un aceptable comportamiento de Arrhenius, $\sigma \sim A \exp(-E_a/kT)$, en dos regiones. Para temperaturas menores a la temperatura de transición vítrea, T_g , se obtienen energías de activación, E_a , para producir una conducción iónica, de 0.7 eV a 0.9 eV, mientras que para temperaturas mayores a T_g , las energías de activación van de 0.8 eV a 1.4 eV.

Por otra parte no se tiene una diferencia considerable entre la conductividad de los vidrios comerciales y los vidrios naturales, la cual se encuentra en un rango de conductividades del orden de 10^{-2} a 10^{-7} ($\Omega \text{ cm}^{-1}$).

El comportamiento de la conductividad dependiente de la frecuencia, $\sigma(\omega)$; En general, para todos los vidrios exhibe un comportamiento de la forma: $\sigma(\omega) = \sigma(0) + A\omega^s$. A bajas temperaturas sólo se hace presente la componente $(A\omega^s)_s$, conforme va aumentando la temperatura comienza a manifestarse la presencia de una componente independiente de la frecuencia, $\sigma_{\infty}(0)$; a temperaturas mayores a T_g la componente de la conductividad a.c. tiende a desaparecer, es decir, los valores del exponente s decrecen conforme la temperatura aumenta, de 0.4 a 0.03.

El tiempo de relajación, para todas las muestras estudiadas, es una función de la temperatura y muestra un comportamiento de Arrhenius de la forma: $\tau = \tau_0 \exp(E_r / kT)$. Llama la atención la gran semejanza que existe entre los valores de las energías de activación para la relajación dieléctrica, E_r , y para la conducción eléctrica, E_m , obtenidos en los diferentes vidrios estudiados. En realidad este hecho indica que los dos procesos deben tener un origen común: la corriente de polarización térmicamente activada. Lo cual significa que la mayor contribución a la conductividad, en todos los vidrios estudiados, es por movimiento de iones, pero naturalmente debe existir un componente de conductividad electrónica, especialmente a temperaturas elevadas, mayores a 350 °C, puesto que entonces es posible promover electrones de capas de valencia a capas de conducción.

El mecanismo de conducción iónica debe darse de manera parecida a la difusión iónica en redes cristalinas. Es decir, los iones móviles, en este caso Na^+ , K^+ , deben de moverse por un mecanismo de defectos que ocurrieron en la red vítrea, como sitios vacantes o como iones intersticiales ocupando sitios que no les corresponden. El proceso de activación térmica debe favorecer a los iones de la subred enriquecida por iones modificadores para convertirlos en portadores de carga por un proceso de salto. El corrimiento relativo de iones corresponde a un proceso de polarización, de suerte que el proceso de relajación puede verse como el paso de los dipolos a través de una barrera de potencial que separa mínimos de energía.

APÉNDICE A.

Puente de Wheatstone.

El analizador de impedancias utilizado, HP4192 LF de Hewlett Packard, para medir la respuesta eléctrica de la muestra se basa en el funcionamiento de un puente de Wheatstone.

Un circuito puente se emplea para medir valores de componentes tales como resistencias, inductancias, capacitancias y otros parámetros derivados directamente de éstos tales como la frecuencia, ángulo de fase y temperatura [25].

La fuente de potencia suministra un voltaje a.c. al puente a la frecuencia deseada (para mediciones de bajas frecuencia la línea de potencia puede servir como fuente de excitación, a altas frecuencias un oscilador suministra los voltajes de excitación).

El puente se compone de 4 ramas Z_1 , Z_2 , Z_3 y Z_4 , donde Z_4 es la impedancia por determinar, una fuente y un detector de cero, normalmente un galvanómetro, figura 1.A.

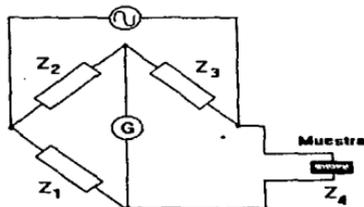


Fig. 1.A.- Circuito con puente de Wheatstone para la medida de la impedancia de un muestra.

El puente se encuentra 'balanceado' cuando la diferencia de potencial a través del galvanómetro es 0 V de tal manera que no hay corriente a través de él.

Esto ocurre cuando:

$$\begin{aligned} V_{ca} - V_{da} \\ \dot{\phi} \\ Z_1 I_1 = Z_2 I_2 \end{aligned} \quad (\text{A.1})$$

Si la corriente por el galvanómetro es cero, las siguientes condiciones se cumplen:

$$I_1 = I_3 = \frac{E}{Z_1 + Z_3} \quad (\text{A.2})$$

$$I_2 = I_4 = \frac{E}{Z_2 + Z_4} \quad (\text{A.3})$$

De (A.2) y (A.3) tenemos:

$$Z_1 Z_4 = Z_2 Z_3 \quad (\text{A.4})$$

Esta es la expresión para el balance del puente de Wheatstone. Si se conocen los valores de tres de las impedancias, la cuarta se puede determinar a partir de la expresión (A.4). Por tanto, $Z_x = Z_4$, que es la resistencia desconocida, y que representa la impedancia de la muestra se puede expresar en términos de las impedancias conocidas como:

$$Z_x = \frac{Z_2 Z_3}{Z_1} \quad (\text{A.5})$$

Si la impedancia es escrita en forma fasorial, $Z = |Z| \angle \theta$, donde $|Z|$ es la magnitud y θ es el ángulo de fase de la impedancia compleja, de la ecuación (A.4):

$$(|Z_1| \angle \theta_1) (|Z_4| \angle \theta_4) = (|Z_2| \angle \theta_2) (|Z_3| \angle \theta_3) \quad (\text{A.6})$$

$$|Z_1| |Z_4| \angle (\theta_1 + \theta_4) = |Z_2| |Z_3| \angle (\theta_2 + \theta_3)$$

La ecuación (A.6) muestra las dos condiciones que se deben satisfacer simultáneamente cuando se balancea el puente de Wheatstone de a.c.

BIBLIOGRAFÍA.

- 1 Elliott R. S., *Physics of Amorphous Materials*, Longman Scientific & technical, (1990), segunda edición, pag. 2-33, 243-258.
- 2 Paul A., *Chemistry of Glass*, Chapman and Hall (1990), sed. edición, pag. 1-15, 124-138.
- 3 Morey, G. W. *The Properties of Glass*, Reinhold Publishing Comporation (1945), New York.
- 4 ASTM V, *Definition of terms relating to glass and glass products* (1984), 162-180
- 5 Dietzel, A. (citado por Fernández J., *El vidrio*), *Glastechn. Ber.* **22** (1948-49) 1/2, 35-36.
- 6 Fernández Navarro J. Ma., *El vidrio*, CSIC, Madrid (1991), pag. 87-110, 494-497.
- 7 Keyser A. C., *Ciencia de Materiales para Ingeniería*, Limusa (1972), pag. 283-289
- 8 Feynman, Leighton, *FÍSICA, Vol. II, Electromagnetismo y materia*, Addison-Wesley Iberoamericana (1987), pag. 10-1 a 11-16.
- 9 Rosenbrg M. H., *El estado sólido*, Alianza Editorial (1991), pag. 245-261.
- 10 Alonso M., Finn E. J., *Física, Fundamentos Cuánticos y Estadísticos*, Vol. III, Addison-Wesley Iberoamericana (1986), pag. 239-260, 278-283.
- 11 Wert A. C., Thomson M. R., *Física de los Sólidos*, McGRAW HILL (1967), pag. 306-313.
- 12 Adler B. R., Smith C. A., *Introducción a la Física de Semiconductores*, Tomo 1, REVERTÉ (1970), pag. 100-131.
- 13 Moulson J A., Herbert M. J., *Electroceramics, Materials, Propierties, Applications*, CHAPMAN & HALL (1990), pag. 24-48.
- 14 Huanosta T. A., *Rev. Méx. Fis.*, **38** No. 4 (1992), 677-689.
- 15 Macdonald Ross J., *Impedance spectroscopy, Emphasizing solid materials*, John Wiley & Sons (1987), pag. 20-75.

- 16 Bauerle E J., *J. Phys. Chem. Solids*, **30** (1969) 2657.
- 17 Hsiu-Fung Cheng, *J. Appl. Phys.*, **56**(6) (1984), 1831.
- 18 Huanosta T. A., *Rev. Méx. Fis.*, **34** No. 2 (1988), 279-295.
- 19 Irvine S. T. J., West R. A., Sinclair C. D., *Adv. Mater*, **2** (1990), 132-138.
- 20 Greaves N. G., *J. Non-Crystalline Solids*, **71** (1985), 203-217, Amsterdam.
- 21 Amano T. E., Huanosta T. A., *Rev. Méx. Fis.*, **47** (1996), 93-106.
- 22 Jonscher K. A., *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press (1983), London.
- 23 Elliott R. S., *Solid State Ionics*, **70/71** (1994), 27-40.
- 24 Salam F., Soulayman S., *Solid State Ionics*, **83** (1996) 235-243.
- 25 Cooper D. W., *Instrumentación y Mediciones*, Prentice Hall (1982), pag. 179-182.
- 26 Angell A. C., *Chem. Rev.*, **90** (1990), 523-542.