



# ENEPEX

ENCONTRO DE ENSINO,  
PESQUISA E EXTENSÃO

8° ENEPE UFGD • 5° EPEX UEMS

## Estudo das propriedades elétricas e dielétricas de vidros CaLiBO

**Rita Andrade da Silva<sup>1</sup>; José Ezequiel De Souza**

LMCA/FACET/UFGD, Tel. (67) 3410-2088, CEP 79804-970, Dourados - MS.

e-mail: rita\_andrade21@hotmail.com

<sup>1</sup>Bolsista de Iniciação Científica - PIBIC/UFGD

### RESUMO

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância para fazer a caracterização no regime de corrente alternada das propriedades elétricas de vidros do sistema  $B_2O_3$ -CaO-Li<sub>2</sub>O. Foram sintetizados vidros especiais dos sistemas denominados CaBO (composição: CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>) e CaLiBO (composição: 90 CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> – 10 Li<sub>2</sub>O, em porcentagem molar) puros e dopados com o íon terra-rara Európio. As propriedades térmicas, estruturais e elétricas dos materiais estudados mostram que a adição do Lítio além de facilitar a preparação do vidro, reduzindo o ponto de fusão, aumenta significativamente a condutividade elétrica. Já a adição do Európio interfere menos nas propriedades elétricas, mas agrega um potencial tecnológico nas matrizes propiciando o uso desses vidros como material óptico.

**Palavras chave:** Propriedades elétricas, Propriedades dielétricas, Vidros boratos.

### INTRODUÇÃO

Matrizes vítreas a base de óxido de boro tem sido utilizada em indústrias devido ao seu baixo ponto de fusão e a boa estabilidade térmica frente à devitrificação [1-3]. Porém os vidros boratos apresentam elevada higroscopicidade, assim vem sendo proposto cada vez mais matrizes diferentes que eliminam esse problema quase por completo, sem que haja perda de flexibilidade de fabricação em temperaturas mais baixas comparados ao vidros silicatos [3,4]. Outra vantagem dos vidros boratos é grande a diversidade de

unidades estruturais que compõe a rede vítrea, o que favorece a aceitação de grande quantidade de dopantes terras raras ou metais de transição [5-9].

Considerando as vantagens descritas acima o presente trabalho visou o estudo das características estruturais e elétricas de matrizes vítreas que tem como formador da rede vítrea o óxido de boro, tendo como base a composição denominada CaLiBO ( $60 \text{ B}_2\text{O}_3 + 30 \text{ CaO} + 10 \text{ Li}_2\text{O}$ , em % molar). O objetivo foi modificar/otimizar a matriz CaLiBO estudando a influência de íons terras-raras em dopagem simples, no caso, o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . As propriedades ópticas apresentadas por vidros desse tipo permitem que sejam utilizados para diferentes aplicações, tais como novos materiais fósforos, dispositivos fluorescentes para displays, além de detectores de radiações X,  $\beta$ ,  $\gamma$  ou ultravioleta ou como elementos ativos para lasers do estado sólido [4,6-8].

De fato, a composição CaLiBO foi preparada pela adição de Óxido de Lítio na composição do tetraborato de cálcio,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , a qual apresenta alta transparência, alta temperatura de fusão, alta estabilidade térmica e higroscopicidade muito baixa, por isso os vidros dessa composição mostram-se atrativos nos estudos dos efeitos do ambiente químico sobre as propriedades ópticas de íons terras-raras [4,6-10]. Para facilitar a preparação permitindo a obtenção de vidros em menores temperaturas sem que houvesse grande alteração na estrutura da matriz foi adicionado 10 % em mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  ao vidro  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  inibindo a separação de fase líquida observada no sistema  $\text{CaO-B}_2\text{O}_3$  [4,11].

## FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

- **Espectroscopia de Impedância**

A Espectroscopia de Impedância (EI) é uma importante técnica que faz a caracterização das propriedades elétricas em diversos tipos de matérias nos estados físicos líquido e sólido. Como possui medidas elétricas relativamente simples que podem ser correlacionados com complexas variáveis físicas, tais como: propriedades dielétricas e efeito de polarização, transporte de massa, taxas de reações químicas, dentre outras é uma interessante técnica de pesquisa e desenvolvimento de materiais [12]. A Espectroscopia de Impedância pode-se ser dividida em duas categorias relacionada a áreas de estudo. A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) é a primeira área de estudo e envolve análise de materiais que possui uma maior predominância de condução iônica [13]. É

difundida na caracterização de células combustíveis, baterias, estuda também a corrosão de materiais [14,15]. A outra área de estudo é a Espectroscopia Dielétrica que envolve materiais dielétricos que podem ser sólidos ou líquidos e não possui características de materiais condutores, ou seja, são muito resistivos, envolvendo orientação de dipolos nas características elétricas [13]. Alguns exemplos da uso do termo Espectroscopia Dielétrica é no estudo da condução e polarização em polímeros isolantes, cerâmicas e óleos.

Na Espectroscopia de Impedância uma amostra é submetida a um campo elétrico variável que pode ser conduzido em uma frequência variável, formando o espectro de impedância. Com as diversas respostas elétricas apresentadas pelo material em uma determinada faixa de frequência é possível separá-las obtendo informações sobre a condução e a polarização dielétrica que as medidas DC não fornecem [16].

Na prática, na técnica de EI, uma amostra é submetida a uma voltagem elétrica alternada (AC) de pequena amplitude e com frequência variável,  $\omega = 2\pi f$ , onde  $\omega$  é a frequência angular (expressa em radianos/segundo),

$$V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t) \quad (1)$$

O material responde a este sinal com uma corrente elétrica

$$I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)] \quad (2)$$

onde  $\Phi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica [12].

A impedância da amostra,  $Z^*(\omega)$ , pode então ser escrita segundo a equação [12]:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]} = |Z^*| \exp(i\Phi) \quad (3)$$

onde  $Z^*(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo  $|Z^*|$  e a fase  $\Phi$ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i \text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'' \quad (4)$$

com  $\text{Re}[Z^*]$  sendo a parte real da impedância e  $\text{Im}[Z^*]$  a parte imaginária. Para restrições de  $\omega = 0$  e dependência linear entre corrente e tensão elétrica (geralmente obtida para

pequenos valores de amplitude  $V_0$ ) a Impedância assume a forma da Lei de Ohm, ou seja,  $Z^*(\omega = 0) = R = V/I$ .

Uma das formas mais comuns na análise de impedância é representar os dados experimentais pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores ( $R$ ) e capacitores ( $C$ ). Associar a impedância de materiais e de componentes eletrônicos pode tornar a técnica de EI bastante versátil, pois facilita a construção de circuitos equivalentes para representar processos de condução e polarização que podem ocorrer durante a aplicação de um campo elétrico.

A impedância do circuito paralelo  $R \parallel C$  pode ser calculada analisando a corrente total que passa pelo mesmo [17].

$$I^*(t) = I_R(t) + I_C(t) \quad (5)$$

Primeiro, considerando um resistor ôhmico, com a corrente  $I_R(t)$  e a tensão  $V^*(t)$  em fase, tem-se

$$I_R(t) = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t) \quad (6)$$

Sabendo que a quantidade de cargas armazenadas num capacitor,  $Q(t)$ , é dada por  $Q(t) = CV(t)$ , é possível determinar a corrente no capacitor,  $I_C(t)$ , como

$$I_C(t) = \frac{dQ(t)}{dt} = C \frac{dV^*(t)}{dt} = C \frac{d}{dt} [V_0 \exp(i\omega t)] = Ci\omega V^*(t) \quad (7)$$

Então, a Equação (5) é reescrita como  $I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega CV^*(t)$ . Logo, a Admitância  $Y^* \equiv 1/Z^*$ , obedece à seguinte relação:

$$Y^*_{R\parallel C} = \frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z^*_{R\parallel C}} = \frac{1}{R} + i\omega C \quad (8)$$

ou seja,

$$Z^*_{R\parallel C}(\omega) = \frac{R}{1+i\omega RC} = \frac{R}{[1+(\omega\tau)^2]} - i \frac{R\omega\tau}{[1+(\omega\tau)^2]} = Z' - iZ'' \quad (9)$$

onde o parâmetro  $\tau = RC$  é a constante de tempo do circuito ou tempo de relaxação.

Para o caso de materiais desordenados, geralmente usa-se a descrição em termos de um Elemento de Fase Constante (*CPE*) substituindo o capacitor convencional (*C*), de forma que a equação para a impedância pode ser escrita como [12]:

$$Z_{R\parallel CPE}^* (\omega) = \frac{R}{1+(i\omega T)^\alpha} \quad (10)$$

onde  $0 \leq \alpha \leq 1$  e relaciona-se com o ângulo de descentralização em radianos,  $\theta$ , por

$$\theta = (1 - \alpha) \frac{\pi}{2} \quad (11)$$

O processo de transporte ou condução de cargas elétricas em um material é caracterizado pela *condutividade elétrica* [2],

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} \quad (12)$$

onde  $\vec{j}$  é a densidade de corrente por unidade de área, e  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado. A *resistividade elétrica*,  $\rho$  é dada pelo inverso de  $\sigma$ . As unidades no Sistema Internacional para  $\rho$  e  $\sigma$  são, respectivamente, ohm.metro ( $\Omega \cdot m$ ) e  $ohm^{-1} \cdot metro^{-1}$  ( $\Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ ). Entretanto é comum a utilização do cm como unidade de comprimento, e também da unidade Siemens (*S*) que é o inverso de ohm ( $\Omega$ ).

Utiliza-se em medidas de caracterização elétrica na técnica AC, para uma análise quantitativa, os valores de impedância podem ser convertidos em resistividade, levando em consideração os fatores geométricos de cada amostra (área, *A*, e espessura, *d*). Para a conversão de impedância para a resistividade, foi utilizada a relação dada pela equação da resistividade complexa:

$$\rho^* = (A/d)Z^* = (A/d)(Z' - iZ'') = \rho' - i\rho'' \quad (13)$$

E, relacionando a Admitância, inverso da impedância, com a condutividade do material, obtemos a seguinte equação:

$$\sigma^* = (d/A)Y^* = (d/A)(Y' - iY'') = \sigma' - i\sigma'' \quad (14)$$

- **Equação de Arrhenius**

Propriedades de materiais dielétricos como a condutividade e resistividade elétrica e os tempos de relaxação são termicamente ativados e a dependência com a temperatura pode ser representada em um gráfico tipo Arrhenius com o logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura absoluta, através do qual é possível calcular uma energia de ativação aparente,  $E_a$ , do processo de condução, segundo a relação:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_a/k_B T) \quad (15)$$

onde  $E_a$  é uma energia de ativação aparente e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 8,614 \times 10^{-5}$  eV/K) [12].

- **DRX**

A incidência dos raios X sobre a amostra é a técnica utilizada pela difratometria de raios X (DRX). O comportamento de espelhos semitransparentes é observado em matérias cristalinos onde os planos cristalográficos se comportam de tal maneira, sendo que os picos de difração são originados através dos raios refletidos na interferência construtiva.

A estrutura cristalina caracteriza o padrão de difração de raio X. As intensidade são determinadas pelo arranjo de átomos na cela enquanto a posição angular das linhas de difração são determinadas pelo tamanho da cela unitária do material [18]. Para os vidros não há longas regularidades na disposição dos átomos, mas a técnica DRX é usada para que se possa estudar as regiões de formação vítrea e também fases cristalinas contidas por tratamentos térmicos e/ou outros processos [19].

- **DSC**

DSC é uma técnica que se chama calorimetria exploratória diferencial e vem do inglês *Differential Scanning Calorimetry*. Nesta técnica a diferença de calor absorvido entre a amostra analisada é comparada a uma amostra padrão, que não demonstra mudança estrutural e nenhuma variação brusca do calor específico no intervalo de

temperatura medido. Quando há variação no valor absorvido o equipamento registra uma curva, essa curva pode ser descontínua quando há uma variação de calor específico ou um pico quando a mudança estrutural na amostra analisada [3,20].

As temperaturas típicas a serem medidas no estudo e caracterização de materiais vítreos, através das curvas de DSC são: a temperatura de transição vítrea,  $T_g$ , que é o intervalo de temperatura onde se tem início a relaxação estrutural, ou seja, quando propriedades como capacidade calorífica, viscosidade e expansão térmica dão início a um comportamento diferente do padrão; a temperatura de cristalização,  $T_x$ ; a temperatura de pico de cristalização,  $T_c$ ; e a temperatura de fusão,  $T_m$ , todas essas sendo os parâmetros térmicos analisados. A obtenção de  $T_g$  e  $T_x$  geralmente é obtida por extrapolações lineares da linha de base e da curva que determina cada processo. A determinação de  $T_m$  é feita normalmente através da consideração do mínimo da curva do processo endotérmico. A formação e estabilidade de vidros são relacionados a esses parâmetros [21,22]. Assim, a resistência à cristalização de um vidro fundido durante o resfriamento determina a habilidade de formação vítrea e a resistência à cristalização durante o aquecimento determina a estabilidade do vidro [3].

## MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia que foi empregada no desenvolvimento desse projeto envolve a fabricação e caracterização de vidros da família CaBO e CaLiBO dopados com o íon terra rara  $\text{Eu}^{3+}$ . As principais etapas de desenvolvimento do projeto foram:

- **Preparo das misturas que serão utilizadas nesse trabalho**

As matrizes vítreas do sistema CaBO e CaLiBO foram produzidas pelo método de fusão/moldagem em forno elétrico a atmosfera aberta. A matéria prima utilizada foi no mínimo de pureza analítica (99,5%). A fusão foi efetuada em cadinho de platina (99,9% Heraeus Vectra). As amostras vítreas foram, posteriormente, mantidas a uma temperatura próxima da temperatura de transição vítrea para aliviar as tensões térmicas.

- **Difratometria de Raios X (DRX)**

Para a confirmação do estado não cristalino foi utilizada a técnica de difração de raios-X. Utilizou-se um difratômetro automático Rigaku, modelo Ultima IV, com radiação  $K_{\alpha}$  do cobre ( $\lambda = 1,54\text{\AA}$ ), em um intervalo de varredura  $2\theta$  que variou entre  $20^{\circ}$  e  $80^{\circ}$ , com passo de  $0,02^{\circ}$  e taxa de aquisição de dados de  $2^{\circ}/\text{min}$ . As amostras analisadas estavam na forma de pó com tamanho de grãos abaixo de  $38\ \mu\text{m}$ . O processamento das amostras (corte/lapidação e polimento óptico) foi realizado em nosso laboratório.

- **Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

Foi utilizada a técnica de DSC através do calorímetro de modelo DSC 2090 Differential Scanning Calorimeter (TA Instruments) para a análise térmica de quantidades iguais das amostras preparadas, na forma de pós com granulometria abaixo  $38\ \mu\text{m}$ . Foi utilizada uma atmosfera de gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de temperatura de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , no intervalo de  $25$  a  $600^{\circ}\text{C}$ .

- **Caracterização elétrica das amostras**

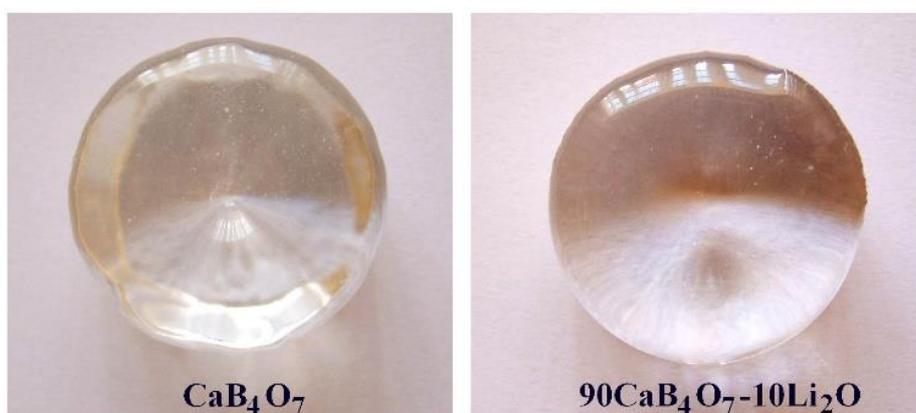
A caracterização elétrica/dielétrica foi realizada através da técnica de Espectroscopia de Impedância com o objetivo de determinar o comportamento dos parâmetros elétricos e dielétricos induzidas pela alteração da composição dos vidros em função da temperatura. As análises foram concentradas nas propriedades de resistividade dos materiais, as quais são sensíveis, entre outros fatores, a variações de composição química dos materiais. As medidas de impedância elétrica foram feitas dentro de um intervalo de frequências de  $1\ \text{Hz}$  a  $1\ \text{MHz}$  por meio de um analisador comercial da marca *Solartron* modelo *SI 1260* com a *Interface Dielétrica 1296A* conectados a um computador. A análise dos dados de impedância foi feita através do *software* comercial *ZView*, o qual permite propor circuitos equivalentes e determinar, pelo método dos mínimos quadrados, os valores de resistência e capacitância envolvidos. As medidas de impedância foram realizadas no Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP) junto ao grupo de grupo de pesquisa Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

- **Propriedades ópticas e estruturais**

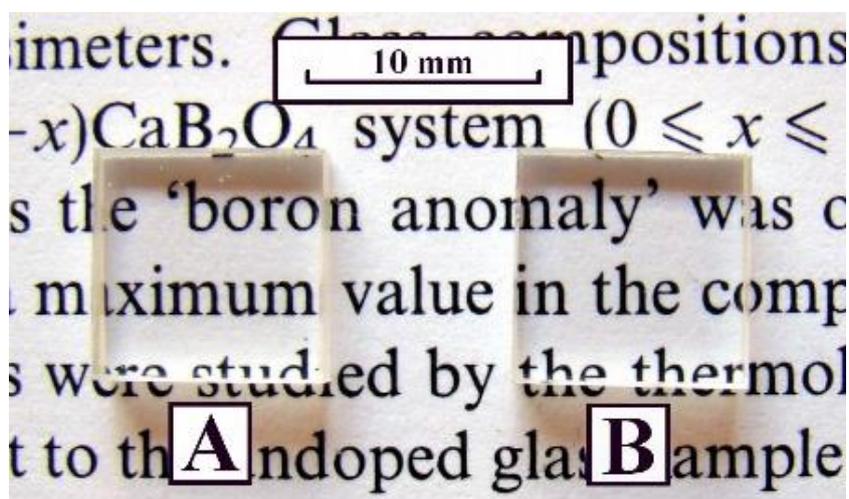
A Figura 1 ilustra o aspecto visual das amostras CaBO e CaLiBO como preparadas. Pela imagem é possível afirmar que a transparência das duas amostras é similar, e a inexistência de coloração também é observada.

**Figura 1** - Amostras CaBO e CaLiBO.



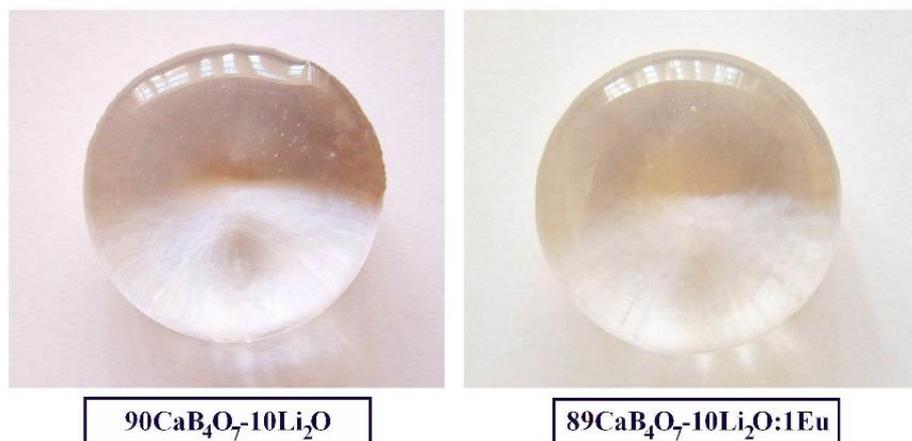
A Figura 2 ilustra o aspecto das amostras depois de terem passado pelo processo de corte/lapidação e polimento óptico, com isso é possível afirmar que a adição de Lítio não interfere na qualidade do vidro (ausência de cordas) e na transparência do mesmo.

**Figura 2** - Amostras CaBO (A) e CaLiBO (B) cortadas e polidas.



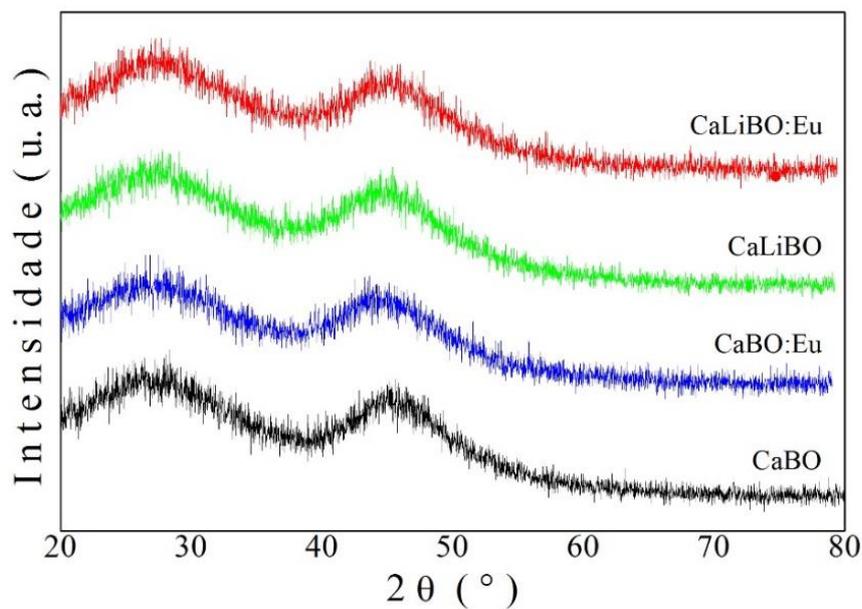
A Figura 3 traz as imagens fotográficas das amostras CaLiBO e CaLiBO:Eu. Analisando as imagens também é possível perceber que a adição de Európio não interfere significativamente na transparência do vidro.

**Figura 3** - Amostras CaLiBO e CaLiBO:Eu como preparadas.



A Figura 4 traz os resultados de Difratomia de raios X, demonstrando que todas as amostras apresentam a característica intrínseca de um sistema vítreo que é a ausência de periodicidade a longo alcance.

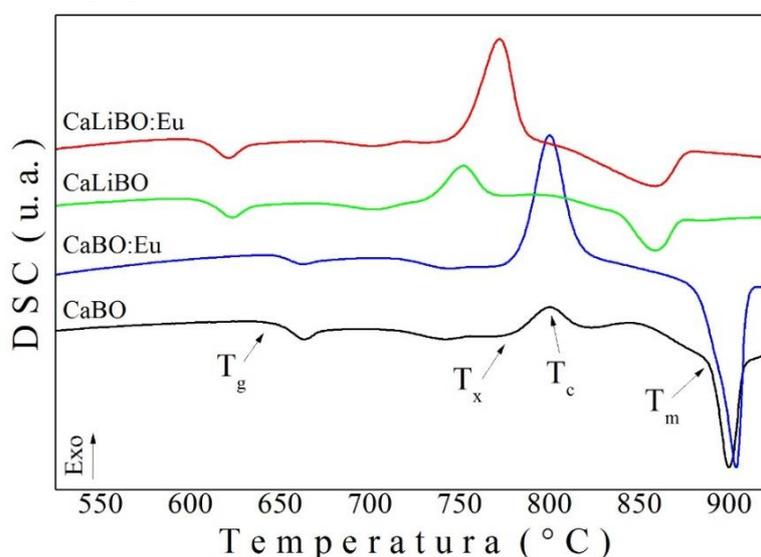
**Figura 4** - Difratomogramas de raios X das amostras estudadas.



- **Propriedades térmicas**

Na preparação de vidros fundidos homogêneos CaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são necessárias elevadas temperaturas para evitar a separação de fase líquido-líquido [11,23,24]. A adição de 10% em mol de Li<sub>2</sub>O na composição de vidro CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> impede a separação desta fase líquido-líquido, permitindo a preparação de vidros a temperaturas muito mais baixas. A Tabela 1 apresenta os dados de densidade, obtidos pelo método de Archimedes e resume os parâmetros térmicos, obtidos a partir da medições de DSC, cujas curvas são mostradas na Figura 5.

**Figura 5** - Curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC), obtidas durante aquecimento, para todas as amostras preparadas.



**Tabela 1** - Temperaturas de transição vítrea,  $T_g$ , de cristalização,  $T_x$ , de pico de cristalização,  $T_p$  e de fusão,  $T_m$ , a densidade e também a diferença obtidas para todas as composições pela análise das curvas de calorimetria  $\Delta T$  (DSC) apresentadas na Figura 5.

Amostra	Composição Nominal (%mol)	Densidade ( $\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ )	Parâmetros Térmicos ( $\pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ )				$\Delta T$ ( $\pm 4 \text{ }^\circ\text{C}$ )
			$T_g$	$T_x$	$T_c$	$T_m$	
CaBO	CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> <sup>a</sup>	2,56	648	777	800	890	129
CaBO:Eu	99CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> : Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,66	647	782	800	884	135
CaLiBO	90CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 10 Li <sub>2</sub> O	2,57	606	733	752	840	127
CaLiBO:Eu	89CaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> – 10 Li <sub>2</sub> O : Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,63	606	751	773	820	145

<sup>a</sup> CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> corresponde a composição 33,33 CaO – 66,67 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mol %.

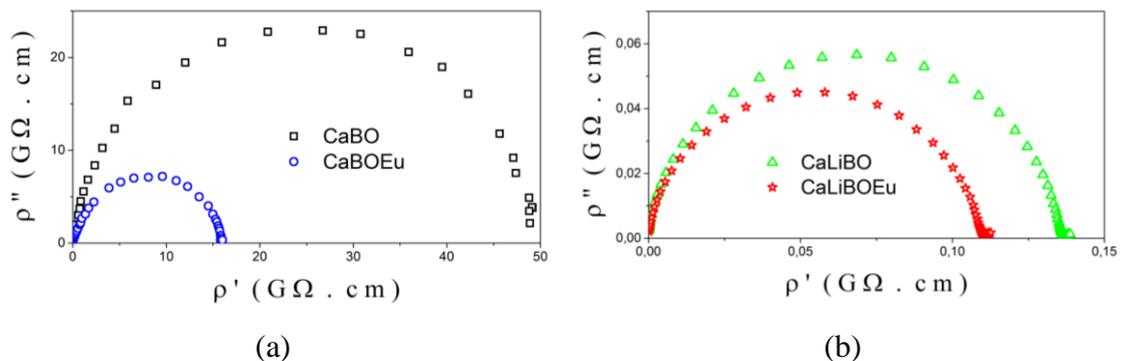
Como pode observado a partir dos resultados, a adição de 10 % em mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  à composição  $\text{CaBO}$  provoca mudanças significativas nos parâmetros térmicos sem provocar uma variação significativa nos valores de densidade. Após a adição de 1% em mol de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foi observado um aumento nos valores de densidade das amostras de  $\text{CaBO}$  e  $\text{CaLiBO}$  em consequência ao aumento da massa molecular comparado a compostos de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  ou  $\text{Li}_2\text{O}$ . O  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  aumentou a densidade dos vidros compostos de  $\text{CaBO}$  e  $\text{CaLiBO}$ , mas sua adição não afetou a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). O  $\text{Li}_2\text{O}$  quando incorporado a estrutura vítrea quebra a rede vítrea e assim reduz a temperatura de transição vítrea. Com a adição de  $\text{Li}_2\text{O}$  ao vidro  $\text{CaBO}$  foi obtida uma redução de  $T_g$  e  $T_m$  de  $40\text{ }^\circ\text{C}$  e  $50\text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente.

Os vidros estudados apresentam alta estabilidade térmica contra devitrificação. Considerando-se os parâmetros citados, a amostra  $\text{CaLiBO:Eu}$  apresenta a melhor estabilidade térmica entre os vidros estudados [24].

- **Propriedades elétricas**

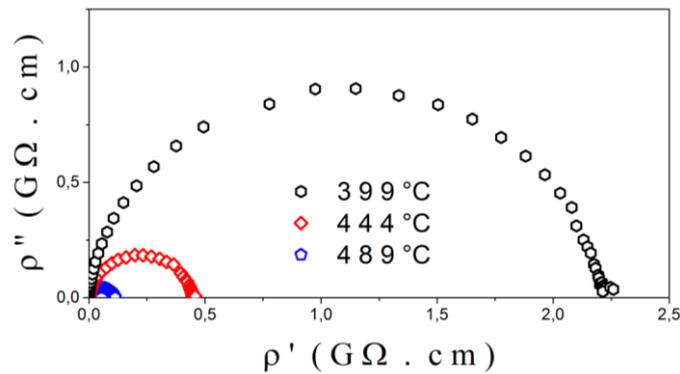
A Figura 6 traz os resultados das medidas de impedância das amostras de  $\text{CaBO}$ ,  $\text{CaBO:Eu}$ ,  $\text{CaLiBO}$  e  $\text{CaLiBO:Eu}$  à temperatura de  $489\text{ }^\circ\text{C}$ , sendo possível comparar a resistividade elétrica de cada amostra. De forma geral, apenas um semicírculo foi observado em cada espectro e os dados foram ajustados com auxílio do software comercial *ZView*, considerando um circuito paralelo  $R\parallel\text{CPE}$ , o qual é descrito pela Equação (10). A possibilidade de existirem outros semicírculos foi desconsiderada, pois as amostras estudadas eram materiais vítreos homogêneos.

**Figura 6** - Diagrama de impedância das amostras (a)  $\text{CaBO}$  e  $\text{CaBO:Eu}$ ; e (b)  $\text{CaLiBO}$  e  $\text{CaLiBO:Eu}$  à  $489\text{ }^\circ\text{C}$ .

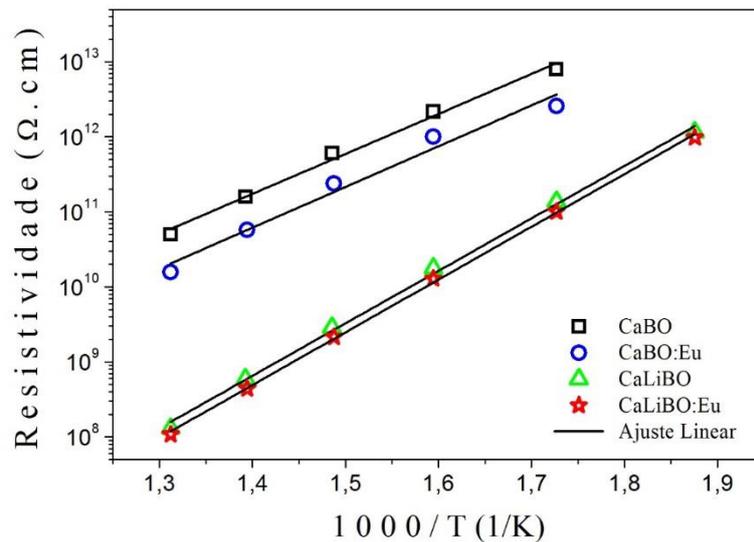


A Figura 7 ilustra a dependência com a temperatura da impedância em termos de resistividade complexa. Essa variação pode ser melhor observada na Figura 8, a qual apresenta o gráfico de Arrhenius para todas as amostras estudadas, indicando os valores de resistividade que foram convertidos a partir dos diagramas de Impedância normalizados das resistências das amostras em função do inverso da temperatura absoluta.

**Figura 7** - Diagrama de impedância para a amostra CaLiBO:Eu obtidos nas temperaturas de 399 °C, 444 °C e 489 °C.



**Figura 8** - Gráfico de Arrhenius para os valores de resistividade das matrizes vítreas CaBO, CaBO:Eu, CaLiBO e CaLiBO:Eu.



Analisando a Figura 8 pode-se notar que a adição de Lítio na composição estrutural CaBO diminui notavelmente a resistividade, isso ocorre pois o dióxido de lítio diminui o ponto de fusão e a viscosidade do vidro, com isso diminui também a resistividade da matriz vítrea. Comparado com o Lítio a adição de Európio é menos evidente na diminuição da resistividade, mas isso pode ser considerado um indicio que a adição de terras raras também diminui a resistividade de materiais vítreos.

A energia de ativação (EA) é a barreira energética para a resistividade que depende do movimento dos íons no vidro. Pode ser obtida a partir da determinação da resistividade medida em diferentes temperaturas. É importante perceber que com o aumento da temperatura, há uma diminuição na resistividade. Isto ocorre porque a temperatura tem uma influência diretamente proporcional nas vibrações da rede que, conseqüentemente, diminui a capacidade de resistividade do vidro.

A partir do comportamento linear apresentado na Figura 8 foi possível estimar os valores de energia de ativação para os processos de resistividade da matriz vítrea, que estão descritos na Tabela 2, observando que a adição de Lítio aumenta significativamente a energia aparente de ativação do processo de condução.

**Tabela 2** - Energia de ativação e resistividade elétrica à 489 °C das amostras CaBO, CaBO:Eu, CaLiBO e CaLiBO:Eu.

<b>Amostras</b>	<b>Resistividade (GΩ.cm)</b>	<b>Energia de Ativação (eV)</b>
CaBO	50,02	1,06 ± 0,05
CaBO:Eu	15,87	1,08 ± 0,09
CaLiBO	0,13	1,39 ± 0,03
CaLiBO:Eu	0,11	1,39 ± 0,02

## CONCLUSÕES

Com os resultados obtidos em laboratório e as análises feitas é possível afirmar que a adição de Lítio e/ou Európio não interferem na qualidade e nem na transparência dos vidros. O vidro CaLiBO dopado com os íons de terra rara Európio, foi o que apresentou a melhor estabilidade térmica e também a menor resistividade e uma das maiores energias de ativação. Com isso podemos concluir que adição de Lítio e Európio nas composições de vidros de tetraborato de cálcio além de não interferirem nas propriedades ópticas e estruturais, melhoram as propriedades térmicas e elétricas.

É perceptível que o Lítio possui uma maior influência nas mudanças das propriedades, principalmente na resistividade elétrica e na energia de ativação quando comparado ao Európio, mas com as análises há indícios que o Európio mesmo que com menos intensidade também interfere no deslocamento de cargas elétricas nestas matrizes vítreas.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq e à UFGD, pela bolsa concedida e apoio financeiro.

Ao grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (CCMC/IFSC/USP), pela infraestrutura de preparação das amostras vítreas.

Ao orientador José Ezequiel de Souza pela colaboração, paciência e conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento do projeto.

## REFERÊNCIAS

- [1] A. K. VARSHNEYA, Fundamentals of inorganic glasses. California: Academic Press, 1994. 570 p.
- [2] J. ZARZYCKI, Glasses and the vitreous state. Tradução de D. W. Scott e C. Massart. Cambridge: University Press, 1991. 505 p.
- [3] J. E. SHELBY, Introduction to glass science and technology. 2<sup>nd</sup> ed. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005. 291 p.
- [4] S.S. ROJAS, K. YUKIMITU, A.S.S. DE CAMARGO, L.A.O. NUNES, A.C. HERNANDES, “Undoped and calcium doped borate glass system for thermoluminescent dosimeter”. Journal of Non-Crystalline Solids, 352, 3608-3612, 2006.
- [5] D.R.S. SANTOS, et al., “Thermo-optical characteristics and concentration quenching effects in Nd<sup>3+</sup> doped yttrium calcium borate glasses”. Journal of Chemical Physics, 134, 124503, 2011.
- [6] G. TRIPATHI, V.K. RAI, S.B. RAI, “Optical properties of Sm<sup>3+</sup>:CaO-Li<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO glass and codoped Sm<sup>3+</sup>:Eu<sup>3+</sup>”. Applied Physics B, 84, 459-464, 2006.
- [7] V.K. RAI, C.B. DE ARAUJO, “Fluorescence intensity ratio technique for Sm<sup>3+</sup> doped CaLiBO glass”. Spectrochimica Acta Part A, 69, 509-512, 2008.
- [8] V.K. RAI, A. RAI, “Temperature sensing behavior of Eu<sup>3+</sup> doped tellurite and CaLiBO glasses”. Applied Physics B. 86, 333-335, 2007.
- [9] LI J. et al. “Thermally stimulated luminescence studies for dysprosium doped strontium tetraborate”. Radiation Measurements, 39, 229-233, 2005.
- [10] Y. FUKUDA, A. TOMITA, N. TAKEUCHI, “Thermoluminescence and thermally stimulated exoelectron emission in glass and sintered CaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:CuC<sub>12</sub>”. Physica Status Solidi (a), 85, K 141, 1984.
- [11] N.A. TOROPOV, Handbook of phase diagram of silicate systems, Binary Systems, vol. 1, Nauka Press, Leningrad, 1972.

- [12] J.R. MACDONALD, Impedance spectroscopy - emphasizing solid materials and systems. New York: John Wiley & Sons, 1987. 346 p.
- [13] J.R. MACDONALD, "Impedance spectroscopy". Annals of Biomedical Engineering, 20, 289-305, 1992.
- [14] A. HARRIS, et al. "Internal Characterization of Alkaline Batteries Using Impedance Spectroscopy for Parameter Identification". Conferência Proceedings of IEEE Southeastcon, Local: IEEE Jacksonville Sect, Jacksonville, FL, 04-07, 2013.
- [15] N. WAGNER, K.A. FRIEDRICH, "Application of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Fuel Cell Characterization: PEFC and Oxygen Reduction Reaction in Alkaline Solution". Fuel Cells, 9, 237-246, 2009.
- [16] D. MARECI, et al. "Application of Dynamic Electrochemical impedance Spectroscopy to the Evaluation of the Corrosion Resistance of a Historic Bronze Object in Artificial Acid Rainwater". European Journal of Science and Theology, 9, 189-199, 2013.
- [17] J.T.S. IRVINE, D.C. SINCLAIR, A.R. WEST, "Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy". Advanced Materials, 2, 132-138, 1990.
- [18] N.W. ASHCROFT, N.D. MERMIN, Solid state physics. Philadelphia: CBS Publishing Asia Ltd., 1976. 826 p.
- [19] J.E. DE SOUZA, "Cristalização induzida eletroquimicamente em vidros  $B_2O_3$ - $PbO$ - $PbF_2$  abaixo da temperatura de transição vítrea". Tese (Doutorado – Programa de Pós-Graduação em Física – Área de concentração: Física Aplicada). Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo, Edição revisada, 2010. 166 p.
- [20] W.W. WENDLANDT, Thermal analysis. 3<sup>rd</sup> ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1986. 814p.
- [21] J.R.J. DELBEN, "Estudo de propriedades térmicas, mecânicas e ópticas de vidros fluorocloroindatos". Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Araraquara, 2000. 113 f.
- [22] M.L.F. NASCIMENTO, L.A. SOUZA, E.B. FERREIRA, E.D. ZANOTTO, "Can glass stability parameters infer glass forming ability?". Journal of Non-Crystalline Solids, 351, 3296-3308, 2005.
- [23] N.P. LOWER, J.L. MCRAE, H.A. FELLER, A.R. BETZEN, S. KAPPOR, M. AFFATIGATO, S.A. FELLER, Journal of Non-Crystalline Solids, 293-295, 669-675, 2001.
- [24] S.S. ROJAS, J.E. DE SOUZA, K. YUKIMITU, A.C. HERNANDES. "Structural, thermal and optical properties of  $CaBO$  and  $CaLiBO$  glasses doped with  $Eu^{3+}$ ". Journal of Non-Crystalline Solids 398-399; 57-61, 2014.