

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALFENAS**

**ANA LUIZA BUENO RAMALHO BENGTON**

**ESTUDO DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APLICADA EM VIDROS DE  
FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO**

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2025**

**ANA LUIZA BUENO RAMALHO BENGTON**

**ESTUDO DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APLICADA EM VIDROS DE  
FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO**

Trabalho de conclusão do Programa Integrado de Ensino, Pesquisa e Extensão (PIEPEX) apresentado como um dos requisitos para conclusão do curso de Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal de Alfenas - MG.

**Orientador:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Fábيا Castro Cassanjes.  
**Coorientadora:** Dr<sup>a</sup> Gislene Batista

**POÇOS DE CALDAS/MG**

**2025**

Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal de Alfenas  
Biblioteca Campus Poços de Caldas

Bueno Ramalho Bengtson, Ana Luiza .

ESTUDO DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APLICADA EM VIDROS DE FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO / Ana Luiza Bueno Ramalho Bengtson. - Poços de Caldas, MG, 2025.

33 f. : il. -

Orientador(a): Fábica Castro Cassanjes.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Bacharelado Interdisciplinar em Ciência e Tecnologia) - Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, MG, 2025.

Bibliografia.

1. Vidros fosfatos. . 2. Tungstênio.. 3. Polarização eletrotérmica.. 4. Processos redox.. 5. Propriedades ópticas.. I. Castro Cassanjes, Fábica, orient.  
II. Título.

**ANA LUIZA BUENO RAMALHO BENGTON**

**ESTUDO DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA APLICADA EM VIDROS DE  
FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO**

A Presidente da banca examinadora abaixo assina a aprovação do Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Tecnologia pela Universidade Federal de Alfenas.

Aprovada em: 28 de novembro de 2025

Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Fábica Castro Cassanjes  
Universidade Federal de Alfenas

Assinatura:



Documento assinado digitalmente  
FABIA CASTRO CASSANJES  
Data: 09/12/2025 19:45:36-0300  
Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. Gael Yves Poirier (Avaliador)  
Universidade Federal de Alfenas

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Raphael Rodrigues Faleiros (Avaliador)  
Universidade Federal de Alfenas

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, pela força, sabedoria e proteção em todos os momentos desta jornada. Foi Ele quem me concedeu serenidade nas dificuldades e inspiração para seguir em frente com fé e determinação.

Aos meus pais, Aline e Aislan, pelo amor incondicional, apoio constante e por acreditarem em mim mesmo quando eu duvidei. Cada conquista é reflexo do incentivo, da paciência e do carinho de vocês.

Aos meus amigos, que estiveram comigo em todas as fases da vida, desde aqueles que me acompanham desde a infância até os que fiz durante a faculdade. Em especial, à minha amiga Karen, que esteve comigo em cada etapa dessa caminhada. Compartilhamos dias de risadas, cansaço, conquistas e aprendizados. A amizade, a parceria e o companheirismo de vocês tornaram essa trajetória muito mais leve e significativa.

À minha orientadora, Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup>. Fábria Castro Cassanjes, por todo o conhecimento compartilhado, pelo incentivo e pela confiança em mim depositada.

À minha coorientadora, Dr.<sup>a</sup>. Gislene Batista, que teve um papel fundamental neste projeto. Agradeço profundamente por toda a atenção, disponibilidade e orientação constante ao longo da pesquisa. Sua dedicação, paciência e comprometimento foram essenciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu grupo de pesquisa, aos técnicos de laboratório e aos funcionários da UNIFAL-MG, pelo apoio e colaboração em diferentes etapas desta jornada acadêmica.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG) pela concessão da bolsa de iniciação científica, que viabilizou a realização deste estudo e incentivou meu aprimoramento como pesquisadora.

Por fim, deixo meu sincero agradecimento a todos que, de alguma forma, contribuíram para a concretização deste trabalho.

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo preparar e estudar vidros fosfatos com altas concentrações de tungstênio e avaliar seu comportamento quando submetidos à técnica de polarização eletrotérmica. Foram preparadas amostras vítreas nos sistemas molares  $(100-x)[50MPO_3-50WO_3]-xSb_2O_3$  ( $M = Na$  ou  $K$  e  $x = 0$  ou  $4\%$ mol) e  $50MPO_3-45WO_3-5Nb_2O_5$  ( $M = Na$  ou  $K$ ) pelo método clássico de fusão-resfriamento. As análises térmicas indicaram temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) entre  $490\text{ }^\circ\text{C}$  e  $550\text{ }^\circ\text{C}$ , evidenciando especialmente que a adição de  $Nb_2O_5$  alterou a conectividade da rede vítrea. As amostras foram submetidas a ensaios de polarização eletrotérmica realizados em atmosfera de  $N_2$ , diferentes tensões elétricas, temperaturas e eletrodos de silício e/ou ITO. Observou-se que esses parâmetros influenciaram diretamente nos valores de correntes elétricas monitoradas durante os ensaios, sendo que o eletrodo de silício possibilitou maiores valores de correntes. As amostras contendo antimônio apresentaram mudança de coloração entre amarelo e azul, associadas a processos redox entre  $W^{5+}/W^{6+}$ , enquanto as amostras sem antimônio mudaram sua coloração azul para tons mais escuros, também indicando que ocorreu processos redox. Uma análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva indicou a possível migração de íons  $Na^+$  na região sob o ânodo. Esses resultados corroboram com a formação de campos elétricos internos permanentes, capazes de modificar propriedades ópticas locais. Conclui-se que os vidros fosfatos com altas concentrações de tungstênio são materiais promissores para aplicações fotônicas e em dispositivos optoeletrônicos, por possibilitarem o controle de processos redox e possivelmente a indução de propriedades ópticas não lineares por meio da polarização eletrotérmica.

**Palavras-chave:** Vidros fosfatos. Tungstênio. Polarização eletrotérmica. Processos redox. Propriedades ópticas.

## ABSTRACT

This work aimed to prepare and study phosphate glasses with high tungsten concentrations and evaluate their behavior when subjected to the electrothermal polarization technique. Glass samples were prepared in the molar systems  $(100-x)[50\text{MPO}_3-50\text{WO}_3]-x\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $M = \text{Na}$  or  $\text{K}$  and  $x = 0$  or  $4$  mol%) and  $50\text{MPO}_3-45\text{WO}_3-5\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $M = \text{Na}$  or  $\text{K}$ ) using the traditional melt-quenching method. Thermal analyses indicated glass transition temperatures ( $T_g$ ) varying from  $490$  °C to  $550$  °C, demonstrating especially that the addition of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  modified the connectivity of the glass network. The samples were subjected to electrothermal polarization tests performed under a  $\text{N}_2$  atmosphere, at different electrical voltages, temperatures, and with electrodes of silicon and/or ITO. It was observed that these parameters influenced directly the values of electrical currents monitored during the tests, with the silicon electrode presenting higher current values. Samples containing antimony showed a color modification from yellow to blue, associated with redox processes between  $\text{W}^{5+}/\text{W}^{6+}$ , while samples without antimony changed their blue color to darker shades, also indicating that redox processes occurred. An Energy Dispersive Spectroscopy analysis indicated the possible migration of  $\text{Na}^+$  ions in the region under the anode. These results corroborate the formation of permanent internal electric fields, capable of modifying local optical properties. It is concluded that phosphate glasses with high concentrations of tungsten are promising materials for photonic applications and in optoelectronic devices, as they allow the control of redox processes and possibly the induction of nonlinear optical properties through electrothermal polarization.

**Keywords:** Phosphate glasses. Tungsten. Electrothermal polarization. Redox processes. Optical properties.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Representação bidimensional de: (a) estrutura cristalina e (b) estrutura vítrea.....	11
Figura 2 – Diagrama de volume <i>versus</i> temperatura para formação de vidros e cristais..	12
Figura 3 - Esquema do processo de preparação do vidro.....	17
Figura 4 - Equipamento DSC. ....	18
Figura 5 - Esquema dos ensaios de Polarização eletrotérmica: (a) montagem e (b) tratamento térmico e campo elétrico em função do tempo.....	20
Figura 6 - Equipamento de polarização eletrotérmica.....	20
Figura 7- Vidro fosfatos de sódio ou potássio com alta concentração de tungstênio. ....	21
Figura 8 - Curva de DSC dos vidros fosfatos com alta concentração de tungstênio.	22
Figura 9 - Curva de corrente elétrica durante a polarização eletrotérmica do vidro de composição: $96[50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3]-4\text{Sb}_2\text{O}_3$ .....	24
Figura 10- Amostra Na50W4Sb após polarização eletrotérmica em diferentes condições. ....	24
Figura 11- Amostra K45W após polarização eletrotérmica em diferentes condições. ....	26

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química das amostras vítreas e temperaturas utilizadas no preparo das amostras.....	18
Tabela 2 - Parâmetros experimentais de polarização eletrotérmica aplicada aos vidros fosfatos com tungstênio com variação de composição e eletrodos.	21
Tabela 3 - Temperatura de transição vítrea Tg das amostras.....	22
Tabela 4 - Resultado de EDS para amostra Na50WSb (1) do lado do ânodo, região polarizada e não polarizada.....	25
Tabela 5 - Parâmetros de polarização eletrotérmica e resposta de corrente nas amostras de vidros polarizados.....	27

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>9</b>
2.1 OBJETIVO GERAL .....	9
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	9
<b>3 REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	<b>10</b>
3.1 VIDROS: CONCEITOS .....	10
3.2 VIDROS FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO .....	13
3.3 POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM VIDROS.....	14
<b>4 METODOLOGIA</b> .....	<b>16</b>
4.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS .....	16
4.2 ANÁLISE TÉRMICA .....	18
4.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA DOS VIDROS .....	19
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>21</b>
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>28</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>29</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O vidro é amplamente utilizado em diversas áreas, desde o cotidiano até setores como a ciência, a indústria e as artes, graças à sua capacidade de ser moldado para diferentes finalidades, devido à sua versatilidade estrutural e funcional. Diferentes composições químicas permitem obter materiais com propriedades ópticas, mecânicas, térmicas e elétricas variadas, o que possibilita sua aplicação em inúmeros dispositivos tecnológicos. A combinação de ampla capacidade de processamento, durabilidade e baixo custo de algumas formulações torna o vidro um material essencial na vida moderna.

No entanto, a definição exata do que é o estado vítreo ainda é debatida entre os cientistas. Alguns autores preferem chamá-lo de "sólido não cristalino", ou ainda, considerado como um material amorfo. Uma definição que pode ser considerada mais geral consiste em "vidros são materiais sólidos não cristalinos que apresentam o fenômeno de transição vítrea" (ZARZYCKI, 1991).

A polarização eletrotérmica é uma técnica no qual é aplicada uma tensão elétrica em um material dielétrico, como os vidros, que se encontra sob aquecimento e que resulta na separação de cargas dentro do material, criando um campo elétrico interno permanente. Isso ocorre devido ao movimento de íons, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , resultando em uma distribuição de carga desigual. Com a camada de depleção formada, após a tensão ser removida quando o material é retornado a temperatura ambiente, é possível, dentre outros, observar fenômenos ópticos não lineares, tais como, a Geração de Segundo Harmônico. Como descrito por Batista (2024), vidros fosfatos com alta concentração de nióbio e tântalo já apresentaram resultados promissores em termos de polarização térmica. O interesse de realizar o estudo em vidros fosfatos contendo alta concentração de tungstênio deriva das similaridades entre estes materiais, uma vez que nióbio, tântalo e tungstênio possuem comportamento químico semelhante em matrizes fosfatadas: todos atuam como formadores/modificadores de rede, apresentam alta polarizabilidade e podem influenciar processos redox, afetando diretamente as propriedades ópticas. Além disso, no caso do tungstênio, este pode alterar o estado de oxidação, alterando as propriedades ópticas; e, portanto, a técnica pode ser utilizada visando um controle das propriedades fotossensíveis.

A relevância desse tema está associada ao desenvolvimento de materiais

com propriedades ajustáveis em escala micrométrica, permitindo a modificação localizada de características como índice de refração, absorção óptica, luminescência e reatividade superficial. Dessa forma, vidros fosfatos contendo tungstênio polarizados termicamente se destacam como materiais promissores para aplicações fotônicas avançadas.

Neste contexto, o presente trabalho visou a preparação de vidros fosfatos contendo altas concentrações de tungstênio, com e sem adição de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , produzidos pelo método clássico de fusão-resfriamento. Foram determinadas as temperaturas características dessas matrizes por meio de análise térmica (DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial), e posteriormente os vidros foram submetidos à técnica de polarização eletrotérmica em diferentes configurações de eletrodos, tensões e temperaturas. As amostras polarizadas foram avaliadas quanto à sua resposta elétrica (corrente), modificações ópticas (variações na coloração das amostras) e possíveis processos redox induzidos, permitindo compreender a influência da composição e das condições experimentais na eficiência da polarização eletrotérmica. Assim, este estudo buscou avançar na compreensão do comportamento desses materiais e apontar seu potencial para aplicações fotônicas e dispositivos baseados em propriedades ópticas não lineares.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Preparar vidros fosfatos com alta concentração de tungstênio e estudar seu comportamento quando submetidos a técnica de polarização eletrotérmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Preparar amostras vítreas nos sistemas  $(100-x)[50\text{MPO}_3-50\text{WO}_3]-x\text{Sb}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$  e  $x=0$  ou  $4$ ) e  $50\text{MPO}_3-45\text{WO}_3-5\text{Nb}_2\text{O}_5$  ( $\text{M}=\text{Na}$  ou  $\text{K}$ ) por fusão-resfriamento;
- b) Caracterizar as propriedades térmicas por DSC para determinação das temperaturas características;
- c) Para as composições estudadas, obter peças polidas em espessuras de 1mm

- ou 1,3mm;
- d) Submeter as amostras vítreas a ensaios de polarização eletrotérmica variando eletrodos, temperaturas e voltagem;
  - e) Avaliar o efeito da polarização eletrotérmica nas amostras polarizadas.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 VIDROS: CONCEITOS

O vidro pode ser considerado um material sólido não cristalino, tradicionalmente obtido por meio do resfriamento rápido de um líquido fundido, processo que impede a organização ordenada a longo alcance dos átomos em uma estrutura cristalina (CALLISTER; RETHWISCH, 2021). Essa ausência de ordem periódica é o que define o estado vítreo. Historicamente, os vidros começaram a ser produzidos por civilizações antigas, como egípcios e mesopotâmicos, por volta de 3.000 a.C., sendo inicialmente utilizados na fabricação de joias e utensílios decorativos. Com o passar dos séculos, a tecnologia de fabricação de vidros evoluiu consideravelmente, permitindo o desenvolvimento de vidros com propriedades específicas, destinados a aplicações ópticas, elétricas, eletrônicas e biomédicas.

O vidro é considerado um material extremamente versátil devido à sua ampla gama de propriedades, como transparência à luz visível, alta resistência química, estabilidade térmica e possibilidade de modificação estrutural. Sua versatilidade se deve, principalmente, à natureza da sua estrutura atômica e ao fenômeno da transição vítrea, que define seu comportamento físico, térmico e mecânico.

A estrutura atômica do vidro é uma das principais características que o diferenciam dos materiais cristalinos. Enquanto em um sólido cristalino os átomos estão organizados de maneira periódica e repetitiva, no vidro eles se distribuem de forma desordenada, sem apresentar simetria ou periodicidade de longo alcance (ZANOTTO, 2013). Essa ausência de organização é o que confere ao vidro o seu caráter amorfo.

Em termos estruturais, a maioria dos vidros é formada por uma rede tridimensional contínua de unidades estruturais básicas. Em vidros de óxidos, essas

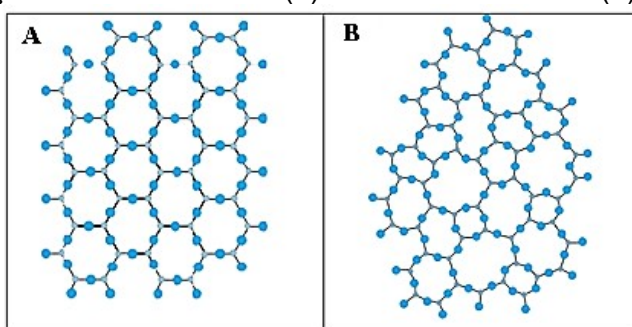
unidades são frequentemente tetraedros, como o ( $\text{SiO}_4^{4-}$ ) no caso dos vidros de silicato, ou grupos fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) no caso dos vidros de fosfato. Esses grupos estão interligados por átomos de oxigênio que formam pontes entre os tetraedros, criando uma rede irregular e complexa (JINGPING, 2022).

Essa desordem na disposição dos átomos causa importantes implicações nas propriedades do material. Por exemplo, o vidro apresenta isotropia, ou seja, suas propriedades físicas (como índice de refração, dureza e condutividade térmica) são as mesmas em todas as direções, diferentemente de um cristal. Além disso, a estrutura amorfa influencia diretamente na resistência mecânica, na transparência óptica e na resposta térmica do material (CALLISTER; RETHWISCH, 2021).

A flexibilidade composicional dos vidros também é uma consequência direta dessa estrutura desordenada. A rede vítrea pode incorporar diferentes cátions, que são chamados de modificadores (como  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ou  $\text{Pb}^{2+}$ ), que alteram propriedades como densidade, viscosidade e ponto de fusão. Assim, o estudo da estrutura atômica é essencial para compreender o comportamento de diferentes tipos de vidros e otimizar suas aplicações tecnológicas (HAMMI et al., 2025).

A diferença entre a disposição ordenada dos átomos em uma estrutura cristalina e a organização desordenada típica dos vidros pode ser observada na Figura 1, que ilustra a comparação entre ambas as estruturas (GONÇALVES, 2014).

Figura 1 - Representação bidimensional de: (a) estrutura cristalina e (b) estrutura vítrea



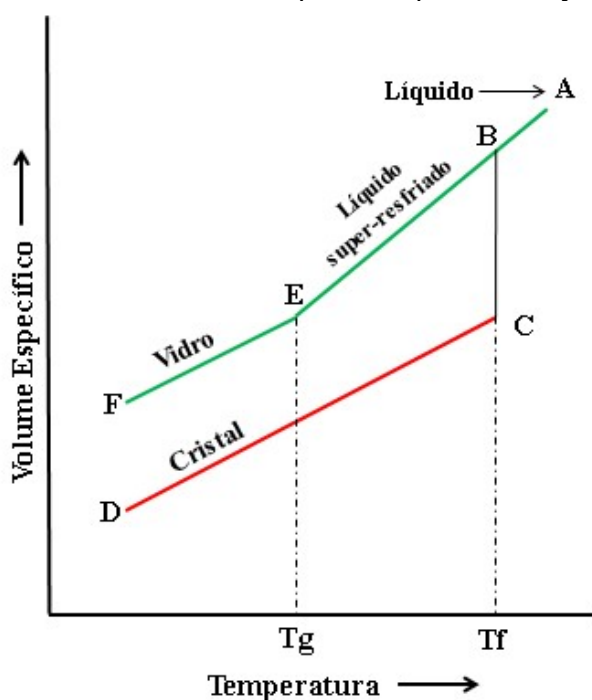
Fonte: GONÇALVES (2014).

A transição vítrea é outro conceito fundamental para o entendimento dos materiais vítreos. Diferente da cristalização, que ocorre em uma temperatura bem definida, a transição vítrea acontece de maneira gradual, em uma faixa de temperatura. O processo de preparo do vidro através do método de fusão-resfriamento pode ser compreendido através da Figura 2, no qual é apresentada a

variação do volume em função da temperatura. No caso dos materiais cristalinos, o líquido (fundido) é resfriado lentamente, passando do ponto A para o B, e assim resfriado do ponto C ao D, com a diminuição do volume. No caso dos vidros, o resfriamento é rápido, e durante esse processo, o material passa do estado líquido super-resfriado (região entre os pontos B e E) para o estado sólido não cristalino (região abaixo do ponto E) sem que haja formação de cristais; e apresenta maior volume quando comparado ao material cristalino de mesma massa (KIM et al., 2023). À medida que o líquido é resfriado, a mobilidade dos átomos diminui progressivamente. Em um determinado ponto (E), conhecido como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), o movimento atômico torna-se tão restrito que o material se comporta como um sólido, embora mantenha a estrutura desordenada característica do estado líquido (ZHANG et al., 2024). Assim, abaixo de  $T_g$ , o vidro é rígido e frágil; acima dela, torna-se mais viscoso e maleável.

A  $T_g$  não é um valor fixo, mas depende da composição química do vidro e da taxa de resfriamento durante sua formação. Por exemplo, a presença de certos modificadores de rede pode diminuir a  $T_g$ , tornando o vidro mais facilmente moldável, enquanto a introdução de formadores de rede tende a aumentá-la. Essa propriedade é de extrema importância prática, pois influencia o processamento térmico, a resistência ao calor e a estabilidade estrutural do vidro (AL-GHAMDI et al., 2024).

Figura 2 – Diagrama de volume *versus* temperatura para formação de vidros e cristais



Fonte: BATISTA; VIANNA (2022).

### 3.2 VIDROS FOSFATOS COM TUNGSTÊNIO

Os vidros fosfatos têm despertado grande interesse científico desde meados do século XX devido às suas propriedades estruturais diferenciadas e à versatilidade química de suas matrizes. São materiais amplamente estudados por apresentarem facilidade de preparação, relativo baixo ponto de fusão, alta solubilidade para íons terras raras e grande capacidade de incorporação de diferentes elementos metálicos (BATISTA, 2024).

A rede vítrea dos fosfatos é composta por unidades estruturais do tipo ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), que podem se organizar em diferentes conectividades conhecidas como unidades  $Q^n$  (onde  $n$  indica o número de oxigênios ponte por tetraedro). Essa estrutura aberta e menos densa do que os tradicionais silicatos, favorece a incorporação de modificadores e óxidos metálicos. Contudo, os vidros fosfatos puros tendem a ser higroscópicos e apresentar baixa estabilidade química, o que limita suas aplicações tecnológicas. Essa limitação pode ser superada pela adição de óxidos de metais pesados, como  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  e  $\text{WO}_3$ , que promovem o aumento da estabilidade térmica e química, além de melhorar a eficiência quântica de íons luminescentes dopados na matriz (BATISTA, 2024).

O tungstênio (W), quando incorporado sob a forma de óxido ( $\text{WO}_3$ ), pode atuar tanto como formador quanto como modificador de rede, dependendo de sua concentração e das condições de preparo. Esse elemento apresenta a capacidade de alternar entre diferentes estados de oxidação, principalmente  $\text{W}^{6+}$  e  $\text{W}^{5+}$ , o que favorece a ocorrência de processos redox (ou oxirredução) dentro da matriz vítrea (KIM et al., 2010). Essas reações de oxirredução podem provocar mudanças visíveis na coloração do vidro, com variações entre tons azulados e amarelados, e também influenciam propriedades ópticas e eletrônicas, como *bandgap* e índice de refração. Sabe-se que os vidros com altas concentrações de  $\text{WO}_3$  são de cor azul escura ou preta devido às espécies reduzidas de tungstênio ( $\text{W}^{5+}$ ) na rede vítrea (POIRIER et al, 2006).

Do ponto de vista das aplicações, a combinação de propriedades estruturais, ópticas e de oxirredução torna os vidros fosfatos contendo tungstênio materiais de

grande potencial para dispositivos fotônicos ativos. A possibilidade de controlar espacialmente os estados de oxidação do tungstênio por meio de polarização eletrotérmica pode permitir a criação de padrões micrométricos com propriedades ópticas e elétricas ajustáveis, abrindo caminho para o desenvolvimento de sensores e sistemas de armazenamento óptico de informação.

### 3.3 POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA EM VIDROS

A polarização eletrotérmica (no inglês, *electrothermal polarization*) é uma técnica que visa modificar propriedades de materiais dielétricos, como os vidros, através da aplicação de um campo elétrico enquanto o material é aquecido, em geral, até próximo de sua temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). Durante esse processo, íons móveis presentes no vidro, como  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ , migram do ânodo para o cátodo. Quando a amostra é resfriada lentamente, mantendo-se o campo elétrico aplicado, a configuração de carga é “congelada” e um campo elétrico estático permanente é implantado sob a superfície do vidro. Após a interrupção da tensão, a amostra está polarizada, e uma camada de depleção é obtida no material, criando um campo elétrico interno permanente com a direção oposta à tensão aplicada durante a polarização (BATISTA, 2024; DUSSAUZE et al., 2016; LEPICARD, 2016).

Esse campo elétrico interno quebra a centrossimetria que os vidros apresentam (pois estes são materiais isotrópicos), podendo então apresentar efeitos ópticos não lineares de segunda ordem, como a Geração de Segundo Harmônico (SHG, do inglês *Second Harmonic Generation*). Para que a SHG ocorra de forma eficiente, o material não deve apresentar centro de simetria, pois estruturas centrossimétricas anulam os termos de segunda ordem da polarização não linear. Assim, a polarização eletrotérmica pode induzir uma quebra dessa centrossimetria através do campo elétrico estático induzido (BATISTA, 2024; DUSSAUZE et al., 2016; LEPICARD, 2016).

A SHG é um fenômeno óptico não linear no qual dois fótons de mesma frequência interagem simultaneamente com um meio material, originando um novo fóton com frequência duplicada e, conseqüentemente, metade do comprimento de onda inicial. É importante considerar que os fenômenos ópticos não lineares são

aqueles que ocorrem com luz de alta intensidade, que corresponde aproximadamente ao campo interatômico (campo que mantém o elétron ligado ao núcleo), que é em torno de  $1 \cdot 10^8 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Esse processo resulta da resposta não linear da polarização elétrica do meio à intensidade do campo óptico incidente e é amplamente explorado em conversão de frequência, lasers e sistemas de telecomunicações (BOYD, 2008).

Alguns fatores podem influenciar na resposta do material quando submetidos à polarização eletrotérmica, como:

- Composição do vidro: a presença de íons de “metais pesados” ( $\text{W}^{6+}$ ,  $\text{Nb}^{5+}$ ,  $\text{Ta}^{5+}$ ) aumenta a polarizabilidade eletrônica, podendo potencializar a SHG (BATISTA, 2024).
- Tensão: valores elevados ( $>1\text{kV}$ ) aceleram a migração iônica, mas podem causar ruptura dielétrica.
- Espessura: amostras mais finas a migração iônica ocorre com maior facilidade.
- Temperatura: deve estar abaixo da cristalização para preservar a natureza não cristalina.
- Configuração de eletrodos: eletrodos no ânodo de Si ou ITO (óxido de estanho e índio) influenciam a condutividade e estabilidade térmica.

Diversos estudos já mostraram resultados interessantes utilizando vidros borofosfatos com nióbio, especialmente com alta concentração de nióbio (DUSSAUZE *et al.*, 2006; DUSSAUZE *et al.* 2016, KARAM *et al.*, 2020). Batista (2024) demonstrou que vidros fosfatos contendo elevados teores de tântalo, quando polarizados eletrotermicamente, apresentam forte resposta de SHG e alta estabilidade do campo interno. Sendo assim, surge o interesse de realizar o estudo em vidros fosfatos contendo alta concentração de tungstênio.

Nos vidros fosfatos contendo tungstênio, a presença de óxido de tungstênio VI ( $\text{WO}_3$ ) exerce papel fundamental na modificação da rede vítrea e no aumento da polarizabilidade eletrônica. O tungstênio, capaz de alternar entre diferentes estados de oxidação, favorece a formação de centros redox ativos, que contribuem para a intensificação da resposta não linear (FELLER *et al.*, 2010; ZHANG *et al.*, 2013).

Assim, os vidros fosfatos com tungstênio submetidos à polarização eletrotérmica representam uma classe promissora de materiais fotônicos funcionais.

É importante destacar que não apenas as propriedades como SHG são importantes, mas a modificação na superfície do material permite variações, por exemplo, do índice de refração ou mesmo na reatividade química. No caso da utilização de eletrodos microestruturados, é possível realizar estas variações em escalas micrométricas (BATISTA, 2024). Logo, a capacidade de exibir efeitos ópticos não lineares induzidos em uma matriz originalmente amorfa abrem novas perspectivas para o desenvolvimento de dispositivos integrados de conversão de frequência, moduladores ópticos e sistemas de comunicação de alta eficiência, consolidando o interesse científico no estudo da geração de segundo harmônico e de controle de propriedades redox em vidros polarizados.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS VIDROS

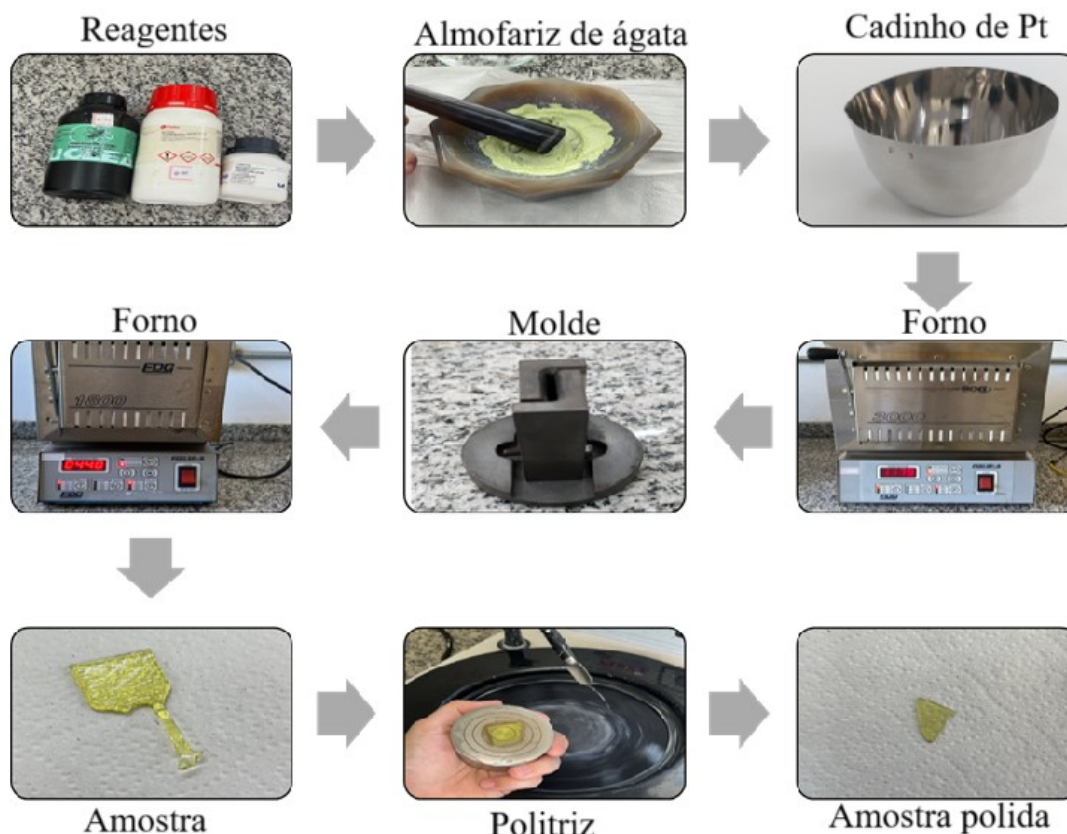
Neste trabalho, foram preparadas amostras vítreas nos sistemas com composições molares:  $(100-x)[50MPO_3-50WO_3]-xSb_2O_3$  ( $M = Na$  ou  $K$  e  $x = 0$  ou  $4\%$ mol) e  $50MPO_3-45WO_3-5Nb_2O_5$  ( $M = Na$  ou  $K$ ). O preparo dos vidros foi realizado pelo método clássico de fusão-resfriamento. Para o preparo dos vidros foram utilizados reagentes de partida de grau analítico: fosfato de sódio monobásico anidro ( $NaH_2PO_4$ ) ou fosfato de potássio monobásico anidro ( $KH_2PO_4$ ), óxido de tungstênio VI ( $WO_3$ ), óxido de antimônio III ( $Sb_2O_3$ ) e óxido de nióbio ( $Nb_2O_5$ ). Com base na massa de cada amostra vítrea a ser preparada, as quantidades de reagentes foram determinadas por meio de cálculos estequiométricos, de acordo com a composição molar. Após a pesagem, os reagentes foram misturados e homogeneizados por 30 minutos em um almofariz de ágata. Estes reagentes foram levados para o cadinho de platina, o qual suporta altas temperaturas e por ser inerte com a amostra.

Após a fusão, o líquido foi vertido em um molde de aço inoxidável já aquecido a uma temperatura próxima da sua  $T_g$ , e levado novamente para o forno para realizar o recozimento. O processo de recozimento é um tratamento térmico aplicado ao vidro com o objetivo de reduzir as tensões internas que surgem durante o processo de resfriamento rápido ou desigual. Nesse procedimento, a temperatura deve estar abaixo da  $T_g$ , para não causar alterações estruturais no vidro. Neste trabalho o recozimento foi realizado aproximadamente  $20-40^\circ C$  abaixo da respectiva

Tg de cada vidro. Os valores das respectivas Tg foram obtidas através de análise térmica.

As etapas que foram descritas sobre o processo de preparação dos vidros estão esquematizadas na Figura 3.

Figura 3 - Esquema do processo de preparação do vidro



Fonte: Autor (2025).

Os dados específicos de preparo de cada amostra estão dispostos na Tabela 1: a composição das amostras vítreas, nomenclatura utilizada ao longo do texto e temperaturas utilizadas no preparo (fusão e recozimento). Após o recozimento, essas amostras foram polidas na politriz, utilizando lixas abrasivas de carbeto de silício (SiC) em granulometrias decrescentes (ex.: 400, 800, 1200 e 2400 mesh) sob irrigação com água, e para finalizar utilizou-se um tecido de polimento macio com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , para obtenção de um acabamento superficial de alta qualidade. O processo resultou em amostras com espessuras uniformes, variando entre 1,0 ou 1,3 mm, verificadas por paquímetro digital.

Estas espessuras foram definidas para que durante os ensaios de polarização

eletrotérmica fosse primeiramente estabelecido um parâmetro de comparação, uma vez que a espessura da amostra é um dos parâmetros que influencia na resposta final do material, além de essas espessuras mais finas facilitarem o movimento dos íons sob a influência do campo elétrico, promovendo uma polarização mais efetiva.

Tabela 1 - Composição das amostras vítreas e temperaturas utilizadas no preparo das amostras.

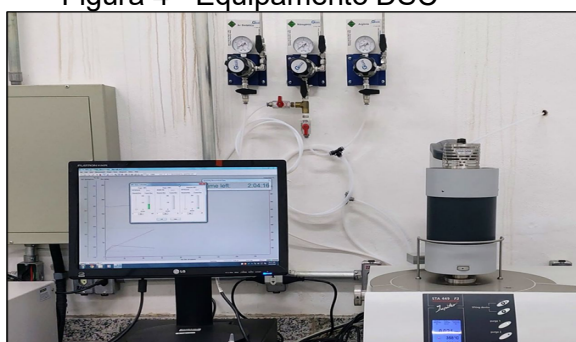
Composição	Nomenclatura	Temperatura de fusão	Temperatura de recozimento
50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>	Na50W	1050°C	475°C
50KPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub>	K50W	1000°C	480°C
96[50NaPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub> ] -4Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na50W4Sb	1100°C	450°C
96[50KPO <sub>3</sub> -50WO <sub>3</sub> ] -4Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K50W4Sb	1000°C	460°C
50NaPO <sub>3</sub> -45WO <sub>3</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Na45W5Nb	1200°C	1200°C
50KPO <sub>3</sub> -45WO <sub>3</sub> -5Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	K45W5Nb	1100°C	500°C

Fonte: Autor (2025).

## 4.2 ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica foi realizada utilizando a técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*), sendo necessária para identificar as temperaturas características dos vidros que foram então utilizadas no seu preparo. A medida foi feita na amostra em *bulk* no equipamento DSC 200F3 (Netzsch - Figura 4) entre 100 a 600°C, taxa de aquecimento de 10°C/min, fluxo de gás N<sub>2</sub> de purga 50 mL/min e de proteção 20 mL/min, em cadinho de alumínio tampado.

Figura 4 - Equipamento DSC



Fonte: Autor (2025).

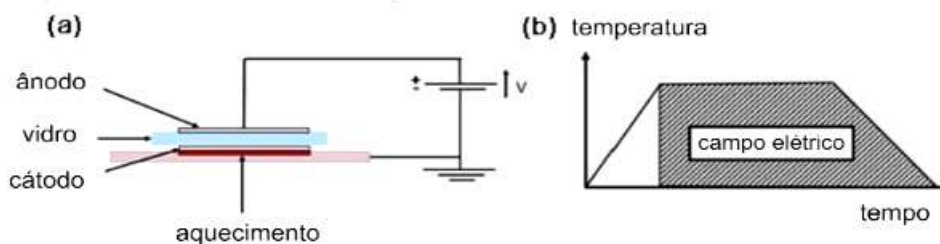
### 4.3 ENSAIOS DE POLARIZAÇÃO ELETROTÉRMICA DOS VIDROS

Os vidros após polimento foram submetidos a polarização eletrotérmica, exceto a amostra  $50\text{KPO}_3\text{-}50\text{WO}_3$  (K50W), pois a amostra quebrou diversas vezes durante a etapa de polimento, assim não foi possível realizar a sua polarização. Para os ensaios foram utilizados eletrodos de dimensões  $0,5 \times 0,5 \text{ cm}$ . No ânodo, utilizou eletrodos de silício ou de ITO (óxido de índio e estanho) e no cátodo apenas de silício. O ITO além de serem condutores, são transparentes, isso é bom porque deixa a luz passar enquanto funciona como eletrodo; eletrodos de Si (silício) que é um semicondutor com boa estabilidade térmica e química, o que o torna adequado para atuar como eletrodo em altas temperaturas. Esses eletrodos foram limpos com acetona e/ou álcool e os lados do eletrodo sem ITO para se tornarem condutores foram pintados com tinta de prata condutora, a fim de garantir a condutividade.

O processo de polarização eletrotérmica foi realizado em atmosfera controlada de gás nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) de alta pureza, com fluxo contínuo para evitar oxidação dos materiais e degradação dos eletrodos durante o aquecimento. A atmosfera inerte também garantiu a reprodutibilidade das condições experimentais, minimizando interferências de espécies reativas como  $\text{H}_2\text{O}$ .

Para os ensaios de polarização foi realizada a montagem (Figura 5) no formato “sanduíche”, posicionando-se a amostra entre dois eletrodos planos: o cátodo em sua face inferior e o ânodo em sua face superior. Foram utilizados eletrodos de Si ou ITO, e quando necessário aplicou-se tinta de prata para garantir o bom contato elétrico. Um *coverslip*, que corresponde a uma lâmina de borossilicato de  $150 \mu\text{m}$  de espessura, foi colocado entre o cátodo e o vidro para proteger a superfície durante o aquecimento e funcionar como um “eletrodo aberto” para a migração de sódio ou potássio. Ao atingir a temperatura de polarização, a tensão estabelecida foi aplicada, numa tentativa de fazer com que cátions como  $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$  migrassem em direção ao cátodo, formando uma camada de depleção sob o ânodo. Durante o resfriamento, a tensão foi mantida para que essa separação de cargas fosse “congelada”, resultando em um campo elétrico interno permanente após o desligamento da tensão.

Figura 5 - Esquema dos ensaios de polarização eletrotérmica: (a) montagem e (b) tratamento térmico e campo elétrico em função do tempo



Fonte: Traduzido de LEPICARD (2016).

A Figura 6 está apresentado o equipamento utilizado para realizar a polarização eletrotérmica.

Figura 6 - Equipamento de polarização eletrotérmica



Fonte: Autor (2025).

As amostras que foram submetidas a ensaios de Polarização eletrotérmica e as condições dos ensaios estão apresentadas na Tabela 2. Ressalta-se que todas as amostras possuíam espessura de 1,3 mm (que foi possível polir sem quebrar), exceto a primeira amostra da Tabela 2, que foi polida até 1mm.

Tabela 2 - Parâmetros experimentais de polarização eletrotérmica aplicada aos vidros fosfatos com tungstênio com variação de composição e eletrodos.

Amostra	Eletrodos (cátodo-ânodo)	Parâmetros
Na50W4Sb	Si-Si	300°C 1kV
Na50W4Sb	Si-ITO	300°C 700V
Na50W4Sb	Si-ITO	300°C 850V
Na50W4Sb	Si-Si	300°C 1,5kV
Na45W5Nb	Si-Si	300°C 1kV
K50W4Sb	Si-ITO	330°C 1,5kV
K50W4Sb	Si-ITO	330°C 1,7kV
K45W5Nb	Si-ITO	350°C 1,8 kV
K45W5Nb	Si-Si	350°C 1,2 kV

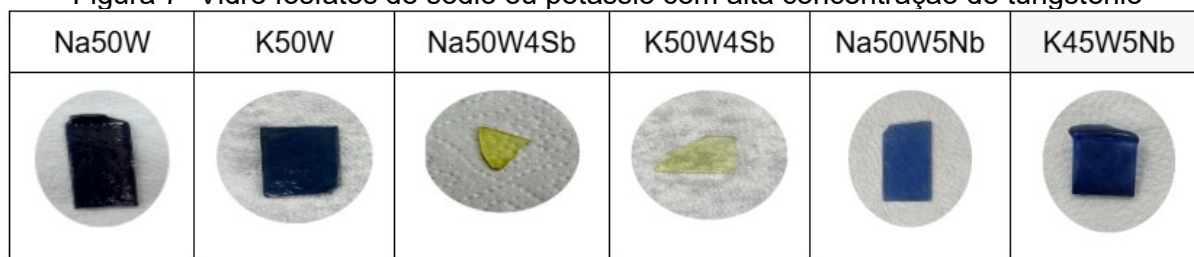
Fonte: Autor (2025).

A amostra Na50W4Sb polarizada sob tensão de 1kV (primeira amostra apresentada na tabela) em uma temperatura de 300°C, Si-Si, foi analisada dentro e fora da região polarizada, do lado do ânodo através de medida de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), para verificar a migração dos íons móveis neste vidro.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Foi possível preparar vidros fosfatos de sódio ou potássio com alta concentração de tungstênio, tanto sem antimônio quanto com adição de antimônio, utilizando a metodologia descrita, conforme as imagens da Figura 7.

Figura 7- Vidro fosfatos de sódio ou potássio com alta concentração de tungstênio



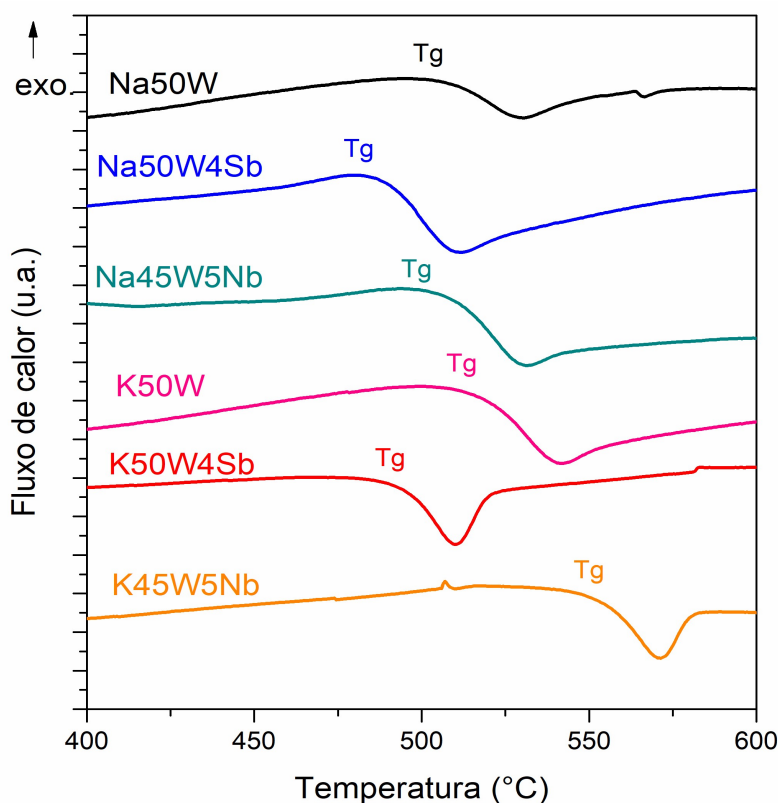
Fonte: Autor (2025).

Conforme pode ser observado pela Figura 7, as amostras que não possuem antimônio (Sb) apresentaram cor azul, enquanto as amostras contendo Sb são amarelas. Essa variação é atribuída às mudanças nos estados de oxidação do tungstênio em função dos processos redox que é facilitado pela presença do

antimônio. De acordo com Lima (2014), os vidros fosfatos contendo  $WO_3$  apresentam uma coloração azul escura, atribuída às transições d-d causadas pela presença de espécies reduzidas  $W^{5+}$  e  $W^{4+}$ . Ao ser adicionado ao sistema, o óxido de antimônio reage com o oxigênio, sofrendo, portanto, uma oxidação, e os átomos de  $Sb^{5+}$  oxidam os átomos de  $W^{5+}$  para  $W^{6+}$ .

A Figura 8 apresenta as curvas de DSC dos vidros, realizadas a fim de se obter os valores de temperaturas de transição vítrea, que estão dispostos na Tabela 3 e que foram utilizadas especialmente para se escolher as temperaturas para realizar o recozimento dos vidros na obtenção de peças. Os valores das  $T_g$  foram obtidos através do método das intercepções das retas tangentes.

Figura 8 - Curva de DSC dos vidros fosfatos com alta concentração de tungstênio



Fonte: Autor (2025).

Tabela 3 – Temperatura de transição vítrea  $T_g$  das amostras.

Amostra	$T_g$ (°C)	Amostra	$T_g$ (°C)
Na50W	505	K50W	515
Na50W4Sb	490	K50WSb	495
Na45W5Nb	550	K45WNb	550

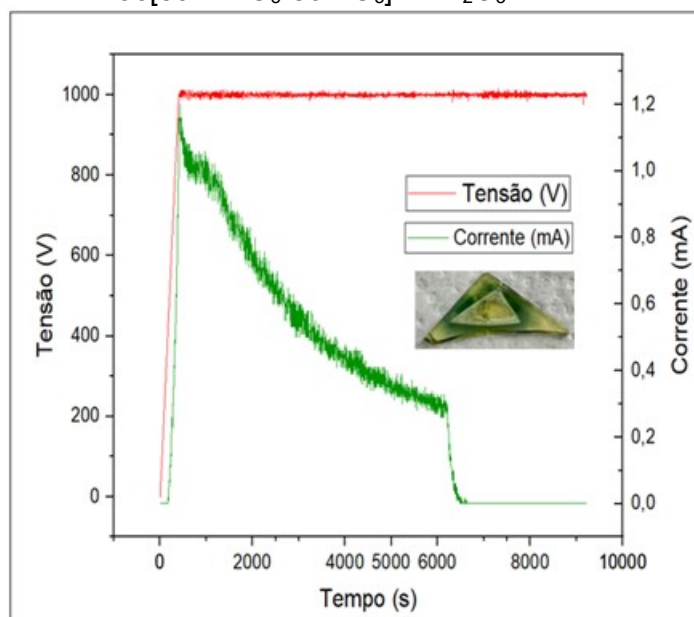
Fonte: Autor (2025).

O valor da  $T_g$  variou entre 490 e 550°C, estando dentro dos valores obtidos

nos vidros de fosfatos de tungstênio estudados por Lima (2014). Esses valores de  $T_g$  são bem inferiores do que aqueles encontrados para vidros fosfatos com altas concentrações de nióbio ou tântalo, que podem chegar a  $920^\circ\text{C}$  no caso dos vidros com altas concentrações de tântalo (BATISTA, 2024). Em geral não ocorreram grandes variações em relação aos alcalinos utilizados. A adição de antimônio diminuiu levemente os valores de  $T_g$  em ambos os casos, porém a adição de nióbio aumentou significativamente estes valores. É importante ressaltar que a adição de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  foi realizada principalmente devido à fragilidade observada em algumas peças durante o processo de polimento. O nióbio é conhecido por aumentar a conectividade da rede vítrea de fosfato e melhorar a resistência mecânica dos vidros, tornando as amostras menos suscetíveis à quebra (SILVA et al., 2024). Assim, sua inserção teve como objetivo obter peças estruturalmente mais estáveis e que suportassem as etapas de preparação e polarização eletrotérmica sem fraturar.

Durante a preparação das amostras vítreas, observou-se que a espessura inicial determinada para polimento de 1,0 mm levou à quebra de diversas amostras, o que exigiu um ajuste para 1,3 mm de espessura, de modo a obter peças inteiras polidas. Com essa mudança, foi possível obter peças no quais permitiu a realização dos testes de polarização eletrotérmica. Amostras específicas foram submetidas à polarização utilizando diferentes configurações de eletrodos (Si-Si ou ITO-Si) e diferentes condições de temperatura e tensão elétrica. Durante o ensaio, é medida a corrente elétrica, que está diretamente relacionada ao movimento dos íons móveis. A Figura 9 apresenta uma das curvas de tensão elétrica aplicada e a corrente elétrica detectada gerada pela migração de íons móveis no vidro  $\text{Na}_{50}\text{W}_4\text{Sb}$  durante os experimentos de polarização térmica, foi aplicado uma tensão de 1kV em uma temperatura de  $300^\circ\text{C}$ . A curva de corrente esperada apresenta um decaimento após atingir o patamar da tensão aplicada, uma vez que os íons migram em direção ao cátodo ao longo do tempo de tratamento e a resistividade da camada anódica aumenta.

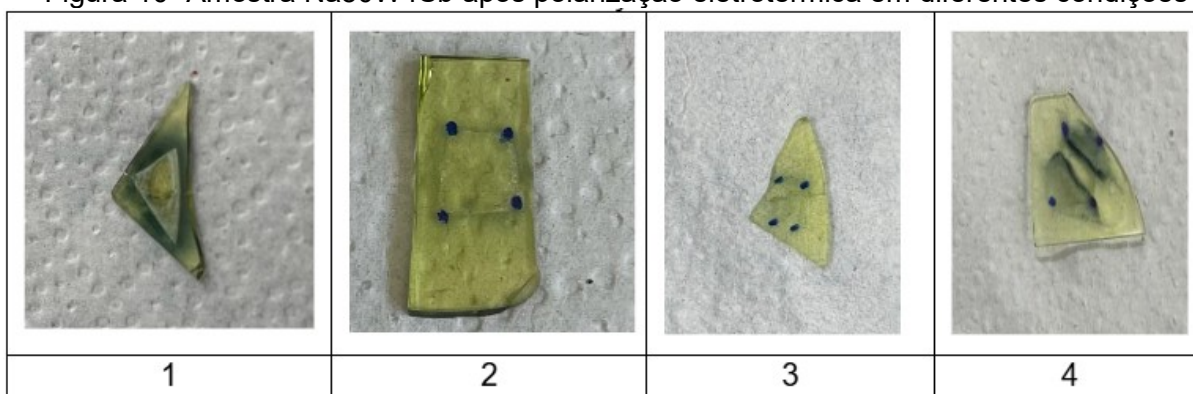
Figura 9 - Curva de corrente elétrica durante a polarização térmica do vidro de composição:  $96[50\text{NaPO}_3-50\text{WO}_3]-4\text{Sb}_2\text{O}_3$



Fonte: Autor (2025).

A amostra Na50WSb foi submetida a diferentes condições de polarização eletrotérmica, onde foram testadas diferentes tensões, apresentando valores de correntes diferentes. A Figura 10 apresenta a aparência de 4 amostras Na50WSb após a polarização.

Figura 10- Amostra Na50W4Sb após polarização eletrotérmica em diferentes condições



Fonte: Autor (2025).

Nos parágrafos seguintes, apresenta-se o procedimento de polarização de cada amostra; ao final, uma tabela sintetiza todas as condições aplicadas e as correntes obtidas.

Na primeira amostra (1) foi utilizada uma tensão de 1kV em uma temperatura de 300°C. Foi observada durante a polarização uma alta corrente (~1mA). Após a

finalização do ensaio foi observado que a superfície do material estava relativamente danificada, e a amostra apresentava a coloração azul, indicando que possivelmente ocorreu mudança no estado de oxidação do tungstênio. Este resultado é interessante, pois apesar de não ser uma amostra com a superfície completamente ideal, apresentou como resultado a mudança do estado de oxidação do tungstênio, possibilitando que futuramente a polarização nestes vidros possa ser utilizada para controle destas condições nos materiais.

A segunda amostra (2) foi submetida a tensão de 700V em uma temperatura de 300°C. Outro ponto importante é que neste caso foi utilizado um eletrodo diferente no ânodo (ITO) quando comparado ao primeiro ensaio. Durante a polarização foi registrada uma corrente máxima de 0,31 mA. Foi observada após a finalização do ensaio que a amostra não danificou, diferentemente da primeira, isso pode ter ocorrido devido a diferença de tensão, e a amostra apresentou uma leve coloração azul, indicando a alteração no estado de oxidação do tungstênio.

Na terceira amostra (3) foi aplicada uma tensão de 850V em uma temperatura de 300°C, mantendo os eletrodos. Durante o ensaio não foi observada nenhuma corrente, isso possivelmente ocorreu devido ao mau contato da amostra com o equipamento, uma vez que a amostra anterior sob as mesmas condições e menor tensão apresentou corrente elétrica.

A última amostra (4) foi utilizada inicialmente uma tensão de 1kV, e depois a tensão foi aumentada para 1,5 kV em uma temperatura de 300°C. Após a finalização do ensaio foi observada uma corrente de 0,1 mA. Comparando a primeira amostra, a corrente foi bem mais baixa, o motivo pode ter sido devido a maior espessura da amostra 4.

E por fim, foi realizado um último teste de polarização em amostras contendo sódio: Na<sub>45</sub>W<sub>5</sub>Nb, submetida a uma tensão 1KV em uma temperatura de 300°C, e utilizado no ânodo Si, que apresentou uma corrente equivalente a 2,2mA, sendo a maior apresentada dentre todos os testes de polarização.

A amostra Na<sub>50</sub>WSb também foi analisada por EDS do lado do ânodo, no qual os percentuais dos elementos estão apresentados na Tabela 4 dentro da região polarizada e fora da região polarizada.

Tabela 4 - Resultado de EDS para amostra Na50WSb (1) do lado do ânodo, região polarizada e não polarizada

Elemento	% átomos				
	Na	P	W	Sb	O
Dentro da polarização	6,47	11,29	15,49	2,02	64,73
Fora da polarização	12,75	14,61	11,88	2,27	58,48

Fonte: Autor (2025).

Como pode ser observado pelos dados da Tabela 4 ocorre uma redução percentual nos átomos de sódio, o que reflete na variação do percentual dos demais elementos. Isso indica que conforme esperado, estes íons provavelmente migraram da região do ânodo para o cátodo.

O vidro K45W5Nb também foi polarizado em diferentes condições, no qual após a polarização térmica apresentou o aspecto conforme Figura 11. Para polarizar os vidros com potássio foram utilizadas tensões e temperaturas maiores que as da amostra contendo sódio, uma vez que o potássio apresenta tamanho maior que o sódio, e em geral sua migração é mais difícil.

Figura 11- Amostra K45W após polarização eletrotérmica em diferentes condições



Fonte: Autor (2025).

Na primeira amostra (1) foi programada uma tensão de 1,8 kV em uma temperatura de 350°C, utilizando o ânodo de Si (Silício). Foi observada durante a polarização uma alta corrente (~1,2mA). O ensaio foi parado em 1,2 kV, pois o vidro não suportou e queimou, fazendo um “barulho de estouro”. A segunda amostra (2) foi submetida a uma tensão de 1,2 kV em uma temperatura de 350°C, sendo utilizado ânodo de ITO apresentando uma corrente de 0,11 mA. Essa diferença entre

os valores de corrente pode ser atribuída ao ânodo diferente utilizado, assim como na amostra anterior, no qual o ânodo de silício apresentou maior condutividade. Este resultado também é interessante, pois, apesar de a amostra conter potássio, ela apresentou um relativo alto valor de corrente. Além disso, é observado um escurecimento em torno da região do eletrodo. Essa intensificação da cor azul poderia estar associada também a variações do estado de oxidação do tungstênio, com maior presença de íons reduzidos nestas áreas.

Foi realizada uma polarização em outra amostra K50W4Sb, com uma tensão de 1,7kV em uma temperatura de 330°C, utilizando ânodo de ITO gerando uma corrente de 0,1mA.

A Tabela 5 apresenta um resumo de todas as correntes máximas obtidas em cada um dos ensaios realizados.

Tabela 5 - Parâmetros de polarização eletrotérmica e resposta de corrente nas amostras de vidros polarizados.

<b>Amostra</b>	<b>Condições</b>	<b>Catodo-Anodo</b>	<b>Corrente máxima (mA)</b>
<b>Na50W4Sb</b>	300°C 1KV	Si-Si	1,48
<b>Na50W4Sb</b>	300°C 700V	Si-ITO	0,31
<b>Na50W4Sb</b>	300°C 850V	Si-ITO	Não apareceu corrente
<b>Na50W4Sb</b>	300°C 1,5KV	Si-ITO	0,1
<b>Na45W5Nb</b>	300°C 1KV	Si-Si	2,2
<b>K50W4Sb</b>	330°C 1,5KV	Si-ITO	0,07
<b>K50W4Sb</b>	330°C 1,7kV	Si-ITO	0,1
<b>K45W5Nb</b>	350°C 1,2KV	Si-ITO	0,11
<b>K45W5Nb</b>	350°C 1,8KV	Si-Si	1,2

Fonte: Autor (2025).

Analisando a Tabela 5, observa-se que o tipo de eletrodo utilizado como cátodo e ânodo influencia diretamente os valores de corrente máxima obtidos durante os experimentos de polarização eletrotérmica. A tendência geral mostra que combinações Si-Si tendem a produzir correntes mais elevadas, enquanto combinações Si-ITO apresentam respostas mais baixas. Esse comportamento pode estar relacionado tanto às propriedades condutoras do ITO quanto a possíveis limitações de contato ou montagem, já que pequenas falhas de aderência ou rugosidade podem impedir o transporte eficiente de carga.

Para as amostras contendo potássio, os resultados também foram significativos. A amostra K50W4Sb mostrou correntes pequenas (0,07–0,1 mA) com configuração Si–ITO em 330 °C, o que é esperado devido à menor mobilidade iônica típica de vidros com potássio em comparação aos com sódio. Já a amostra K45W5Nb, quando polarizada com eletrodos Si–Si a 350 °C e tensões de 1,2 kV e 1,8 kV, apresentou correntes de 0,11 mA e 1,2 mA, respectivamente, demonstrando que, para tensões mais elevadas e com eletrodos adequados, esse tipo de vidro também pode alcançar respostas expressivas.

Apesar de certas limitações experimentais, os resultados obtidos foram suficientes para identificar tendências importantes. Evidenciou-se que a composição do vidro, o tipo de eletrodo, a temperatura e a tensão aplicada influenciaram diretamente a eficiência da polarização eletrotérmica.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho, foram preparados e caracterizados vidros fosfatos contendo altas concentrações de tungstênio, com e sem adições de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , a fim de avaliar sua resposta quando submetidos à polarização eletrotérmica. Foi verificado que as amostras sem antimônio apresentaram coloração azul enquanto as com antimônio apresentaram coloração amarela. Essa variação na coloração das amostras era esperado devido as variações no estados de oxidação do tungstênio. Além disso, as análises térmicas por DSC permitiram identificar temperaturas de transição vítrea entre 490 e 550 °C, com variações mais expressivas associadas à incorporação de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  na rede vítrea.

Os ensaios de polarização eletrotérmica mostraram que a composição do vidro, a configuração dos eletrodos e as condições experimentais (temperatura e tensão) exercem impacto direto na intensidade das correntes elétricas e, conseqüentemente, na eficiência da polarização. Observou-se, ainda, que amostras contendo antimônio sofreram mudanças de coloração de amarelo para azul associadas a processos redox do tungstênio; e as amostras sem antimônio que apresentavam coloração azul também sofrem esse processo, uma vez que o tom de azul se torna mais escurecido. Medida de EDS corrobora a migração de íons  $\text{Na}^+$  da região sob o ânodo, evidenciando a possível formação de uma camada de depleção

e a implantação de um campo elétrico interno.

Especialmente relevante foi o fato de que tanto vidros contendo sódio quanto potássio apresentaram respostas significativas, ainda que sob condições distintas. Esse comportamento reforça que a mobilidade iônica e a estabilidade elétrica podem ser moduladas por ajustes finos na composição e nos parâmetros de polarização, tornando esses materiais versáteis para estudos posteriores.

De forma geral, os resultados obtidos demonstram que vidros fosfatos com tungstênio constituem uma classe promissora para aplicações fotônicas, especialmente em sistemas que se beneficiam de modificações locais de propriedades ópticas e redox induzidas por campo elétrico. Embora não tenha sido possível concluir todos os ensaios previstos, as amostras polarizadas forneceram evidências claras da viabilidade do processo e da influência dos diferentes parâmetros na resposta do material.

Pesquisas futuras devem incluir a caracterização direta das propriedades ópticas não lineares, a otimização das condições de polarização e a avaliação da estabilidade dos campos internos ao longo do tempo. Esses avanços permitirão ampliar o entendimento dos mecanismos envolvidos e consolidar o potencial desses vidros para aplicações tecnológicas mais complexas.

## REFERÊNCIAS

BATISTA, Gislene. **Niobium and tantalum-based phosphate glasses and glass-ceramics for photonic applications**. 2024. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, 2024.

BOYD, R. W. **Nonlinear Optics**. 3. ed. San Diego: Academic Press, 2008.

BROQUIN, J.-E.; HONKANEN, S. Integrated photonics on glass: a review of the ion-exchange technology achievements. **Applied Sciences**, v. 11, p. 4472, 2021.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 10. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2021.

DUSSAUZE, M. et al. Accurate second harmonic generation microimprinting in glassy oxide materials. **Advanced Optical Materials**, v. 4, p. 929–935, 2016.

DUSSAUZE, M. et al. Correlation of large SHG responses with structural characterization in borophosphate niobium glasses. **Optical Materials**, v.28, n.12, p.1417-1422, 2006.

FELLER, S.; HOSSAIN, K.; RHOADS, S.; HUDSON, M. Review of tungstate and molybdate glasses. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 1, n. 2, p. 161-174, 2010.

GONÇALVES, T. S. **Caracterização estrutural e espectroscópica de vidros fluorofosfatos dopados e co-dopados com Er<sup>3+</sup> e Yb<sup>3+</sup>**. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

HAMMI, M. et al. Advancements in PbO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> binary phosphate glasses: structural insights, synthesis methods, and emerging applications. **SN Applied Sciences**, v. 7, n. 2, p. 185, 2025.

JINGPING, Y. Research progresses on structures and properties of phosphate glasses. **Journal of the Chinese Ceramic Society**, v. 50, n. 2, p. 285-301, 2022.

KARAM, L. et al. Electrically micro-polarized amorphous sodo-niobate film competing with crystalline lithium niobate second-order optical response. **Advanced Optical Materials**, Weinheim, v.08, n.13, p.2000202, 2020.

KIM, Y. et al. Structural and redox behavior of tungsten oxide in phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 1313–1318, 2010.

LEPICARD, A. **Design of surface chemical reactivity and optical properties in glasses**. 2016. 293f. Tese (Doutorado em Química) - Université de Bordeaux, Bordeaux (France), 2016.

LIMA, C,L.J. **Vidros fosfatos de metais de transição**. 2014. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Alfenas, Poços de Caldas, 2014.

MAIA, S. B. **O Vidro e sua Fabricação**. Rio de Janeiro: Interciência. 2003.

MYSZKA, D. et al. Thermal poling of optical glasses: Mechanisms and applications. **Optical Materials**, v. 96, p. 109258, 2019.

POIRIER, G. et al. Bulk photochromism in a tungstate-phosphate glass: A new optical memory material? **The Journal of Chemical Physics**, v.125, 161101, 2006.

REZENDE, D. M. et al. Influence of WO<sub>3</sub> addition on the structural and optical properties of phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 562, 2021.

SILVA, R.A. et al. Thermal, chemical, and mechanical properties of niobium phosphate glasses and glass-ceramics. **Ceramics International**, v.50, p.18618-18627, 2024.

SMITH, C. M.; WAGNER, H. P. Second-harmonic generation in thermally poled glasses. **Optics Letters**, v. 21, n. 23, p. 1965-1967, 1996.

SPEYER, R. F. **Thermal Analysis of Materials**. New York: Marcel Dekker, 1994.

ZANOTTO, E. D. **O que é vidro, afinal?** São Carlos: Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), 2013.

ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state.** New York: Cambridge University Press, 1991.

ZHANG, Q. et al. Structure and properties of tungsten phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 377, p. 151–156, 2013.