



UNIVERSIDAD DE LA REPÚBLICA  
FACULTAD DE QUÍMICA

PEDECIBA

Desarrollo de vitrocerámicos para aplicaciones  
tecnológicas

Tesis de Doctorado

Qco. Mauricio Rodríguez

Directora de Tesis: Dra. Laura Fornaro

Diciembre 2012

## Agradecimientos

A mi Directora de Tesis, Laura Fornaro, por su apoyo, discusiones y sugerencias. A mis compañeros del Grupo de Semiconductores Compuestos (Ana Lía, Heinkel, Ismael, Ivana, Jesús, Natalia, María Eugenia, Santiago), por su colaboración, paciencia e intercambio de ideas y en especial a: Andrés, Isabel y Maia por la colaboración en este último período de trabajo.

A Facultad de Química y a la Cátedra de Radioquímica por su apoyo.

Al Dr. Jorge Castiglioni por brindarme la posibilidad de utilizar las instalaciones del LAFIDESU (DETEMA) para realizar las medidas de análisis térmico. Al Dr. Leopoldo Suescum, al Dr. Ricardo Faccio y al Dr. Alvaro Mombrú (DETEMA) por los análisis de difracción de rayos X y por permitirme utilizar la prensa neumática.

Al Lic. Eduardo Castiglioni y al Dr. Daniel Panario (Laboratorio de Datación por Luminiscencia, Facultad de Ciencias) por las medidas del termoluminiscencia.

Al Prof. Antonio Carlos Hernandez por su apoyo, a la Dra. Maria Inês Basso por las medidas de ICP-AES, al Dr. Marcello Andreetta por las medidas de FTIR y AFM-Micro-Raman, a los técnicos Cássio Dominicucci y Geraldo Frigo por su colaboración y sus enseñanzas durante mis estadías en el CCMC, IF-SC, USP, Brasil.

Al Dr. Eduardo Ferreira Bellini del EE-SC, USP, Brasil por su tiempo y por sus explicaciones a distancia.

Al Prof. Jesiel Carvalho del IF-UFG, Brasil por su apoyo y por las medidas de termoluminiscencia, diagramas de difracción y medidas de fotoluminiscencia.

Al Dr. Martín Santiago y al Dr. Pablo Molina, del IFAS-UNICEN, Argentina por las medidas de termoluminiscencia.

Al Instituto de Investigaciones Biológicas Clemente Estable (IIBCE), por la utilización del microscopio óptico y a la Lic. Marcela Díaz por su tiempo.

Al Programa de Desarrollo de las Ciencias Básicas (PEDECIBA), a la Comisión Sectorial de Investigación Científica (CSIC) y a la Agencia Nacional de Investigación e Innovación (ANII) por el apoyo económico que han permitido el desarrollo de ésta tesis.

A Andrés Pérez por sus valiosos comentarios.

A Candelaria, Adriana por su apoyo incondicional y por su amor. A mis padres, por su esfuerzo y enseñanzas. A los "Héctor" y a Perla por su apoyo y entendimiento.

A todos aquellos que de una u otra manera me ayudaron durante estos años.

## INDICE

1.	INTRODUCCIÓN .....	11
2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	12
2.1.	Definición de vidrio .....	12
2.2.	El estado vítreo.....	13
2.3.	Formación de vidrio .....	15
2.4.	Cristalización .....	16
2.4.1.	Nucleación homogénea.....	17
2.4.2.	Nucleación heterogénea .....	20
2.4.3.	Crecimiento de cristales.....	22
2.4.4.	Cinética del cambio de fase.....	25
2.4.5.	Cristalización heterogénea.....	29
2.5.	Termoluminiscencia .....	32
2.5.1.	Modelo de un centro único de recombinación y de atrape.....	32
2.5.2.	Modelo de centro único de recombinación y de atrape con re-atrape.....	35
2.5.3.	Características de un material dosimétrico termoluminiscente.....	35
2.6.	Los vidrios bóricos .....	38
2.6.1.	Sistema PbO-B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	39
2.6.2.	Termoluminiscencia de los boratos .....	45
3.	MATERIALES Y MÉTODOS.....	47
3.1.	Preparación de muestras de borato de plomo .....	47
3.2.	Preparación de muestras vitrocerámicas.....	47
3.3.	Técnicas de caracterización utilizadas .....	48
3.3.1.	Espectroscopia por emisión de plasma acoplado inductivamente.....	48
3.3.2.	Difracción de rayos X.....	49
3.3.3.	Análisis térmico .....	50
3.3.4.	Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier.....	51
3.3.5.	Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.....	52
3.3.6.	Espectroscopia micro-Raman y AFM.....	52
3.3.7.	Espectroscopia UV-VIS .....	53
3.3.8.	Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido .....	54
3.3.9.	Luminiscencia estimulada térmicamente .....	54
3.3.10.	Fotoluminiscencia .....	55

4.	RESULTADOS .....	56
4.1.	De los vidrios sin dopar .....	56
4.1.1.	Estudios de cristalización a partir de partículas .....	57
4.1.2.	Estudios de cristalización a partir de piezas en bulk .....	72
4.2.	Estudios de vidrios dopados.....	80
4.2.1.	Estudios de cristalización de vidrios dopados.....	85
4.3.	Estudios de termoluminiscencia .....	88
4.3.1.	De muestras sin dopar cristalizadas a partir de partículas .....	88
4.3.2.	De muestras dopadas cristalizadas a partir de partículas.....	93
4.3.3.	De muestras sin dopar cristalizadas en bulk .....	101
5.	CONCLUSIONES .....	104
6.	PUBLICACIONES.....	106
7.	REFERENCIAS.....	109

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de Volumen /Entalpía en función de la temperatura	13
Figura 2 - (a) Variación del calor específico con la temperatura, l: líquido, V: vidrio, sl: líquido sobre-enfriado. (b) variación del exceso de entalpía con la temperatura, líneas punteadas a otra velocidad de enfriamiento. Adaptado de [8].	14
Figura 3 -Analogía mecánica para la interpretación de la diferencia entre: a) estado cristalino estable ( $T < T_m$ ), b) estado metaestable del fundido ( $T_g < T < T_m$ ), c) vidrio por debajo de $T_g$ , adaptado de [9-10].	15
Figura 4 - Representación de la variación de la energía libre $\Delta G_r$ (W) para la formación de una nueva fase en función del radio del núcleo.	18
Figura 5 - Velocidad de nucleación en función de la temperatura. Adaptado de [7].	20
Figura 6 - Representación de las velocidades de nucleación (I) y la de crecimiento de cristales (u). $T_f$ : temperatura de fusión, $\Delta T$ : sobre-enfriamiento. Adaptado de [8].	22
Figura 7 - Representación del diagrama de energía libre para el crecimiento de cristales a partir de un fundido, donde $G_l$ : energía libre del líquido (fundido), $G_c$ : energía libre del cristal, $a_0$ : distancia interatómica de la interfase. $\Delta G^*$ : barrera de energía del pasaje de líquido al cristal, $\Delta G_v$ : barrera de energía del pasaje cristal al líquido. Adaptado de [8].	24
Figura 8 - Esquema de un crecimiento a partir de una nucleación en dos dimensiones. Se observa cómo los nuevos agregados se realizan a partir de la fase existente.	24
Figura 9 - Esquema de crecimiento a partir de un defecto dislocación.	25
Figura 10 - Representación de la transformación de una fase $\alpha$ existente en una fase $\beta$ nueva	26
Figura 11 - Representación del volumen de "impigment" según Avrami [21]	26
Figura 12 - Cambio de la dimensionalidad del crecimiento de los núcleos cristalinos atérmicos en granos de vidrio para diferentes tamaños de grano. a) pequeños granos (tipo polvo); crecimiento tridimensional ( $n=3$ ), b) tamaño mediano de granos ( $3 > n > 1$ ) y c) granos grandes ( $n \sim 1$ ) [24]	30
Figura 13 - Esquema del modelo cinético de primer orden.	33
Figura 14 - Comparación de una curva de cinética de primer orden ( $b = 1$ ), segundo orden ( $b = 2$ ) y orden intermedio ( $b = 1.5$ ) Las curvas TL son generadas con los siguientes datos $ETL = 1 \text{ eV}$ , $s = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ y $\beta = 1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ . [28]	34
Figura 15 - Respuesta a los fotones energéticos, el material de referencia posee un $Z_{eff} = 7.35$ [32]	36
Figura 16 - Representación de los distintos grupos encontrados en los vidrios bóricos [35]	39
Figura 17 - Diagrama de fase para el sistema $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$ [39]	40
Figura 18 - Figura obtenida mediante el software VESTA [49], Plomo: naranja, Oxígeno: azul, Boro: rojo. a) b)	42
Figura 19 - Representación de la estructura cristalina del $\text{PbB}_4\text{O}_7$ obtenida con el software VESTA [49]	43
Figura 21 - Espectro del coeficiente de absorción (a) y gráfico del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón incidente para muestra sin dopar (b).	57

Figura 22 - Espectros FTIR de muestras cristalizadas en polvo durante diferentes tiempos: 0, 60, 120 y 240 min.	58
Figura 23 - Muestra tratada térmicamente a 490 °C por 180 minutos y posteriormente a 590 °C por 15 minutos. Abajo imagen obtenida con un microscopio Olympus con un aumento de x100 (en rojo), donde se observan cristales de borato de plomo. En la parte superior el espectro Raman para la fase vítrea y de la fase cristalina. A la derecha imagen obtenida a partir del tratamiento matemático de los espectros obtenidos para cada caso (amarillo y negro).	60
Figura 25 - DSC de muestra de borato de plomo a una tasa de 10 °C/min en atmósfera de nitrógeno, masa de la muestra 16.0 mg.	63
Figura 26 - Termogramas obtenidos a diferentes tasas de calentamiento. La señal positiva es tomada como proceso exotérmico. Tamaño de partículas entre 23-65 µm.	64
Figura 27 - Gráfico de Kissinger y Augis y Bennett para una muestra de vidrio molido representativa con tamaño de grano entre 23-65 µm.	64
Figura 28 - Termogramas normalizados de muestras de vidrio molidas con distintos tamaños de partículas.	66
Figura 29 - Gráfico de Kissinger en función del tamaño de partículas para un vidrio de borato de plomo.	67
Figura 31 - Variación de la altura del pico y de la relación $TP2\Delta TP$ en función del tamaño de partícula de vidrio para el borato de plomo, tasa de calentamiento; 10 °C/min, masa utilizada: 16.0 mg, $\alpha$ -alúmina como referencia	68
Figura 32 - Efecto de la cristalización superficial en muestras tratadas isotérmicamente a 590 °C, imágenes obtenidas por Microscopía Óptica. a) partículas en el rango 23-65 mm por 60 min, b) partículas en el rango 65-190 mm por 10 min, c) partículas en el rango 65-190 mm por 60 min, d) partículas en el rango 190-250 mm por 60 min.	69
Figura 33 - Comparación del grado de avance ( $\alpha$ ) en función del tiempo para de partículas entre 65-190 µm tratadas térmicamente a 590 °C determinado a partir de análisis térmico (DTA) propuesto por Ferreira y por Microscopía óptica.	70
Figura 34 - Evolución de la cristalización en función del tiempo de cristalización. Se observa un crecimiento en tres dimensiones (3D) en las etapas iniciales, y un crecimiento en 1 dimensión (1D) a medida que transcurre el tiempo, hacia el centro de las partículas. Muestra de vidrio de borato de plomo molido con tamaño de partículas entre 65-190 µm.	70
Figura 36 - Resultados de SEM para partículas de vidrio sin dopar con un rango entre 23-65 µm Cristalizadas por diferentes tiempos: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min y 240 min.	71
Figura 37 - Microscopías ópticas de luz transmitida de muestras cristalizadas superficialmente isotérmicamente	73
Figura 38 - Microscopía óptica de luz transmitida de una muestra cristalizada por 120 minutos.	74
Figura 39 - Gráfico de Avrami para el caso de muestras cristalizadas en bulk	75
Figura 41 - AFM de muestra cristalizada por 30 min a 470°C y crecido por 15 min a 590 °C	77
Figura 42 - AFM de muestra cristalizada por 180 min a 470 °C y crecido por 15 min a 590 °C	77

Figura 43 - Microscopía electrónica de barrido de una muestra nucleada a 470 °C por 60 minutos y luego crecida a 590 °C por 60 min	78
Figura 44 - Variación de la señal $1/T_p$ y $\delta T_p$ en función de la temperatura de nucleación, partículas de vidrio en el rango 468-643 $\mu\text{m}$ .	79
Figura 45 - Microscopía óptica de una muestra cristalizada superficialmente con luz polarizada y luz natural	79
Figura 46 - Espectro de Fluorescencia de rayos X de muestras dopadas con Cerio. a) corresponde a las líneas $L\alpha$ y $L\beta$ , mientras que en b) se observan las líneas $K\alpha$ .	80
Figura 47- Espectro de Fluorescencia de rayos X de muestras dopadas con Cerio. a) corresponde a las líneas $L\alpha$ mientras que en b) se observan las líneas $K\beta$ .	81
Figura 48 - FTIR efecto de la concentración de Cerio en la estructura del vidrio	81
Figura 49 - FTIR Efecto de la concentración de Europio en la estructura del vidrio	82
Figura 50 - Gráfico del coeficiente de absorción de muestras dopadas con Europio. En la imagen ampliada se indican las transiciones ${}^7F_0 - {}^5D_J$ ( $J=2, 1, 0$ ) correspondientes a las bandas de $\text{Eu}^{3+}$ .	83
Figura 51 - Gráfico del coeficiente de absorción para muestras dopadas con Cerio.	84
Figura 52 - Efecto del dopante Europio en la determinación de la energía de activación	86
Figura 53 - Efecto del dopante Cerio en la determinación de la energía de activación	86
Figura 54 - Imágenes de SEM para partículas de vidrio dopadas con Europio (a) y con Cerio (b), en el rango 23-65 $\mu\text{m}$	87
Figura 55 - Respuesta termoluminiscentes de una muestra de vidrio sin dopar medida a diferentes dosis y con una tasa de 10 °K/s.	88
Figura 56 - Variación del área bajo la curva de respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida para muestras de vidrio sin dopar cristalizadas por diferentes tiempos (60, 180, 1440 min). La muestra 1440 min b corresponde con una muestra cristalizada a partir de vidrio molido, mientras que las otras muestras fueron cristalizadas a partir de vidrio molido prensado.	89
Figura 57 - Efecto de la cristalización sobre la señal termoluminiscente, muestras irradiadas con una dosis de 1 Gy y lectura realizada a 1K/s	90
Figura 58 - Efecto de la variación de la tasa de calentamiento sobre la intensidad de la señal termoluminiscente para una muestra cristalizada por 60 min y con una irradiación de 10 Gy.	91
Figura 59 - Validación de la planilla de cálculo utilizada en este trabajo, utilizando un dosímetros TLD-100 (LiF). Corrida utilizando 1k/s y una muestra sólida.	92
Figura 62 - Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{ex}}= 250, 392 \text{ nm}$ , para muestras cristalizadas por 60 min. Se observan bandas de emisión del nivel ${}^5D_2$ a los correspondientes multipletes ${}^7F_J$ con $J=0-4$ .	99
Figura 63 - Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente, $\lambda_{\text{ex}}= 350 \text{ nm}$ , para muestras cristalizadas por 60 min.	100
Figura 64 - Representación del diagrama de energía para muestras dopadas con Europio (izquierda) y con Cerio (derecha)	101

Figura 66 - Microscopías ópticas de las muestras utilizadas para la medida de TL anteriores, a) vidrio de partículas 65-190  $\mu\text{m}$  cristalizadas por 60 min a 590 $^{\circ}\text{C}$ , b) pieza de vidrio cristalizada 10 min a 470  $^{\circ}\text{C}$  y 45 min a 590  $^{\circ}\text{C}$ , c) pieza de vidrio cristalizada por 24 horas a 590  $^{\circ}\text{C}$ .

103

## RESUMEN

Se prepararon vidrios de  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  a partir del método de fusión y enfriamiento rápido y a partir de éstos se prepararon vitrocerámicos. Para ello, se utilizaron piezas enteras y partículas de vidrio con un rango de tamaño controlado de 23-648  $\mu\text{m}$ , las cuales fueron sometidas a tratamientos isotérmicos a 590°C. El grado de transformación vidrio-cristal fue monitoreado por técnicas de espectroscopia infrarrojo, micro-Raman, análisis térmico y por microscopía óptica y electrónica de barrido. A partir de lo anterior se pudo concluir que la cristalización ocurre de manera heterogénea superficial en estos vidrios y que la cristalización sigue un comportamiento con el tiempo según la teoría de cambio de fase de Avrami. A partir del estudio cinético de la cristalización por análisis térmico se pudo concluir que la energía de crecimiento de cristales es de 296 kJ/mol para el caso de partículas en el rango de 23-65  $\mu\text{m}$ . Por otra parte durante la cristalización existe un cambio de unidades de  $\text{BO}_3$  a  $\text{BO}_4$ , que fue evidenciado por espectroscopia infrarroja y Raman. Por medio de la técnica de microscopía óptica se pudo determinar los parámetros que describen el grado de transformación utilizando un modelo con cristales de forma elíptica, encontrándose con un número  $N_s$  de  $2,65 \times 10^{-2}$  cristales/ $\mu\text{m}^2$ . Se observó que la termoluminiscencia de los vidrios y vitrocerámicos estudiados depende del grado cristalino de la muestra y que ésta puede ser descrita según un modelo de orden general, con valores de energía de atrape ( $E_{TL}$ ) de 0,70 eV. El mecanismo corresponde a transiciones a partir de estados localizados. El rango de linealidad respuesta termoluminiscente-dosis de irradiación observado en estas muestras corresponde a dosis de 4-36 Gy. El dopado con Europio y con Cerio produce efectos a nivel de la cristalización, actuando el primero como catalizador y el segundo como inhibidor de la misma. En cuanto a las propiedades termoluminiscentes de muestras dopadas, se observó la presencia de nuevas bandas que pueden ser atribuidas a transiciones correspondientes a los dopantes. Estos resultados muestran al borato de plomo dopado como un material promisorio para su utilización como material termoluminiscente con aplicaciones en dosimetría.

## ABSTRACT

PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses were prepared by the conventional melting/quenching technique and from these glass-ceramics were prepared. Two approaches were used to obtain glass ceramics; using bulk pieces and glass particles with a controlled size range of 23-648 μm, which were subjected to isothermal treatment at 590°C. The degree of conversion was monitored by infrared spectroscopy and Raman spectroscopy, thermal analysis and by optical microscopy and scanning electron microscopy. From the above it can be concluded that the crystallization occurs heterogeneously in these glasses and crystallization behavior over time was according to phase change theory proposed by Avrami. From the study of the crystallization kinetic by thermal analysis it was concluded that the crystal growth energy is 296 kJ/mol in the case of particles in the range of 23-65 μm. Moreover during crystallization there is a change of BO<sub>3</sub> to BO<sub>4</sub> units, which was evidenced by infrared and raman spectroscopy. Employing an optical microscopy technique it could determined the parameters that describe the degree of transformation were determined using a model with elliptically shaped crystals, such as Ns of 2.65 x10<sup>-2</sup> crystals/μm<sup>2</sup>. Thermoluminescence was observed in glasses and glass-ceramics, which depends on the crystallization degree of the sample and it can be described as a general model, with trapping energy values (E<sub>TL</sub>) of 0.70 eV. The mechanism corresponds to transitions from localized states. The linearity range of thermoluminescent response vs irradiation dose in these samples corresponds to 4-36 Gy dose. When doping with europium and cerium crystallization effects can be observed. The former acting as a catalyzer and the latter as an inhibitor. When thermoluminescent properties of doped samples are concerned, the presence of new bands were observed. This can be attributed to transitions corresponding to the dopants. These results show the doped lead borate as a promising material for use as a thermoluminescent material in dosimetry applications.

## 1. INTRODUCCIÓN

La utilización del vidrio como material data de muchos años; se considera que las primeras piezas de vidrio artificiales encontradas corresponden al año 2500 a.C. en Egipto, y la fabricación de éste ha sufrido una gran transformación a lo largo de la historia [1]. Si bien existe una diferencia entre los materiales cerámicos y los vidrios, algunos autores plantean que estos últimos pertenecen a los materiales cerámicos [2]. Por otra parte, la obtención de vitrocerámicos, es decir vidrios que han sufrido un proceso de cristalización controlada, hace difícil incluir o agrupar este material a otros materiales dadas las características que los vitrocerámicos presentan.

Hoy en día, cada vez más se utilizan estos vitrocerámicos en aplicaciones tan variadas, como por ejemplo en el campo de la óptica [3], en el de la medicina [4-5]. Por otro lado, existe un gran interés en el desarrollo de materiales con aplicaciones como materiales dosimétricos termoluminiscentes, dado que los disponibles comercialmente sólo cumplen con algunos de los requerimientos necesarios para esta aplicación. Por lo que se busca obtener materiales más eficientes [6].

Teniendo en cuenta lo anterior, es que se planteó este trabajo, el cual incluye en el Capítulo 2 una breve revisión bibliográfica del concepto de vidrio (Sección 2.1), en donde se muestra que no existe un único criterio y que la definición de éste depende, en algunos casos, de la aplicación. Es por ello que se incluyen algunas definiciones planteadas por varios autores y se hace hincapié en la que, a mi consideración, permite una mayor descripción del concepto vidrio y que permite explicar sus propiedades. En este Capítulo se incluye, además, una descripción del estado del arte en lo que respecta a la cristalización de vidrios ya sea bajo la forma de piezas (Sección 2.4) o a partir de partículas de vidrio (Sección 2.4.5).

Esta tesis se refiere a la utilización del borato de plomo como material termoluminiscente, ya que, como se ampliará más adelante, posee propiedades adecuadas para esta aplicación. Por tal motivo, se hace una breve revisión bibliográfica (Sección 2.5) sobre el fenómeno de la termoluminiscencia y de las características que debe tener un material termoluminiscente para su utilización en aplicaciones tecnológicas como dosímetro. El capítulo 2 termina con una revisión bibliográfica de las publicaciones encontradas hasta el momento para el borato de plomo.

En el Capítulo 3 se describen las principales técnicas de caracterización utilizados durante este trabajo.

En el Capítulo 4 se presentan los principales resultados obtenidos en el marco del presente trabajo. En la búsqueda de encontrar un material que presente un buen comportamiento desde el punto de vista de la aplicación, inicialmente se estudió la termoluminiscencia de las muestras vítreas y de las muestras vitrocerámicas del borato de plomo. Posteriormente, se buscó la optimización de la respuesta de dicho material por medio del dopado del material con dos activadores de manera individual; el Europio y el Cerio. Por tanto, este capítulo está organizado en función de los dos grandes objetivos de este trabajo; el desarrollo de vitrocerámicos y el de la aplicación. En tal sentido, se incluyen los resultados obtenidos en el

estudio de la cristalización para muestras sin dopar y para muestras dopadas y por otra parte los resultados de la aplicación como material termoluminiscente para muestras sin dopar y dopadas.

Finalmente se incluyen las principales conclusiones al respecto del fenómeno de termoluminiscencia, así como su determinación en el caso del borato de plomo.

## **2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA**

En este capítulo se introduce una breve reseña de los temas que trata esta tesis, partiendo de la definición de vidrio, pasando por el estado vítreo hasta el fenómeno de la termoluminiscencia. En la primera parte se recopilan las principales referencias en cuanto a la definición del vidrio y del estado vítreo y los principales trabajos encontrados en la bibliografía al respecto de la cristalización de este material ya sean en forma en bulk como en polvo para obtener vitrocerámicos. En la segunda parte se presenta un resumen de los modelos teóricos que describen al fenómeno de la termoluminiscencia haciendo hincapié en la utilización de estos materiales como dosímetros personales.

### **2.1. Definición de vidrio**

Antiguamente se definía al vidrio como “un material inorgánico fundido que se ha enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización” [1], sin embargo esta definición limita a compuestos inorgánicos el tipo de compuestos con los que se puede hacer un vidrio.

Shelby [7] establece que para definir un vidrio se necesitan dos características comunes. La primera es que el vidrio no presente un ordenamiento atómico a largo alcance y la segunda, aún más importante, es que un vidrio debe tener un comportamiento dependiente del tiempo conocido como el comportamiento de la transición vítrea. Por lo tanto, define que un vidrio es “un sólido amorfo con una ausencia completa de arreglo periódico de largo alcance, de una estructura atómica periódica y que exhibe un comportamiento de transición vítrea”, pudiendo ser cualquier material inorgánico, orgánico, un metal líquido, obtenido por cualquier técnica. Por otra parte, Zarzycky [8] introduce la siguiente definición “un vidrio es un sólido no-cristalino que exhibe un fenómeno de transición vítrea” dejando la definición de sólido amorfo como aquellos que no presentan un exceso de energía interna generada durante el proceso de su fabricación. Además, define que el estado físico correspondiente es el estado vítreo.

Por lo expuesto hasta el momento, no hay una única definición de vidrio. La definición de éste material debe permitir, por lo menos, explicar muchas de las propiedades de dicho material y de ahí la gran variedad de la misma.

Teniendo en cuenta lo anterior, es necesario primero introducir el concepto de transición vítrea y del estado vítreo para llegar a la definición formal de vidrio.

El fenómeno de la transición vítrea se puede interpretar en función de un diagrama de entalpía o volumen específico en función de la temperatura como el que se muestra en la Figura 1. En dicha figura, comenzando a una temperatura superior a  $T_f$  (Temperatura de fusión), lo que se encuentra es un líquido. A medida que bajamos en la temperatura y llegamos al punto  $T_f$  pueden ocurrir dos fenómenos, o el líquido cristaliza (obteniendo un cristal) ocurriendo una discontinuidad (una contracción si observamos el diagrama en volumen específico  $\Delta V_f$  o una disminución en la entalpía  $\Delta H_f$  o calor latente de fusión- línea naranja en la figura), o el líquido pasa a un estado de sobre-enfriamiento (lo que se observa como una extensión de la curva del líquido sin discontinuidad – línea azul en la figura). El punto de corte entre la proyección de la curva del líquido y la proyección de la curva del vidrio se corresponde con la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ). Ésta varía según la velocidad de enfriamiento (mientras la presión sea la misma), siendo menor cuanto menor sea la velocidad de enfriamiento, por tal motivo se prefiere hablar de rango de transformación. Propiedades tales como densidad, índice de refracción, conductividad térmica, entre otras, varían su comportamiento en esta región.

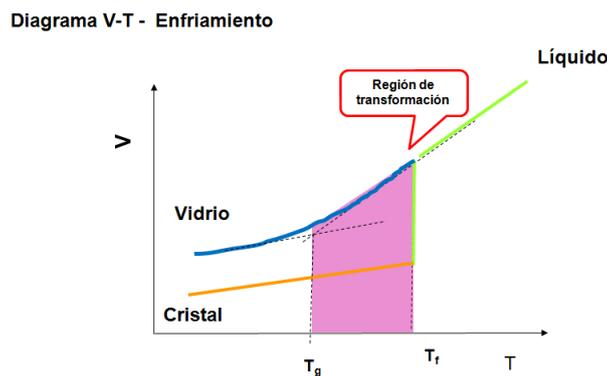


Figura 1 - Diagrama de Volumen /Entalpía en función de la temperatura

## 2.2. El estado vítreo

Al analizar algunas de las variables termodinámicas del sistema anterior, como por ejemplo el calor específico ( $C_p$ ), se puede observar que existe una diferencia de  $C_p = (\Delta H/\Delta T)_p$  entre el  $C_{p,l}$  del líquido y el  $C_{p,v}$  del vidrio, pero no una discontinuidad como sí se observa en un sólido cristalino. Según las leyes de la termodinámica, este tipo de comportamiento corresponde al observado en transformaciones de fases de segundo orden [8].

En el estado líquido, el calor específico  $C_{p,l}$  puede ser considerado como la suma de la contribución vibracional, rotacional y traslacional, mientras que para el caso del vidrio el  $C_{p,v}$  puede considerarse que está solamente determinado por la configuración vibracional ya que las contribuciones rotacional y traslacional han quedado “congeladas”. Dependiendo de la estructura (el grupo espacial del cristal) la contribución rotacional del líquido puede ser mucho

más grande comparada con la del cristal y teniendo en cuenta el ordenamiento a corto alcance que presente el vidrio, la contribución vibracional puede ser considerada como la misma que la del líquido. Esto hace que la diferencia de  $C_p$  observada pueda ser importante.

Por otra parte, cuando se analiza la diferencia de entropía entre la del líquido y la del vidrio, se observa que ésta no es 0 (mostrando que el desorden configuracional correspondiente al líquido que ha quedado “congelado” durante la formación del vidrio), Figura 2.

Cuando un líquido es capaz de vitrificar durante el enfriamiento, su viscosidad aumenta rápidamente y a determinada temperatura, debido a un aumento del contacto mutuo entre las unidades estructurales, el tiempo de relajación necesario para alcanzar una configuración en equilibrio aumenta rápidamente, esta temperatura se corresponde con  $T_g$ . Por debajo de esta, el tiempo de relajación es tan grande comparado con el tiempo de observación que las posiciones configuracionales pueden ser consideradas como “congeladas” y éstas dependen de la historia térmica del sistema. De lo anterior surge que el vidrio puede ser considerado como un líquido en el cual el arreglo configuracional no puede alcanzar un estado de mínima energía, manteniendo una entropía configuracional cercana a la que tenía a  $T_g$ .

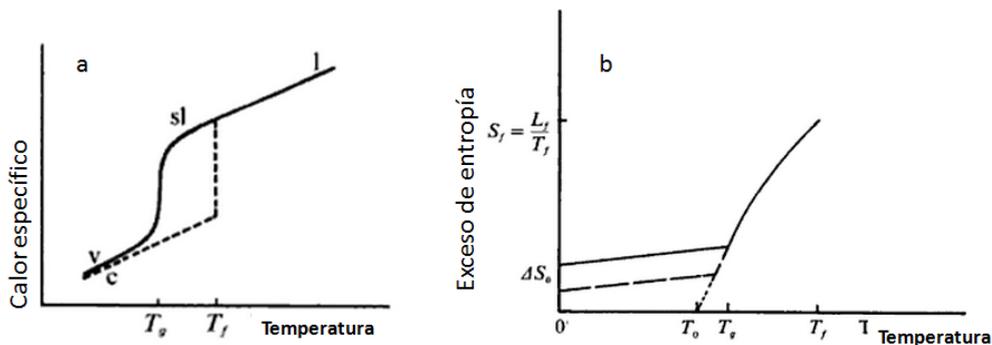


Figura 2 - (a) Variación del calor específico con la temperatura, l: líquido, v: vidrio, sl: líquido sobre-enfriado. (b) variación del exceso de entalpía con la temperatura, líneas punteadas a otra velocidad de enfriamiento. Adaptado de [8].

Dado el gran incremento en la viscosidad, el proceso de relajación hacia un estado de equilibrio se vuelve lo suficientemente lento en la región de transformación de manera que no puede seguir las variaciones de los parámetros externos. De esta manera cierta configuración molecular queda “congelada” en el vidrio, obteniendo valores altos de  $\Delta H$  y de  $\Delta S$  para valores de  $T < T_g$  [8]

Para resolver este dilema, Simon propuso considerar que el vidrio se encuentra en un estado termodinámico metaestable congelado cinéticamente, como se puede apreciar en la Figura 3. Por lo anterior, la vitrificación y por ende el estado vítreo, no pueden ser interpretadas en términos de la termodinámica clásica ya que ésta considera sistemas en equilibrio. Gutzow y Schmelzer plantean la necesidad de una generalización de la definición anterior a partir de una descripción de la cinética de la vitrificación y de la termodinámica para sistemas fuera del equilibrio. Éstos plantean (en una primera instancia) como definición para el vidrio: “Los vidrios

son sólidos amorfos termodinámicamente inestables cinéticamente estabilizados, en los cuales el desorden molecular y las propiedades termodinámicas están congeladas y se corresponden con las del fundido sobre enfriado a una temperatura  $T^*$ .  $T^*$  difiere de la temperatura real  $T$ . Sin embargo, esta definición no es lo suficientemente amplia, ya que no contempla la preparación de vidrio por ejemplo por “vapor quenching”. En vista de lo anterior, los autores, plantean como definición de vidrio: “Cualquier sólido termodinámicamente inestable (amorfo o cristalino) puede ser considerado como vidrio cuando el estado del orden o desorden está congelado en un estado en equilibrio correspondiente al de una temperatura mayor” [9].

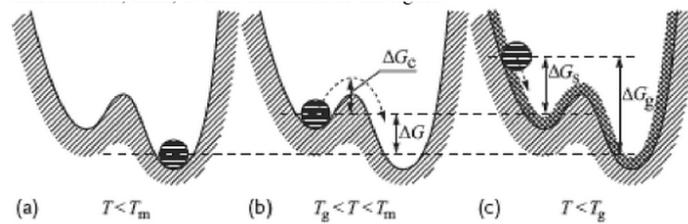


Figura 3 - Analogía mecánica para la interpretación de la diferencia entre: a) estado cristalino estable ( $T < T_m$ ), b) estado metaestable del fundido ( $T_g < T < T_m$ ), c) vidrio por debajo de  $T_g$ , adaptado de [9-10].

### 2.3. Formación de vidrio

De la definición anterior surge que cualquier material puede ser un vidrio si se lo somete a un enfriamiento rápido de manera de que éste último no permita un re-ordenamiento de la estructura en un arreglo periódico requerido por la cristalización; sin embargo no todos los compuestos o mezclas son buenos formadores de vidrio. De hecho, existe una clasificación que distingue entre aquellos compuestos o mezclas que al enfriarse a una velocidad de enfriamiento moderada son considerados “buenos” formadores de vidrios, y aquellos compuestos o mezclas que requieren de una rapidez mayor, los cuales son considerados como “malos” formadores de vidrio [8].

Varios han sido los modelos propuestos para poder describir qué sustancias permiten obtener vidrios y cuáles no; en esta sección describiremos algunos de éstos. Por ejemplo, la Teoría de Red Randómica de Zachariasen, considera que los vidrios a base de óxidos están conformados por una red randómica tridimensional [7-8]. Para formar esta red, cada átomo de oxígeno debe estar coordinado a dos átomos A (cationes), el número de coordinación del átomo A debe ser 3 o 4, los poliedros formados por el catión y los átomos de oxígeno deben compartir esquinas, no caras ni aristas, y por lo menos tres esquinas deben ser compartidas. Otro de los modelos, el de Campo de Fuerza (CF) propuesto por Dietzel, establece que los cationes formadores de red presentan un  $CF \sim 1,3-2$ , los modificadores presentan un  $CF \sim 0,1-0,4$ , mientras que aquellos que están entre 0,5 y 1,1 son intermediarios [8]. Shelby propuso su modelo estructural para los vidrios basado en la existencia de ciertos “bloques de construcción” o unidades estructurales bien definidas como tetraedros o triángulos. En este modelo se debe tener en cuenta los siguientes puntos: a) el número de coordinación de todos los cationes de la red (ya que los bloques presentan un ordenamiento a corto alcance

característico de los vidrios), b) la distribución de los ángulos de enlace y de sus rotaciones, ya que esto define cómo estos bloques se conectan introduciendo el concepto de aleatoriedad necesaria, c) conectividad de la red, descripción del arreglo de los enlaces puentes (BO) y no puentes (NBO)\* que unirán los distintos bloques de construcción, mostrando la conectividad de la red d) dimensionalidad, dado que la red puede ser bi o tridimensional, es necesaria su descripción, e) rango de orden intermediario, los bloques pueden estar conectados entre sí, por ejemplo formando anillos o cadenas pero no implica un ordenamiento a largo alcance, f) morfología, muchas propiedades son afectadas por la morfología, como por ejemplo en los casos de separación de fases, g) propiedades de iones específicos (campo de fuerza), tanto cationes formadores como modificadores deben ser incluidos en la discusión de las propiedades [7-9].

Por otra parte, con la intención de describir cuales sustancias son buenas formadoras de vidrio, a partir de considerar los fenómenos cinéticos (nucleación y crecimiento de cristales, sección 2.4) y termodinámicos (relajación) Angell clasificó a los formadores de vidrio en: frágiles y fuertes. Los primeros son aquellos compuestos o sustancias que presentan una gran capacidad calorífica justo antes de la temperatura de  $T_g$ , mientras que los líquidos moleculares formadores de vidrio fuertes corresponden a aquellos que presentan una pequeña capacidad calorífica que comienza a crecer luego de la temperatura de  $T_g$  hasta llegar a su máximo luego de la  $T_f$  [11].

Los modelos propuestos anteriormente hacen referencia a las características químicas y estructurales de los componentes del vidrio para que permitan explicar las propiedades observadas, sin embargo existen otros modelos que buscan establecer un criterio más práctico, es decir, establecer las condiciones de enfriamiento necesarias para obtener un vidrio (en otras palabras que posea una cantidad de cristales detectables menor a  $10^{-6}$ ) [7]. Este punto se tratará en las próximas secciones.

En resumen, no existe aún un consenso en cuanto a una definición formal de las condiciones necesarias para obtener un vidrio.

## 2.4. Cristalización

El vidrio es termodinámicamente inestable respecto al líquido sobreenfriado, debido a que no hay una barrera energética entre el vidrio y el correspondiente líquido sobre-enfriado (estado metaestable). La estabilidad del vidrio a bajas temperaturas, está dada por una inhibición cinética (lo que refleja un problema de relajación estructural). A temperatura ambiente el vidrio puede existir por largos períodos de tiempo dado que la alta viscosidad inhibe el arreglo estructural requerido por la cristalización.

Sin embargo, cuando el vidrio es calentado, por encima de  $T_g$ , ocurre dicha relajación para alcanzar primero un estado metaestable a la temperatura correspondiente y luego ir hacia el estado cristalino, venciendo la barrera de potencial termodinámico. Si este calentamiento se

---

\* por enlace puente (BO) se entiende a un enlace que contiene un catión unido a dos oxígenos, mientras

realiza por un período lo suficientemente largo, la desvitrificación (cristalización espontánea y descontrolada) comienza a ocurrir generalmente desde la superficie y en algunos casos vía nucleación homogénea u heterogénea [12].

En las próximas secciones se introducirá una breve descripción de los fenómenos: Nucleación y Crecimiento de Cristales, a lo que en esta tesis mencionaremos como cristalización.

### 2.4.1. Nucleación homogénea

La formación de un núcleo cristalino comprende dos procesos con cambios de energía asociados para vencer la barrera termodinámica ( $W$ ). El primero, corresponde a la formación de una nueva fase cuya variación de energía por unidad de volumen es  $\Delta G_v$  ( $\Delta G = V_m \Delta G_v$ ) y el segundo representa el cambio de energía en la interfase entre el nuevo núcleo micro cristalino y la fase existente, la cual depende de la tensión superficial ( $\sigma$ ). Asumiendo que la nueva fase adopta una forma de esfera de radio  $r$ , el cambio en la energía libre puede ser descrito de la siguiente manera [7, 13-15]:

$$W(r) = -\Delta G_v \frac{4}{3} \pi r^3 + 4\sigma \pi r^2$$

Ecuación 1

donde  $\Delta G_v \cong \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$

Ecuación 2

( $\Delta H_f$ , entalpía de fusión,  $\Delta T = T_f - T$ , también conocido como sobre enfriamiento). †

---

† Esta última aproximación no es exacta a grandes sobre enfriamientos. La aproximación  $\Delta G_v \cong \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f}$  correcta debería ser  $\Delta G_v \cong \Delta H_f \frac{\Delta T}{T_f} - \Delta C_p \left( \Delta T - T \ln \left( \frac{T_f}{T} \right) \right)$ .

Como se aprecia en la Figura 4, la función  $W(r)$  tiene un máximo para  $r = r^*$ , llamado radio crítico; para radios pequeños la función crece (domina el segundo término que representa la energía de interfase), y para radios mayores a  $r^*$  decrece (lo que representa una disminución en la energía del sistema). Esto muestra que para que un núcleo sea estable debe tener un radio mayor al crítico (para determinar el  $r^*$  se evalúa  $W(r) = 0$ );

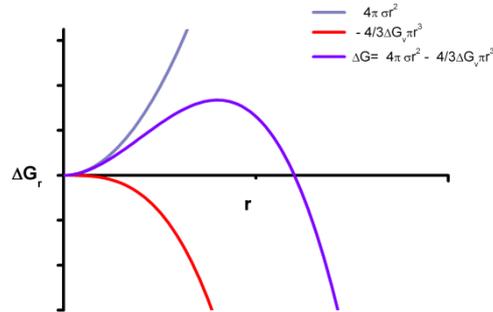


Figura 4 - Representación de la variación de la energía libre  $\Delta G_r$  ( $W$ ) para la formación de una nueva fase en función del radio del núcleo.

$$r^* = \frac{2\sigma}{\Delta G_v} \cong \frac{2\sigma T_f}{\Delta H_f \Delta T}$$

Ecuación 3

La energía libre para la formación de un cristal de radio igual al crítico, corresponde a

$$W(r^*) = \frac{16 \pi \sigma^3}{3 \Delta G_v^2}$$

Ecuación 4

Por lo que, la probabilidad de encontrar un núcleo de radio mayor al crítico ( $n^*$ ) entre los núcleos existentes ( $n$ ) según [16], está dado por:

$$\frac{n^*}{n} = \exp\left(-\frac{W(r^*)}{kT}\right) = \exp\left(-\frac{16 \pi \sigma^3 T_f^2}{3 \Delta H_f^2 \Delta T^2}\right)$$

Ecuación 5

De la expresión anterior se deduce que cuanto más sea el “supercooling” o sobre enfriamiento menor va a ser la barrera energética necesaria para la formación del núcleo o nueva fase.

La nucleación como el crecimiento depende de la difusión de moléculas o átomos hacia la nueva fase. La difusión ( $J$ ) implica el movimiento de átomos o moléculas dentro del fluido y permite que un sistema pueda llegar a un estado de equilibrio. Según la teoría de proceso activado, las partículas deben tener la suficiente energía como para moverse atravesando una barrera de potencial y llegar a un nuevo estado de equilibrio [7].

El movimiento de difusión ( $J$ ), según [13], puede ser descrito por:

$$J = -D\nabla_n$$

Ecuación 6

donde  $D$  es el coeficiente de difusión y  $\nabla_n$  representa el operador de concentración (función  $C(x, y, z, t)$ ). El signo negativo tiene en cuenta que la difusión va en sentido opuesto al gradiente de concentración. La difusión, en el caso de la nucleación, requiere que las entidades atómicas alcancen la barrera energética ( $\Delta G_D$ ), la superen y puedan alcanzar la nueva fase. El coeficiente  $D$  es proporcional a la frecuencia de pasaje de una vacante a otra y puede ser expresado como:

$$D = D_o \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$$

Ecuación 7

donde  $\Delta G_D$  es la energía de activación asociados al mecanismo de difusión y  $D_o$  es proporcional a  $\lambda^2$ , siendo  $\lambda$  la distancia del "salto". En el caso de partículas de radio  $r$  que se mueven en un fluido de viscosidad  $\eta$ , el coeficiente de difusión puede ser visto como  $D = \frac{kT}{3\pi\lambda\eta}$  (según la relación Stoke-Einstein), por lo que;

$$\frac{k_B T}{3\pi\lambda^3 \eta} = \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$$

Ecuación 8

Como mencionamos, para que ocurra un cambio de fase es necesario que una vez generados los núcleos, éstos crezcan por agregado de átomos o moléculas siempre y cuando éstos difundan hacia la nueva fase (sección 2.4.3) [7].

La velocidad de nucleación, cantidad de núcleos de la nueva fase presentes en función del tiempo, puede ser representada de la siguiente manera según [16]:

$$I = \frac{dN(t)}{dt} = D n_s n^*$$

Ecuación 9

Donde:  $N(t)$  corresponde al número de núcleos formados en el sistema a un tiempo  $t$ ,  $n^*$  es el número de núcleos críticos de tamaño  $r^*$ , y  $n_s$  es el número de átomos o moléculas en la superficie del núcleo y  $D$  es la frecuencia de colisión de átomos o moléculas con radio mayor al crítico. Sustituyendo las ecuaciones anteriores, la velocidad de nucleación está dada por:

$$I = D_o n^* n_s \exp\left(-\frac{W_r^*}{kT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_D}{kT}\right)$$

Ecuación 10

ambos exponentes varían de distinta manera con la temperatura. El primero disminuye a medida que aumenta la temperatura, ya que  $W$  es una función que decrece a medida que

aumenta  $\Delta T$ . Por otra parte si se asume que  $\Delta G_D$  no varía con la temperatura, el segundo término decrece a medida que disminuye la temperatura. El producto de estas dos funciones, hace que la función pase por un máximo en  $T_N$  a una temperatura debajo de  $T_f$  [13]. (Figura 5)

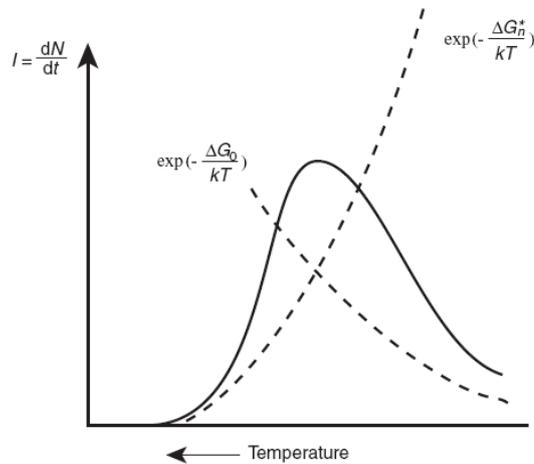


Figura 5 - Velocidad de nucleación en función de la temperatura. Adaptado de [7].

Las derivaciones anteriores se conocen como la Teoría Clásica de la Nucleación (CNT, de acuerdo a su sigla en el idioma inglés) derivada por Turnbull y Fischer [15].

Reordenando la ecuación de velocidad de nucleación se tiene según [14]:

$$I = D_o n_s n^* \frac{k_B T}{3\pi\lambda^3 \eta} \exp\left(-\frac{W_{(r)}^*}{kT}\right) = A_c \frac{T}{\eta} \exp\left(-\frac{W_{(r)}^*}{kT}\right)$$

Ecuación 11

donde:  $A_c = D_o n_s n^* k_B / 3\pi\lambda^3$

Algunos autores han demostrado que para que la nucleación alcance un estado estacionario, es necesario que pase, lo que se conoce como, el tiempo de inducción [12], es decir un periodo de tiempo necesario para alcanzar una distribución del tamaño de los cristales “embriones” en estado estacionario en el líquido. Los parámetros  $W_{(r)}^*$  y  $A_c$  son muy difíciles de determinar. Por ello, generalmente se determinan a partir de medidas de  $I$  y de  $\eta$  en función del sobre-enfriamiento.

### 2.4.2. Nucleación heterogénea

Desde el punto de vista tecnológico, cuando se induce la cristalización para obtener un material cristalino o semicristalino a partir del fundido se hace referencia a la nucleación catalizada, por ejemplo por: partículas extrañas, rugosidades, defectos, etc. [9]. La nucleación no tiene la misma probabilidad en toda la superficie y el tamaño de los núcleos a un sobre-enfriamiento tal que permita obtener un núcleo detectable, no supera los  $10^{-6}$  cm [17].

El modelo isotrópico propuesto para la nucleación heterogénea parte de considerar que un líquido condensa sobre un sólido formando una gota de radio R y con un ángulo de contacto o

“humectancia” $\vartheta$ . A partir de considerar la relación de tensiones superficiales entre las distintas fases presentes y los cambios en la energía de Gibbs se llega a la función:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{4}(2 + \cos\vartheta)(1 - \cos\vartheta)^2$$

Ecuación 12

donde la función  $f(\vartheta)$  es una medida de la actividad del sustrato con respecto a la nucleación catalizada, pudiendo tener valores entre 0 y 1 y como mencionamos depende del ángulo de contacto (mojado).

La variación de energía libre en este caso está dada por;

$$W_{het}^* = -\frac{16}{3} \frac{\pi \sigma^3 T_f^2}{\Delta H_f^2 \Delta T^2} f(\vartheta)$$

Ecuación 13

La velocidad de nucleación heterogénea puede ser vista como una nucleación homogénea y se le debe agregar una variable que contemple la cantidad de centros activos para nuclear en la superficie de un sustrato determinado o la concentración de partículas en el seno de la fase [9].

$$I_{het} = A_{het} \exp\left(-\frac{W_{het}^*(r) + \Delta G_D}{kT}\right)$$

Ecuación 14

Si la sustancia que está cristalizando moja completamente la superficie ( $\vartheta = 0$ ), la cristalización sobre la superficie no depende de la barrera energética y ocurre a un sobreenfriamiento nulo o incluso negativo [17].

La anisotropía afecta la orientación de los cristales sobre el sustrato (fase existente) así como también a la forma de los cristales. Si se considera que los núcleos presentan una forma de paralelepípedos rectangulares de lado L y de altura h, el trabajo para la aparición de esta fase está dado por:

$$W_{het} = -L^2 h \Delta G_v + L^2 h \Delta \sigma + 4Lh\sigma$$

Ecuación 15

donde:

$$\Delta \sigma = \sigma + \sigma_{sS} - \sigma_{sM}$$

Ecuación 16

que corresponde con la variación en la energía libre por unidad de área en la interfase del sustrato asociada con el reemplazo de la interfase sustrato-medio que posee una energía libre

$\sigma_{SM}$  por la interfase sustrato-cristal  $\sigma_{SS}$  sumado a la interfase cristal-medio ( $\sigma$ ). Este tratamiento general establece las condiciones de nucleación para el caso heterogéneo [17].

En la sección 2.4.5 se discutirán algunos casos particulares de la nucleación heterogénea.

### 2.4.3. Crecimiento de cristales

Una vez que los embriones se han convertido en núcleos, éstos comenzarán a crecer por el agregado sucesivo de átomos desde la fase líquida. Esto da origen a la formación de partículas cristalinas que crecen a determinada velocidad a expensas de su alrededor [18]. En la Figura 6 se grafican conjuntamente la velocidad de nucleación ( $I$ ) y la de crecimiento de cristales ( $u$ ). La región de temperatura correspondiente a  $T_2$ - $T_4$  corresponde al proceso de nucleación, mientras que la región  $T_f$ - $T_3$  corresponde al proceso de crecimiento de cristales. Por lo tanto, si se enfría un fundido desde la temperatura  $T_f$  hasta una temperatura entre  $T_f$ - $T_3$  ocurrirá el crecimiento si previamente se logró la nucleación en la región de temperaturas  $T_2$ - $T_4$ . Dependiendo del grado de solapamiento entre estas dos curvas o de los valores de estas velocidades, al enfriar el fundido, éste se transformará en cristal o se convertirá en un vidrio [8].

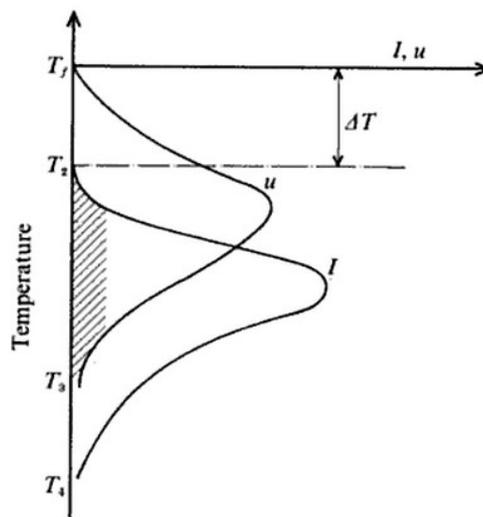


Figura 6 - Representación de las velocidades de nucleación ( $I$ ) y la de crecimiento de cristales ( $u$ ).  $T_f$ : temperatura de fusión,  $\Delta T$ : sobre-enfriamiento. Adaptado de [8].

La velocidad de crecimiento de los cristales depende de la velocidad con la que los átomos requeridos son capaces de difundir hacia la superficie del cristal y de la manera en éstos cruzan la interfase. Pudiendo estar limitada dicha velocidad por la forma de la interfase o por la difusión de estos átomos. Generalmente en el caso de un sistema con un único componente la velocidad de crecimiento está limitada por la velocidad de difusión, mientras que en el caso de que haya un cambio en la composición del sistema la velocidad queda determinada por la velocidad de salto por la interfase [8].

Tres son los modelos aceptados para describir el crecimiento de cristales según [19]; a) el crecimiento normal, b) crecimiento determinado por el proceso de formación de núcleos en

dos dimensiones y su subsecuente crecimiento y c) crecimiento mediante dislocaciones tipo “screw” o tornillo.

a) Crecimiento controlado por la interfase o normal

En este tipo de modelo de crecimiento, el frente de cristalización avanza continuamente en dirección normal a la superficie con una velocidad que es proporcional a la velocidad de agregado de entidades del entorno. En este modelo, se asume que existe una gran concentración superficial de sitios activos de crecimiento, los cuales son encontrados en las superficie de los cristales que son rugosos a escala atómica [9].

La interfase cristal-líquido puede ser representada por un esquema cinético con dos curvas de potenciales separadas por una barrera de distancia  $a_0$  (Figura 7). El cambio en la energía molar correspondiente a la cristalización está dado por:

$$\Delta G_v = G_c - G_l \quad (\Delta G_v < 0)$$

Ecuación 17

Considerando nuevamente la teoría de proceso activado, la velocidad de crecimiento ( $u$ ) neto es proporcional a la diferencia entre la frecuencia de transiciones en las direcciones líquido-cristal y cristal-líquido con barreras de energía libre  $\Delta G''$  y  $|\Delta G_v| + \Delta G''$  respectivamente. Si se introduce el término correspondiente a la fracción de sitios en la superficie que están disponibles para el crecimiento, la velocidad de crecimiento corresponde a:

$$u = f a_0 v e^{(-\Delta G''/RT)} \left[ 1 - e^{(\Delta G_v/RT)} \right]$$

Ecuación 18

La curva de crecimiento es similar a la de nucleación que se observa en la Figura 5. A temperaturas cercanas a  $T_f$ ,  $u = 0$  y a bajo sobreenfriamiento varía linealmente con  $\Delta T$ . A medida que este último aumenta,  $u$  aumenta hasta llegar a un máximo predominando el término  $e^{(-\Delta G''/RT)}$  y disminuye a 0 a bajas temperaturas [8]. El término  $\Delta G''$ , es decir la energía de activación para el movimiento de un átomo en la interfase no es conocida. Sin embargo puede ser aproximada a un flujo viscoso nuevamente a través de la ecuación de Stoke-Einstein, por lo que la ecuación

$$u = f a_0 v e^{(-\Delta G''/RT)} \left[ 1 - e^{(\Delta G_v/RT)} \right]^\ddagger;$$

$$u = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N_A} \left[ 1 - e^{(\frac{\Delta G_v}{RT})} \right] \cong f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N_A} \left[ 1 - e^{(\frac{\Delta H_f \Delta T}{RTT_f})} \right]$$

Ecuación 19

<sup>‡</sup> La energía de activación para el movimiento de átomos hacia la superficie en crecimiento  $\Delta G''$  no es necesariamente igual a 0 o de la misma magnitud que  $\Delta G_D$  (en el caso de la nucleación), ya que el crecimiento de cristales implica una difusión de largo alcance, mientras que la nucleación implica difusión en distancias pequeñas (a nivel de distancias atómicas)

donde:  $N_A$  corresponde al número de Avogadro.

Cabe mencionar la importancia de la entropía de fusión ( $\Delta S_f$ ) en determinar la estructura de la interfase y su influencia en el crecimiento de los cristales. Jackson definió el término

$\alpha = \frac{\Delta S_f}{RT_m}$ , donde para valores de  $\alpha < 2$  se tiene una interfase rugosa mientras que para

$\alpha > 2$  la interfase es suave y por lo tanto se da un crecimiento anisotrópico y facetado, mientras que para el primer caso se espera un crecimiento isotrópico [18].

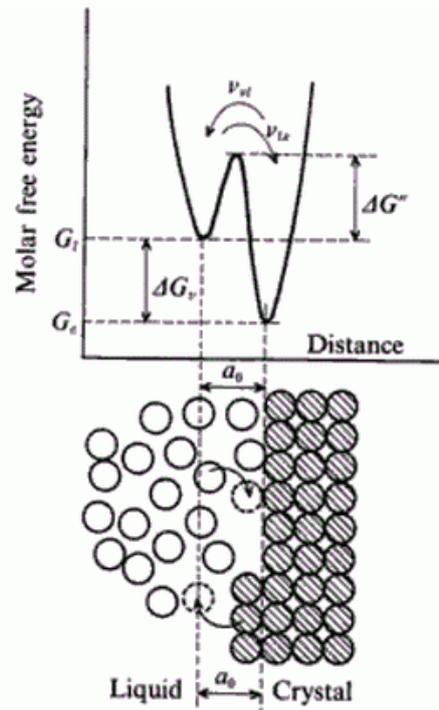


Figura 7 - Representación del diagrama de energía libre para el crecimiento de cristales a partir de un fundido, donde  $G_l$  : energía libre del líquido (fundido),  $G_c$  : energía libre del cristal,  $a_0$ : distancia interatómica de la interfase.  $\Delta G''$ : barrera de energía del pasaje de líquido al cristal,  $\Delta G_v$ : barrera de energía del pasaje cristal al líquido. Adaptado de [8].

- b) Crecimiento determinado por el proceso de formación de núcleos en dos dimensiones y su subsecuente crecimiento

Si la superficie es atómicamente “plana” o “suave” los átomos que lleguen preferentemente se unirán a aquellos que hayan llegado con anterioridad. Por lo tanto se formará una monocapa en la superficie como se muestra en la Figura 8. A partir de ésta, nucleará una nueva capa por encima de la primera.

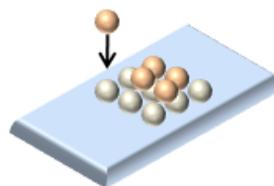


Figura 8 - Esquema de un crecimiento a partir de una nucleación en dos dimensiones. Se observa cómo los nuevos agregados se realizan a partir de la fase existente.

La velocidad de crecimiento está dada por:

$$u = C v e^{\left(-\frac{B}{T\Delta T}\right)}$$

Ecuación 20

donde C y B dependen del tiempo necesario para la formación del núcleo con respecto al avance a través de la interfase. Para el caso de pequeños cristales se obtiene que  $B = \frac{\pi a_0 V_M T_f \sigma_E^2}{k \Delta H_f}$  y  $C = \lambda N_s A_0$ , donde  $N_s$ : número de átomos por unidad de área en la interfase,  $A_0$ : área de la interfase,  $V_M$  volumen molar,  $\sigma_E$ : energía superficial del núcleo

c) Crecimiento mediante dislocaciones tipo “screw”.

Si la superficie es atómicamente “plana” o “suave” pero imperfecta, con un crecimiento a partir de las dislocaciones tipo “screw” como se muestra en la Figura 9, la velocidad de crecimiento de cristales viene dada según [19] por:

$$u = f \frac{RT}{3\pi a_0^2 \eta N} \left[ 1 - e^{\left(\frac{\Delta H_f \Delta T}{RT T_m}\right)} \right]$$

Ecuación 21

donde en este caso  $f = \Delta T / 2\pi T_m$

Ecuación 22

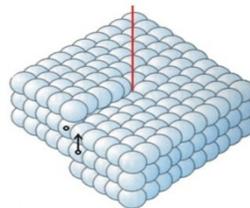


Figura 9 - Esquema de crecimiento a partir de un defecto dislocación.

#### 2.4.4. Cinética del cambio de fase

Uno de los modelos más utilizado para describir el crecimiento de cristales a partir de una fase pre-existente fue desarrollada por M. Avrami [20-21]. Este modelo describe el fenómeno de la aparición de una nueva fase  $\beta$  en un elemento de volumen  $\alpha$  en función del tiempo para el caso de un tratamiento isotérmico (Figura 10). Esta nueva fase  $\beta$  comienza a extenderse a partir de ciertos núcleos gérmenes. Los núcleos pueden ser absorbidos por otros núcleos que están creciendo al mismo tiempo en una región cercana o crecer hasta que se encuentren con otro núcleo. La relación entre el volumen cristalizado ( $V_n$ ) y el volumen total  $V$  corresponde a la fracción transformada ( $\alpha_n = V_n / V$ ) a un tiempo  $t$ . La variación de la fracción cristalizada en función del tiempo tiene una forma sigmoidea, ya que en algún tiempo  $t$  la fase nueva habrá consumido a la fase original y por ende  $\alpha_n \sim 1$  [9].

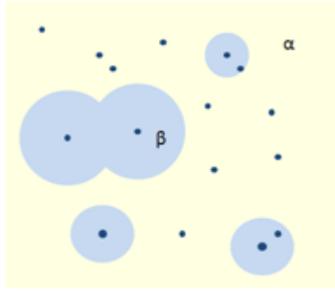


Figura 10 - Representación de la transformación de una fase  $\alpha$  existente en una fase  $\beta$  nueva

La relación exacta que describe el avance de una nueva fase es:

$$dV_n(t) = dY_n(t)(1 - V_n(t))$$

Ecuación 23

donde:  $Y_n(t)$  es el volumen extendido y  $V_n(t)$  es el volumen transformado al tiempo  $t$ . La clave del planteo de Avrami es la de considerar como volumen extendido ( $Y_n(t)$ ) la suma de los volúmenes de los núcleos que están creciendo y cuyo crecimiento no cesa por estar en contacto (en el caso de la Figura 11,  $Y_n(t) = V_1 + V_2$ )

Las suposiciones realizadas por el autor, según [9], son;

- I. la nucleación homogénea es randómica, es decir la probabilidad de formar un núcleo en una unidad de tiempo es la misma para cualquier unidad infinitesimal de volumen.
- II. la nucleación ocurre a partir de un cierto número de embriones o gérmenes, que son consumidos gradualmente. El número de gérmenes decrece por dos vías: una, por crecimiento de los embriones (superando el radio crítico), la otra por absorción por la nueva fase ("Impingement" en el sentido de Avrami).
- III. la velocidad de crecimiento es constante hasta que un cristal se encuentra con otro y el crecimiento cese, para los otros se mantiene constante.

El volumen verdadero transformado ( $V_n$ ) puede ser visto como el correspondiente a la unión entre dos cristales que están creciendo, por ejemplo para el caso mencionado anteriormente  $V_n = V_1 \cup V_2$ :

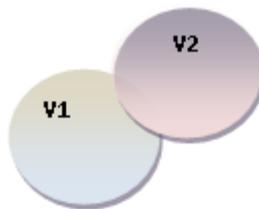


Figura 11 - Representación del volumen de "impingment" según Avrami [21]

Si se contempla la relación entre el volumen transformado a tiempo  $t$ ,  $V_n(t)$  y el volumen total ( $V$ ) se obtiene la siguiente relación cuantitativa entre el incremento en la fracción transformada a tiempo  $t$ ,  $d\alpha_n(t)$  y la fase transformada:

$$d\alpha(t) = dY_n(t)(1 - \alpha(t))$$

Ecuación 24

Integrando la función anterior se tiene la función de Avrami:

$$\alpha(t) = 1 - e^{(-Y_n)}$$

Ecuación 25

El valor  $\alpha(t)$  puede ser determinado experimentalmente usando cualquier propiedad del sistema cristalizado.

La definición formal de volumen extendido es:

$$Y_n(t) = w_n \int_0^t I(t') dt' \left( \int_{t'}^t v(t'') dt'' \right)^n$$

Ecuación 26

$(Y_n)$  corresponde al volumen de la nueva fase formada al tiempo  $t$ , donde es despreciada la interacción entre los cristales crecientes y su efecto sobre la transformación.  $I$  es la velocidad de nucleación,  $v$  es la velocidad de crecimiento y  $w_n$  es un factor geométrico que depende de la forma de los cristales. Avrami supone que la contribución al volumen de la nueva fase sólo proviene de ésta función. El valor de  $n$  tiene valores diferentes y depende del mecanismo de nucleación y crecimiento de cristales donde la transformación tiene lugar [9].

Como se planteó anteriormente, la suposición de que la velocidad de crecimiento es constante, hace que la función anterior quede:

$$Y_n(t) = w_n v^n \int_0^t I(t') (t - t')^n dt'$$

Ecuación 27

También se asume que en el caso que los núcleos se encuentren separados y no sean extinguidos hasta el final de la transformación (caso de nucleación homogénea),  $I(t)$  es constante e independiente del tiempo. En este caso la función volumen extendido queda:

$$Y_n(t) = w_n I v^n \int_0^t (t - t')^n dt'$$

Ecuación 28

En el caso que los todos los núcleos sean extinguidos en una etapa temprana de la transformación (caso nucleación heterogénea sobre una cantidad finita de sitios activos,  $N_s$ ) la ecuación anterior queda:

$$Y_n(t) = w_n v^n N_s \int_0^t (t - t')^n dt'$$

Ecuación 29

La resolución de la integral anterior, dependiendo del valor de n, toma los siguientes valores:

Valor de n	Valor integral
1	$e^{-x} - 1 + 2x$
2	$e^{-x} - 1 + x + x^2/2!$
3	$e^{-x} - 1 + x + x^2/2! - x^3/3!$

Tabla 1 – Valores del coeficiente de Avrami y su valores integrales

La Ecuación 24 puede generalizarse de la siguiente manera:

$$\alpha_n(t) = 1 - \exp\left(\frac{-W_n}{(n+1)} I v^n t^{n+1}\right)$$

Ecuación 30

donde a  $n+1=m$  se lo considera como el parámetro de Avrami, que está asociado a la dimensionalidad y morfología del crecimiento [9].

La ecuación anterior corresponde a un sistema donde hay una nucleación esporádica en estado estacionario y el crecimiento de cristales ocurre a una velocidad constante durante un tratamiento isotérmico. También se considera, en esta ecuación, la población de embriones supercríticos de la nueva fase que son formados (la prehistoria térmica de la muestra) durante el enfriamiento del vidrio fundido. En un tratamiento térmico posterior (como ocurre en la cristalización isotérmica) estos embriones actúan como centros de nucleación, los que Avrami llamó como núcleos atérmicos. En estas circunstancias para un valor n dado el término  $t^{n+1}$  debe ser reemplazado por  $t^{n-1}$  donde  $N_{tot}^*$  corresponde al número total de núcleos “athermal” en el sistema por unidad de volumen [9].

$$\alpha_n(t) = 1 - \exp\left(\frac{-W_n}{(n+1)} N_{tot}^* v^n t^{n-1}\right)$$

Ecuación 31

Cuando la morfología de la cristalización es conocida, el análisis de los datos experimentales de  $\alpha_n(t)$  vs t, permite obtener información sobre el tipo de nucleación, ya sea homogénea o heterogénea.

La dependencia de n con la forma y la dimensionalidad de los cristales, fueron analizados por Avrami, (donde n=1, crecimiento lineal, n=2, tipo disco, n =3 esferas) [22]. Esta ecuación puede ser escrita de la siguiente manera [23] (Caso Johnson-Mehl-Avrami):

$$\alpha_n(t) = 1 - \exp(-(Kt)^m)$$

Ecuación 32

donde K: corresponde a la velocidad de reacción, que usualmente es tratada como si tuviera una dependencia con la temperatura tipo Arrhenius.

$$K = K_0 e^{-E/RT}$$

Ecuación 33

donde E: corresponde a la energía de activación que describe el proceso general de cristalización. De lo anterior se desprende que  $K^m$  es proporcional a  $Jv^n$ , por lo tanto la suposición de que K presenta un comportamiento tipo Arrhenius con la temperatura sólo es válido si J y v tienen un comportamiento con la temperatura tipo Arrhenius [22].

#### 2.4.5. Cristalización heterogénea

Un caso particular de estudio de la cristalización, es la cristalización heterogénea. Ya sea la que se obtiene a partir de partículas de vidrio de tamaño uniforme o sobre piezas de vidrio (en bulk). Ambos procesos presentan grandes ventajas a la hora de elaborar un Vitrocerámico.

Para este caso, según el modelo de Avrami, la fracción volumétrica cristalina  $\alpha_n(t)$  en función del tiempo viene dada por la Ecuación 24. Para poder describir la evolución del grado de transformación en función del tiempo es necesario determinar la función  $Y_n$  para cada caso. Según el modelo propuesto por Gutzow para crecimiento superficial sobre partículas con cristales semi-esféricos [24] si sobre la superficie de una partícula de vidrio cilíndrica existe una concentración fija de  $M^*$  núcleos atómicos (o sitios de nucleación  $N_s$ ) que crecen a una velocidad  $u$  y si además, se supone que estos núcleos son formados, por medio del efecto catalítico de una partícula ajena, polvo, etc, a una temperatura menor con el incremento en la temperatura éstos crecerán. En una etapa temprana de la cristalización (o mejor dicho durante el crecimiento) estos cristales no interaccionarán y por lo tanto se tendrá un crecimiento tipo tri-dimensional. Por lo tanto:

$$Y_n(t) = N_s * S^* u^3 t^3 = M^* \left( \frac{3}{R_0} \right) \left( \frac{2\pi}{3} \right) u^3 t^3$$

Ecuación 34

El área superficial de la partícula es  $S_s = 4\pi R_0^2$  y el número de partículas por  $\text{cm}^3$  de la muestra está dado por  $N_s = 1 / \left( \frac{4\pi}{3} R_0^3 \right)$ , siendo el área total  $S^* = N_s * S_s = \frac{3}{R_0}$ . El crecimiento de los centros nucleados superficialmente tipo tridimensional seguirá hasta que éstos comiencen a entrar en contacto. Esto da lugar a una etapa de transición, dando como resultado de lo anterior, un crecimiento radial perpendicular a la superficie del grano [24](Figura 12). Entonces tenemos que:

$$Y_n(t) = M^* \left( \frac{3}{R_0} \right) \left( \frac{\pi}{4} \right) d_0^2 vt$$

Ecuación 35

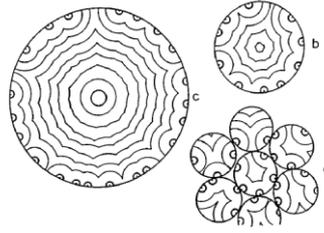


Figura 12 - Cambio de la dimensionalidad del crecimiento de los núcleos cristalinos atérmicos en granos de vidrio para diferentes tamaños de grano. a) pequeños granos (tipo polvo); crecimiento tridimensional ( $n=3$ ), b) tamaño mediano de granos ( $3 > n > 1$ ) y c) granos grandes ( $n \sim 1$ ) [24]

Por lo tanto según el modelo existen dos formas límites [25]:

Tridimensional (etapa temprana)

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-2\pi N_s u^3 t^3 / R_0)$$

Ecuación 36

Unidimensional (etapa tardía);

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-3\pi u t / 4R_0)$$

Ecuación 37

Para este desarrollo el autor consideró que las partículas de vidrio son de radio  $R_0$  y que los cristales son semi-esféricos y el crecimiento se da hacia el interior de las partículas. Algunas variaciones al modelo han sido propuestas [25] en donde en vez de considerar cristales cilíndricos, se consideran cristales prismáticos que crecen hacia el centro de las partículas. En este último caso, el crecimiento unidimensional corresponde a;

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-(1 - \exp(-\pi N_s u^2 t^2)) u t / R)$$

Ecuación 38

Para el caso de este modelo se planteó que primero ocurre una transformación que sigue el modelo de Avrami y que una vez que los cristales están en contacto la transformación unidimensional también se comporta según el modelo de Avrami.

En el caso de muestras cristalizadas en la superficie de piezas en bulk, considerando que la nucleación ocurre rápidamente a partir de un número fijo (desconocido) de sitios activos en etapas tempranas de la cristalización y que los cristales tienen formas cuadradas [26], la fracción de área transformada es:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(1 - \exp(-N_s u_c^2 t^2))$$

Ecuación 39

Donde  $u_c$  corresponde a la velocidad de crecimiento de cristales observada que se obtiene a partir de la pendiente del gráfico de medida del largo del cuadrado (R) y del tiempo de cristalización.

Mientras, para el caso de cristales con forma elíptica [27] se tiene:

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-\pi u_a u_b I_0 t^3 / 12)$$

Ecuación 40

Donde  $u_a$  y  $u_b$  corresponden a la velocidad de crecimiento de cristales observada, los valores de velocidad se obtienen a partir de la pendiente del gráfico de medida del largo y el ancho respectivamente de la elipse y del tiempo de cristalización.

Hasta aquí, se muestran los principales trabajos publicados al respecto del concepto de vidrio y de cristalización en vidrio. Cabe destacar que estos conceptos no sólo se aplican al campo del vidrio sino que son ampliamente utilizados en el campo del crecimiento de cristales y algunos aún son discutidos ampliamente por distintos autores.

## 2.5. Termoluminiscencia

Parte de este trabajo se centra en la determinación de las propiedades termoluminiscentes de vidrios y vitrocerámicos de boratos de plomo, por tal motivo en esta sección se realiza una breve introducción de las principales características de este fenómeno así como de los modelos cinéticos que lo describen. las principales características que debe tener un material dosimétrico.

La termoluminiscencia (TL) es la emisión de luz por un material aislante o semiconductor cuando es estimulado térmicamente. Para que esto ocurra, el material previamente debe haber absorbido energía a partir de radiación. Para que se pueda observar el fenómeno de TL es necesario que se cumpla lo siguiente: a) el material debe ser aislante o semiconductor (los metales no exhiben TL), b) el material en algún momento de su historia debe haber absorbido energía durante una exposición a la radiación, c) para que ocurra la emisión de luz, el material debe ser calentando [28-29]. De esto surge que este material es capaz de almacenar energía por un cierto período de tiempo. Una vez liberada ésta, por más que se vuelva a calentar el material, no existirá una nueva emisión de luz. Esta capacidad de almacenar energía es lo que convierte a este tipo de materiales en como buenos candidatos como materiales dosimétricos.

### 2.5.1. Modelo de un centro único de recombinación y de atrape

Según la teoría de bandas, un material aislante o semiconductor cristalino presenta una banda de valencia (BV) y una banda de conducción (BC) separada por una banda de energía prohibida ( $E_g$ ). Si el material presenta defectos estructurales, por ejemplo por la presencia de una impureza en la red cristalina, se rompe la periodicidad y por lo tanto es posible que los electrones puedan acceder a niveles de energía que son prohibidos para el caso del cristal perfecto [30].

Para describir el modelo de un centro único de recombinación y de atrape, se consideran dos niveles energéticos, uno ubicado por debajo de la banda de conducción ( $E_T$ ) y otro ubicado por encima de la banda de valencia ( $E_R$ ). El primero se encuentra ubicado por encima del nivel de Fermi ( $E_f$ ) y por lo tanto se encuentra vacío en un estado en equilibrio antes de que incida la radiación y genere la aparición de electrones y huecos. Este nivel energético se convierte en un posible centro de atrape de electrones, mientras que por otro lado, el otro centro ( $E_R$ ) actúa como un centro de atrape de huecos. La absorción de energía radiante ( $h\nu > E_g$ ) resulta en una excitación de los electrones de valencia, produciendo electrones y huecos energéticos, los cuales luego de "alcanzar el equilibrio" producen electrones libres en la BC y huecos en la BV. Estas cargas pueden ser atrapadas o recombinarse.

La probabilidad (p) por unidad de tiempo de liberación de un electrón de un centro de atrape se considera que sigue un comportamiento con respecto a la temperatura tipo Arrhenius:

$$p = s e^{-\frac{E_{TL}}{kT}}$$

Ecuación 41

donde  $s$ : corresponde al factor de frecuencia, generalmente en el orden  $10^{12}$ - $10^{14} \text{ s}^{-1}$ ,  $E_{TL}$ ; la profundidad del centro de atrape o energía de activación para la TL, generalmente en el orden de 1 eV,  $k=8,617 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$ ,  $T$ ; corresponde a la temperatura absoluta (K) [28-29].

Si  $E_{TL} \gg kT_0$  ( $T_0$ ; temperatura a la que fue irradiada la muestra), los electrones quedarán atrapados permaneciendo por un largo tiempo en ese estado. Dado que los electrones y huecos son creados y aniquilados en pares, existirá una igual cantidad de huecos en el nivel  $E_R$ . En el equilibrio normal de las cargas, que ocurre a una energía  $E_f$ , las poblaciones de éstas se encuentran en un estado fuera del equilibrio. Como la irradiación fue realizada a baja temperatura, comparada con  $E_{TL}/k$ , la relajación ocurre según la ecuación  $p = s e^{-\frac{E_{TL}}{kT}}$  y de manera muy lenta. Se puede aumentar la probabilidad de transferencia de cargas por medio de un incremento de la temperatura, por lo tanto los electrones serán liberados, y volverán a la BC y migrarán hasta un centro de recombinación en  $E_R$  (Figura 13). En este modelo, este nivel es un centro luminiscente y al retornar al estado basal emite un cuanto de luz [28-29].

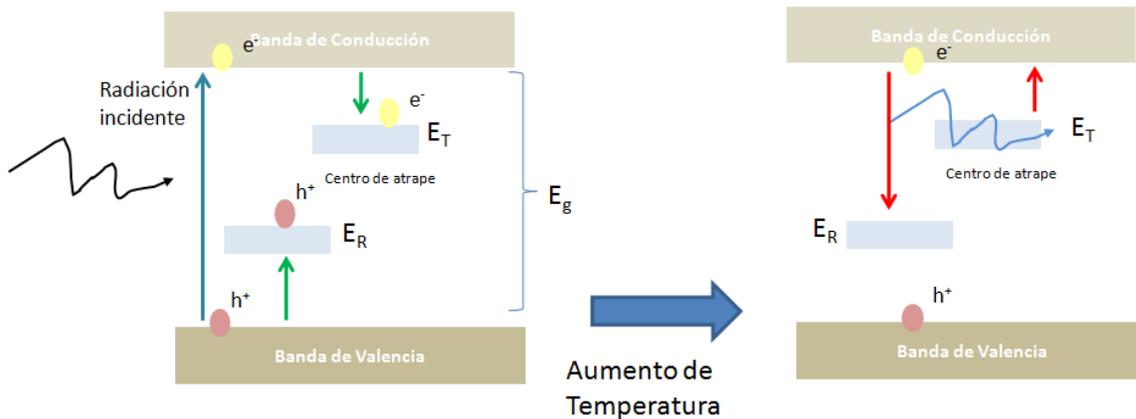


Figura 13 - Esquema del modelo cinético de primer orden.

La intensidad de la TL  $I_{TL}(T)$  (en fotones/s) durante el calentamiento es proporcional a la velocidad de recombinación de huecos y electrones a una energía  $E_R$ . Este modelo cinético asume que cada recombinación produce un fotón y éstos son detectados. Asimismo, si se asume que la cantidad de electrones libres en la BC es cuasi estacionaria según Chen y McKeever y que no ocurre un re-atrape durante el calentamiento según Randall y Wilkins [28], la intensidad de la TL puede expresarse como:

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = n s e^{-\frac{E_{TL}}{kT}}$$

Ecuación 42

Donde  $n$ ; es la concentración de electrones atrapados [28]. Esta función describe el transporte de cargas como un proceso cinético de primer orden.

La intensidad de la radiación emitida en función de una variación lineal de la temperatura ( $T = T_0 + \beta t$ ) puede ser descrita según la expresión de Randall-Wilkins de la siguiente manera;

$$I_{TL}(T) = n_0 \frac{s}{\beta} e^{\left(-\frac{E_{TL}}{kT}\right)} e^{\left(-\frac{s}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_{TL}}{kT'}} dT'\right)}$$

Ecuación 43

Donde  $n_0$  es el número total de electrones atrapados a tiempo  $t=0$ ,  $\beta$ : tasa de calentamiento lineal.

La forma de la curva de intensidad vs temperatura tiene forma de un pico con una asimetría particular, el máximo de intensidad ( $I_M$ ) ocurre a una temperatura  $T_M$ . Para describir dicha asimetría se define el parámetro  $\mu_g = \delta/\omega$ , donde  $\delta$  es la mitad del ancho del pico para temperatura mayor a  $T_M$ , mientras que  $\omega$  es la mitad del ancho del pico para temperaturas menores a  $T_M$ . El valor de  $\mu_g$  para una cinética de primer orden es del orden de 0,42 (Figura 14). Otro factor importante es que en este modelo,  $T_M$  (la temperatura donde ocurre el máximo de intensidad) no depende de  $n_0$ . Esto es de gran importancia dado que en dosimetría este parámetro es proporcional a la dosis absorbida [28-29].

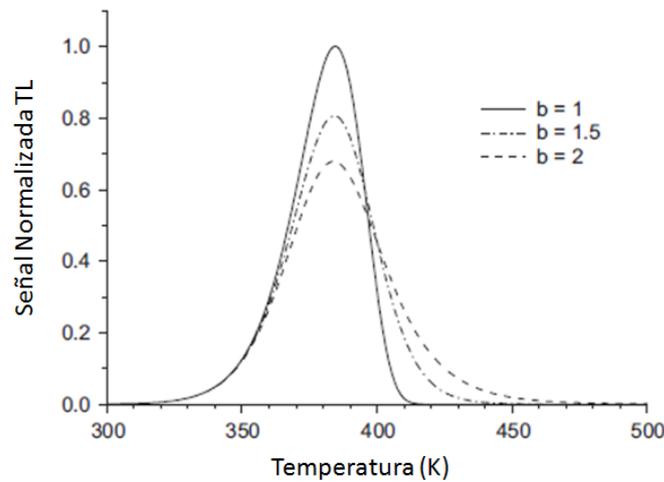


Figura 14 - Comparación de una curva de cinética de primer orden ( $b = 1$ ), segundo orden ( $b = 2$ ) y orden intermedio ( $b = 1.5$ ) Las curvas TL son generadas con los siguientes datos  $E_{TL} = 1 \text{ eV}$ ,  $s = 1 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$  y  $\beta=1\text{K}\cdot\text{s}^{-1}$ . [28]

La ecuación anterior no tiene solución analítica, por lo que se aproxima según Kitis de la siguiente manera:

$$I_{TL}(T) = I_m e^{\left(1 + \frac{E_{TL}}{kT} \frac{T - T_m}{T_m} - \frac{T^2}{T_m^2} * e^{\left(\frac{E_{TL}}{kT} \frac{T - T_m}{T_m}\right)} * \left(1 - \frac{2kT}{E_{TL}}\right) - \frac{2kT_m}{E_{TL}}\right)}$$

Ecuación 44

Esta ecuación puede ser utilizada para ajustar los datos experimentales a una cinética de primer orden ajustando el valor de  $E_{TL}$  [31].

### 2.5.2. Modelo de un centro único de recombinación y uno de atrape con re-atrape

En el caso que predomine el proceso de re-atrape, según Garlick y Gibson, la intensidad de la TL puede ser expresada como:

$$I_{TL}(T) = -\frac{dn}{dt} = s \frac{A_m}{NA_n} n^2 e\left(-\frac{E_{TL}}{kT}\right)$$

Ecuación 45

donde;  $A_m$  es la probabilidad de recombinación expresada en unidades de volumen por unidad de tiempo,  $A_n$  es la probabilidad de re-atrape, también expresada en volumen por unidad de tiempo y  $N$  es la concentración de electrones. Por lo que;  $dn/dt$  es proporcional a  $n^2$ , lo que representa una cinética de segundo orden.

La solución numérica de la ecuación anterior da como resultado, según [31]:

$$I_{TL}(T) = 4I_m e\left(\left(\frac{E_{TL}}{kT} - \frac{T-T_m}{T_m}\right) \left[\frac{T^2}{T_m^2} \left(1 - \frac{2kT}{E_{TL}}\right) e\left(\frac{E_{TL}}{kT} - \frac{T-T_m}{T_m}\right) + 1 + \frac{2kT_m}{E_{TL}}\right]^{-2}\right)$$

Ecuación 46

En este caso el parámetro  $\mu_g = 0.52$  mostrando que la forma del pico es simétrica. Esto puede entenderse a partir de considerar que en una reacción de segundo orden una cantidad importante de electrones liberados son re-atrapados antes de recombinarse. De esta manera existe un retraso en la emisión de la luminiscencia extendiendo el rango de temperatura en el que ocurre la emisión.

La concentración inicial total de electrones atrapados a tiempo  $t=0$  ( $n_0$ ) deja de ser una constante multiplicativa y por lo tanto en este caso  $I_{TL}(T)$  depende de  $n_0$  y  $T_M$  disminuye a medida que aumenta  $n_0$ .

### 2.5.3. Características de un material dosimétrico termoluminiscente

Como mencionamos anteriormente, la capacidad de almacenar energía por parte de un material termoluminiscente es una de las características necesarias para utilizar estos materiales para aplicaciones como dosímetros personales (para determinar la dosis estimada recibida por un tejido de un órgano, generalmente se trabaja en el rango de  $10^{-5} - 5 \times 10^{-1}$  Gy) u ambientales (para determinar la dosis estimada en el ambiente, generalmente en el rango de  $10^{-6} - 10^{-2}$  Gy) [32]. Sin embargo, se deben contemplar algunas características más, por ejemplo

la utilización específica (por ejemplo para ser utilizado en la medida de rayos X de baja energía o para medir la dosis absorbida de partículas  $\beta$  por la epidermis en la superficie de la piel) [6].

Una de las características más importantes que debe cumplir un material termoluminiscente, es la linealidad de la respuesta (o intensidad  $I_{TL}(T)$ ) con respecto a la dosis absorbida (D). El patrón observado de TL en la mayoría de los materiales muestra que a medida que aumenta la dosis a que fue expuestos, el material inicialmente presenta una respuesta lineal, luego una etapa supralineal y una última etapa cercana a la saturación (respuesta sublineal). A su vez, también se le exige al material que presente una alta sensibilidad (lo que se entiende como señal integrada, en un rango de temperatura determinada, por unidad de dosis absorbida). Generalmente como este parámetro depende del instrumento de medida (ya que la emisión máxima se debería corresponder con la del fotomultiplicador), se define una sensibilidad relativa como la señal comparada contra la señal de un dosímetro convencional (ejemplo, el LiF denominado como TLD-100) [6].

Otra de las exigencias es la de tener una baja dependencia de la respuesta TL de la energía de la radiación incidente. En la Figura 15 se muestra cómo a partir de 200 keV la relación entre los coeficientes máscicos de absorción de energía de los distintos materiales y del tejido es constante para todos. Por el contrario, en la región 100 -200 keV hay diferencias significativas, donde el efecto fotoeléctrico predomina.

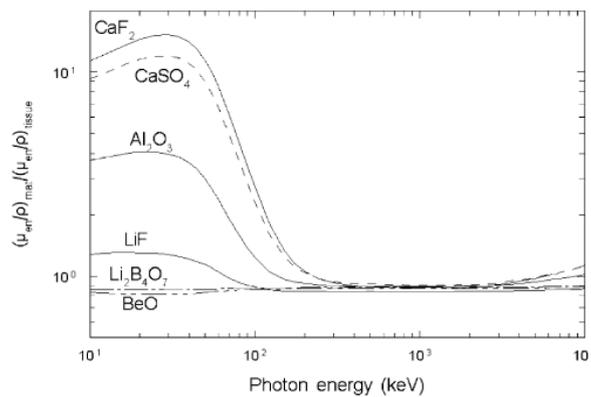


Figura 15 - Respuesta a los fotones energéticos, el material de referencia posee un  $Z_{eff} = 7.35$  [32]

Por otro lado, se requiere que estos materiales presenten una baja pérdida de la señal TL en el tiempo (o lo que se conoce como “fading”). Lo que se pretende es que el material permita retener la energía por un período de tiempo razonable. A temperatura ambiente existe una cierta probabilidad de que las partículas cargadas escapen de los centros de atrape. Es recomendado que la pérdida sea menor al 5% durante el período de observación a 25 °C. También por efectos de la luz del sol puede dar lugar a una pérdida de la señal [29].

Otra característica interesante, es la de ser reproducible. Teniendo en cuenta que este material debería re-utilizarse se debe conseguir con adecuados tratamientos térmicos la

liberación de las cargas y de esta manera re-establecer el equilibrio termodinámico de los defectos.

Además el material debería ser suficientemente fuerte, químicamente inerte, y resistente a la radiación [6].

Hasta aquí se pretendió dar algunos conceptos al respecto del fenómeno de la TL, en particular de los modelos aceptados que describen los fenómenos y que han sido utilizados para el análisis e interpretación de los resultados obtenidos en esta Tesis para el caso vidrios y vitrocerámicos de borato de plomo.

## 2.6. Los vidrios bóricos

Los vidrios bóricos difieren significativamente de los vidrios silicáticos ya que en los primeros el boro se encuentra coordinado trigonalmente, mientras que en el caso de los segundos el silicio se encuentra coordinado tetraédricamente. En el caso de compuestos cristalinos el boro puede presentarse bajo ambas coordinaciones [7].

El modelo estructural para los vidrios bóricos [33-34] puede ser interpretado a partir del modelo estructural propuesto para el  $B_2O_3$ , el cual consiste en triángulos conectados por enlaces B-O en sus tres esquinas para formar una red. Este tipo de estructura es planar, sin embargo la estructura tridimensional se obtiene por enlaces de tipo van der Waals entre los distintos planos al plegarse sobre sí mismo. La unión de tres triángulos (unidades estructurales tipo  $B_3$ ) forma unidades intermediarias como el anillo boroxol conectadas por enlaces B-O-B de ángulos variables.

En los vidrios silicáticos a medida que se aumenta la cantidad de modificadores<sup>§</sup> presentes se observa un aumento en la cantidad de oxígenos no puente (NBO), mientras que en el caso de los boratos a medida que se agregan modificadores a la red de  $B_2O_3$  produce un fenómeno interesante conocido como la anomalía bórica<sup>\*\*</sup>. Este fenómeno fue explicado mediante una transformación de unidades trigonales en tetragonales (transformación de unidades estructurales tipo  $B_3$  a  $B_4$ ). La aparición de NBO recién se da una vez que se alcanza una determinada concentración de modificadores. Esta transformación de unidades estructurales da lugar a la aparición de otras unidades intermedias como lo son grupos di boratos ( $B_3+B_4$ ), metaboratos ( $B_3+B_4$ ), triboratos ( $B_3+B_4$ ), piroboratos ( $B_3$ ) y ortoboratos ( $B_3$ ) (Figura 16), los cuales han sido identificados en los vidrios a partir de las estructuras de estos grupos presentes en compuestos cristalinos [34].

---

<sup>§</sup> Por modificador se entiende a aquellas sustancias que modifican las propiedades del vidrio.

<sup>\*\*</sup> Fenómeno observado en los boratos, en los cuales algunas propiedades siguen un efecto reverso con el agregado de una mayor cantidad de modificadores.

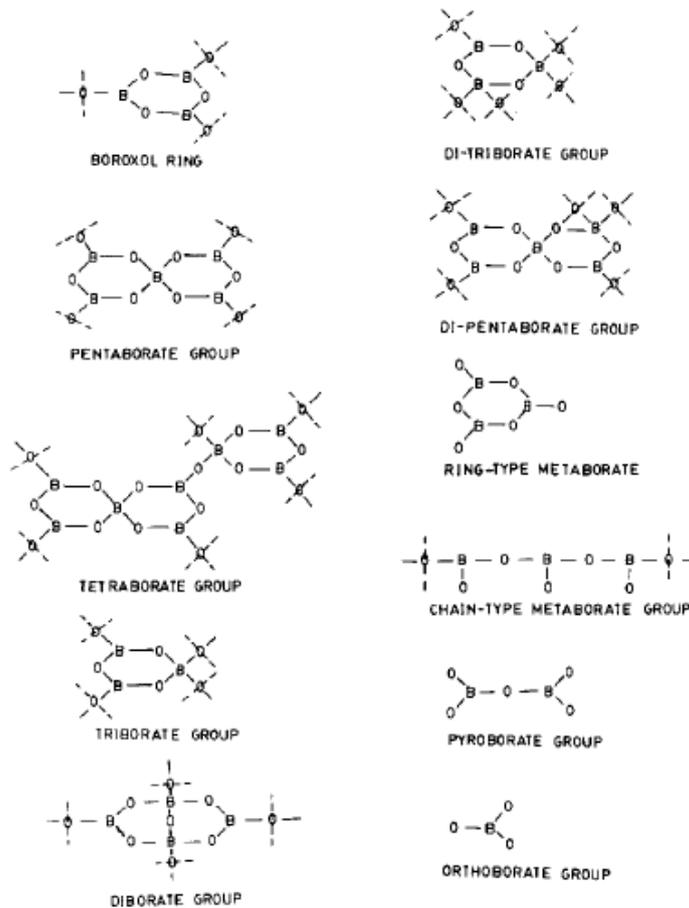


Figura 16 - Representación de los distintos grupos encontrados en los vidrios bóricos [35]

### 2.6.1. Sistema $\text{PbO-B}_2\text{O}_3$

El sistema Plomo-Boro ( $x\text{PbO}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , % mol) presenta una particularidad y por tal motivo ha sido estudiado desde hace un largo tiempo. Dicha particularidad es que de acuerdo a la concentración relativa presente en el vidrio el  $\text{PbO}$  puede actuar como formador ( $x > 0,40$  %) o como modificador ( $x < 0,40$  %) de red [36]. Además este sistema presenta una región de inmiscibilidad o separación de fases para composiciones con  $x < 0,20$  % [37-38]. Este fenómeno durante mucho tiempo ha sido estudiado ya que es uno de los mecanismos por los cuales se puede obtener vitrocerámicos.

El diagrama de fase para este sistema [39] (Figura 17) presenta algunos compuestos de interés:  $4\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $2\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  (compuesto eutéctico), así como las regiones donde ocurren los procesos de separación de fase en la región rica en  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

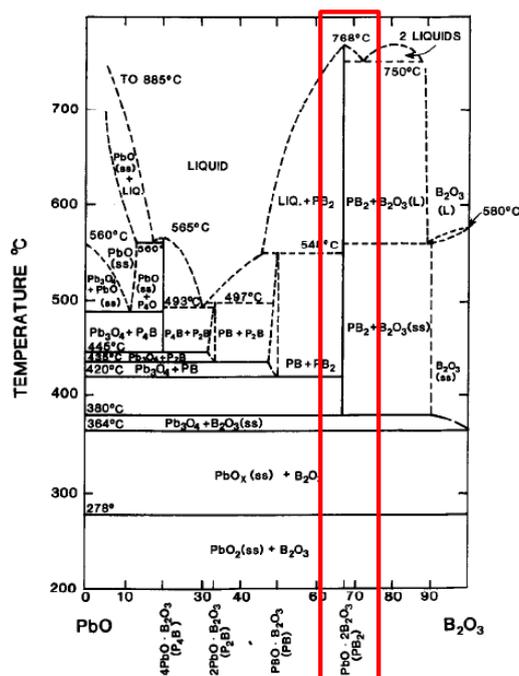


Figura 17 - Diagrama de fase para el sistema PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39]

El estudio de vidrios del sistema (con  $0,22 < x < 0,85$  % mol) por medio de espectroscopia Raman ha permitido identificar los grupos estructurales propuestos en el modelo de Krogh-Moe presentes en éstos [35]. En el caso de  $x \sim 0,22$  % mol PbO se encontró preferentemente anillos boroxoles, y un aumento en la concentración de PbO produce una conversión de unidades estructurales tipo B<sub>3</sub> a B<sub>4</sub>, es decir, por medio de una transformación de anillos boroxoles en grupos pentaboratos. Los anillos boroxoles comienzan a desaparecer en el rango de concentraciones  $x=0,30-0,35$  % mol PbO, apareciendo grupos dipentaboratos. Un aumento de la cantidad de PbO modifica los grupos dipentaboratos para transformarlos en grupos metaboratos (de tipo cadena y anillo) [40]. Por otra parte se observó que ocurre un cambio en la naturaleza del enlace de PbO, pasando de iónico a covalente (adoptando una coordinación PbO<sub>4</sub> [33]) a medida que éste aumenta en concentración. A altas concentraciones de PbO ocurre una transformación de unidades estructurales de B<sub>4</sub> a B<sub>3</sub> observándose una transformación a unidades intermediarias como los piroboratos, ortoboratos y metaboratos.

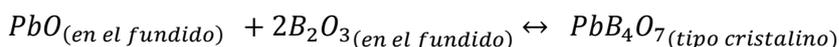
Las medidas por espectroscopia infrarroja (IR) para vidrios de composición en el rango  $0,20 < x < 0,70$  % mol) muestran que estos espectros presentan tres grandes bandas en la región media del espectro; 700, 800-1100 y 1100-1500 cm<sup>-1</sup>. Para concentraciones de  $0,20 < x < 0,35$  % mol se pudo identificar como unidades intermediarias grupos triboratos y pentaboratos, para concentraciones de  $x > 0,40$  % mol de PbO, los grupos de diboratos y triboratos son remplazados por grupos piro y ortoboratos. En el caso de  $x$  mayores a  $x = 0,50$  % mol se observaron vibraciones correspondientes a su forma tetragonal [41]. Asimismo, para concentraciones  $x=0,10 - 0,80$  % mol se identificó que muestras en el rango  $x=0,10 - 0,20$  % mol presentan el mismo patrón que muestras de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mostrando dos bandas principales, una a 720 cm<sup>-1</sup> y otra en el rango 1300-1600 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas fueron asignadas, según los autores, a vibraciones de los enlaces B-O-B en unidades estructurales BO<sub>3</sub>, y éstos lograron identificar que el PbO ocupa lugares intersticiales entre los espacios que dejan las unidades BO<sub>3</sub>. El incremento en la cantidad de PbO ( $x=0,30$  % mol) produce un aumento en la señal entre

900-950  $\text{cm}^{-1}$ , la cual fue asociada a vibraciones en las unidades estructurales  $\text{BO}_4$ , observándose una conversión de unidades tipo  $\text{B}_3$  a  $\text{B}_4$ . Por encima de  $x=0,30$  % mol la frecuencia disminuye a  $931 \text{ cm}^{-1}$ , debido a la formación de  $\text{Pb-O-B}$ . La aparición de una banda en el rango de  $1360$  a  $1315 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a las vibraciones B-O en anillos que contienen unidades  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$  [42].

Por NMR se estudiaron vidrios de composición  $x = 0,20, 0,28, 0,37, 0,45, 0,64$  % mol. Se observó la existencia de dos tipos de unidades estructurales  $\text{BO}_3$  evidenciadas por diferentes parámetros de cuadrupolo para  $x=0,20$  % mol. En el caso de  $x=0,28$  % mol se evidenció la presencia de los dos tipos de unidades. A baja concentración de  $\text{PbO}$ , éste entra a la red como modificador dejando libre al ion  $\text{O}^{2-}$  y el ion  $\text{Pb}^{2+}$  ocupa lugares intersticiales en la red. En la medida que éste aumenta se transforma en tetrágonos de  $\text{PbO}_4$  [43]. Por otra parte, por medio de Difracción de neutrones de tiempo de vuelo (TOF, por su sigla en inglés) y por espectroscopia Raman se analizaron vidrios con  $x=0,20, 0,30, 0,40$  % mol observando el mismo efecto. En este último trabajo, el pico a  $810 \text{ cm}^{-1}$ , observado en los espectros Raman, fue atribuido a la vibración correspondiente a la deformación de anillos. La intensidad de este pico decrece a medida que aumenta el contenido de  $\text{PbO}$  hasta  $x= 0,30$  % mol, mientras que la intensidad del pico observado a  $770 \text{ cm}^{-1}$ , se incrementa y se corre a frecuencias menores con el contenido de  $\text{PbO}$ , lo que se corresponde a la formación de anillos boroxoles con una unidad  $\text{BO}_4$  (pentaboratos o triboratos). Las variaciones observadas, fueron correlacionadas con la transformación  $\text{BO}_3$  a  $\text{BO}_4$  [44].

A partir de aquí nos referiremos al compuesto diborato de plomo ( $x=0,33$  % mol en la fórmula anterior, o  $\text{PbO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ , o  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ ), el cual se encuentra indicado en el diagrama de fases de la Figura 17.

La formación del  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  puede ser interpretada según el siguiente equilibrio:



en donde un ácido fuerte moderado ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ) y una base débil ( $\text{PbO}$ ) están en equilibrio con su correspondiente sal ( $\text{PbB}_4\text{O}_7$ ). Según esta interpretación y a partir de valores de densidad fue posible determinar cómo varía la fracción de boro coordinado tetraédricamente ( $\text{B}_4$ ) en función de la temperatura [45]. Se observó una disminución de dicha relación, pasando de valores  $0,5$  (a  $640 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $0,4$  (a  $780 \text{ }^\circ\text{C}$ ) aproximadamente para una composición de  $x=0,33$  % mol. Esto puede ser interpretado como un aumento en la formación de unidades de boro trigonales ( $\text{B}_3$ ) por la existencia de  $\text{B}_2\text{O}_3$  "libre" en el fundido a medida que aumenta la temperatura, mientras que en la fase cristalina se encuentra bajo la forma "combinada" [45-46].

El vidrio con una composición  $x=0,30$  % posee un band gap de  $3,08 \text{ eV}$  y el correspondiente a una composición de  $x=0,35$  % tiene un band gap de  $3,04 \text{ eV}$  estimados a partir de la medida del coeficiente de absorción de acuerdo a la teoría de Mott and Davis [47]. La irradiación de estos vidrios con radiación gamma (dosis recibida  $2.5 \text{ kGy}$ ) produce una disminución en la transmisión de luz, observándose una intensa absorción en el rango  $350 - 700 \text{ nm}$ , lo que fue atribuido a defectos intrínsecos y extrínsecos. Esta disminución en la transmisión indica la formación de centros de atrape por huecos (HC, por su sigla en inglés "hole centers") como lo

son los OHC (oxygen hole center) o BOHC (boron oxygen hole center). En la siguiente sección se ahondará en este tema. Además, el  $\text{Pb}^{2+}$  puede, también, actuar como un centro de atrape de huecos formando  $\text{Pb}^{3+}$  o un centro de atrape de electrones formando  $\text{Pb}^+$  produciendo una banda de absorción en la región de 300 a 700 nm. La variación del band gap óptico con el aumento en la concentración de  $\text{PbO}$  fue explicada en función del cambio de rol que sufre el  $\text{PbO}$  pasando de modificador (el  $\text{Pb}^{2+}$  tiene un carácter más iónico y el catión entra en la red en una manera intersticial) a formador de red (en este caso el  $\text{Pb}^{4+}$  formando unidades piramidales  $\text{PbO}_2$  siendo el enlace covalente) [47].

La estructura cristalina del  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  (perteneciente al grupo espacial  $P_{nm21}$ ) consiste en una red tridimensional, constituida por una celda ortorrómbica, que puede ser interpretada de la siguiente manera: a) constituida por anillos de 6 miembros de  $\text{B}_3\text{O}_9$  o b) como si todos los boros estuvieran presentes con una coordinación tetraédrica y la red pudiera ser conectada a través de las esquinas de estos tetraedros ( $\text{BO}_4$ ) (Figura 18a). La red de boratos deja canales libres a lo largo de la dirección  $[010]$  y ahí es donde se encuentra el  $\text{Pb}$ , como se puede apreciar en la siguiente representación (Figura 18b)[48].

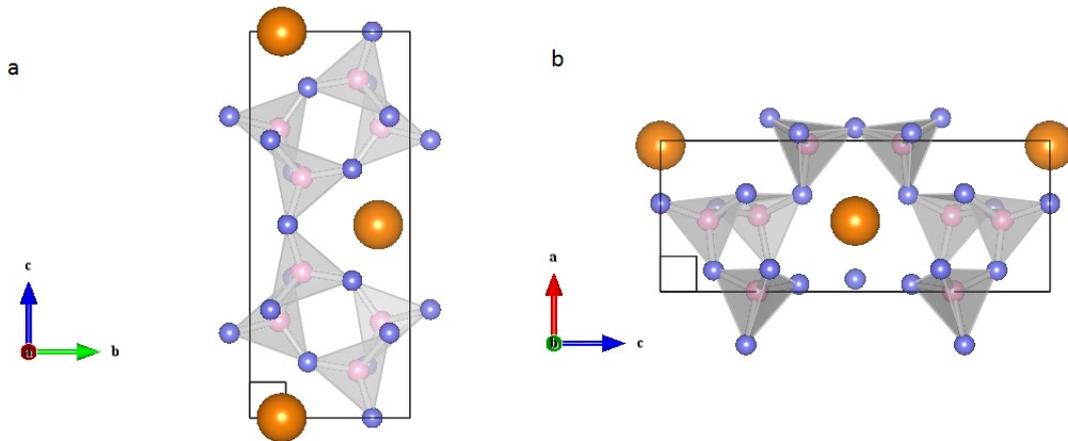


Figura 18 - Figura obtenida mediante el software VESTA [49], Plomo: naranja, Oxígeno: azul, Boro: rojo. a) b)

La estructura cristalina presenta una peculiaridad, ya que se identifican dos tipos de oxígenos, unos denominados como  $\text{O}_4$  (Figura 19) que están coordinados a tres boros, mientras que el resto de los oxígenos ( $\text{O}_1$ ,  $\text{O}_2$  y  $\text{O}_3$ ) están coordinados a dos boros.

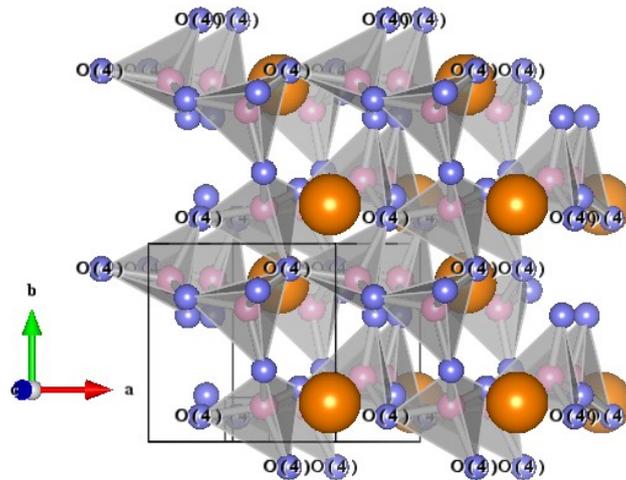


Figura 19 - Representación de la estructura cristalina del  $\text{PbB}_4\text{O}_7$ , obtenida con el software VESTA [49]

El compuesto cristalino presenta un band-gap indirecto con una energía de 4.34 eV (286 nm aprox) y un band gap directo con una energía de 4.78 eV (259 nm aproximadamente) estimados por cálculos de DFT (Teoría del Funcional de la Densidad). Según estos cálculos y el análisis de la densidad de estados y de las proyecciones parciales de los orbitales, la banda de valencia se origina a partir de una contribución mayor de la red B-O y el orbital Pb 6s en menor contribución. La banda de conducción se origina a partir de los orbitales Pb 6p y en menor grado de los orbitales B 2p [50].

Como se mencionó anteriormente, en muestras cristalinas de composición  $x=0,33$  % en mol, el boro se encuentra coordinado tetraédricamente ( $B_4$ ), mientras que en el caso de muestras vítreas de la misma composición, sólo un 40 % de los átomos de boro presentan ésta coordinación de acuerdo a lo determinado por NMR, mostrando una diferencia estructural. Estudios realizados por espectroscopia Raman en muestras cristalinas y vítreas de composición  $x=0,33$  % en mol, muestran ciertas diferencias estructurales. Entre ellas, no se encontraron anillos boroxoles en las muestras vítreas, observándose señales correspondientes a anillos de 6 miembros con 1 o 2 boros tetraédricamente coordinados ( $B_4$ ) correspondiendo a unidades intermedias como el diborato [51].

El crecimiento de cristales a partir del fundido fue reportado con anterioridad, haciendo hincapié en la determinación de la dependencia de la velocidad de crecimiento de cristales con la temperatura y su vinculación con la teoría de crecimiento de cristales [52]. La velocidad de crecimiento máxima determinada correspondió a  $117 \mu\text{m}/\text{min}$  a  $683^\circ\text{C}$ , mientras que fue  $17 \mu\text{m}/\text{min}$  a  $605^\circ\text{C}$ . Se observó que ocurre un crecimiento de cristales controlado por la interfase hasta con un sobre-enfriamiento de  $130^\circ\text{C}$ . Dicho crecimiento se da a partir del agregado de iones de plomo y grupos de boro-oxígeno de tipo  $(B_xO_y)^{n-}$ , por lo que el paso que controla la reacción corresponde al pasaje de los grupos boro-oxígeno. En función de la temperatura se esperaría una distribución de las unidades anteriores, siendo las menores las que controlarían el movimiento a través de la interfase. A altas temperaturas donde los grupos pequeños  $(B_xO_y)^{n-}$  son cada vez más, es que el fundido se comporta como un fluido viscoso, por lo tanto la energía de activación calculada para el fluido viscoso fue interpretada como la energía necesaria para el movimiento de estas unidades de boro-oxígeno. La energía de activación

( $\Delta G''$ ) para el fluido viscoso hallado correspondió a 58,6 Kcal/mol para un fundido con composición  $x=0,33$ , y 38,5 Kcal/mol para un fundido con composición  $x=0,34$  [53]. Cabe mencionar que estos estudios fueron realizados a partir de muestras fundidas y luego llevadas a las temperaturas de interés y cristalizados por el agregado de una semilla (una pequeña pieza de vidrio). En una extensión del trabajo anterior, los autores cristalizaron la fase cristalina correspondiente a  $x=0,33$  % en muestras de vidrios de composición  $x=0,25, 0,33, 0,34, 0,41, 0,50$ . En este trabajo se observó que las velocidades máximas de crecimiento fueron  $x=0,25$  % - 21  $\mu\text{m}/\text{min}$  a 678 °C,  $x=0,33$  % - 73  $\mu\text{m}/\text{min}$  a 700 °C,  $x=0,41$  % - 108  $\mu\text{m}/\text{min}$  a 678 °C,  $x=0,50$  % - 23  $\mu\text{m}/\text{min}$  a 640 °C. Como explicación de estas variaciones, los autores propusieron que a medida que el contenido de PbO aumenta, la viscosidad decrece. Por tal motivo, la movilidad de los iones y en especial en la interfase del vidrio-cristal, debería aumentar la velocidad de crecimiento, lo que fue demostrado para la misma temperatura. Por ejemplo, a 700 °C la velocidad es 66  $\mu\text{m}/\text{min}$  para el caso de  $x=0,33$  % mol, mientras que para  $x = 0,41$  % mol, la velocidad es de 89  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Además proponen, que no sólo el contenido de PbO varía la movilidad de los iones (por disminución de la viscosidad), sino que también varía la fracción de unidades  $\text{BO}_4$  presentes y por lo tanto la velocidad de crecimiento, ya que para  $x= 0,50$  % mol (con una fracción de  $\text{BO}_4$  equivalente a 50 %) se observa una disminución de la velocidad de crecimiento, pero en este caso la cantidad de unidades  $\text{BO}_4$  es menor [54].

La cristalización en otras mezclas binarias de boratos muestra que la velocidad de cristalización presenta grandes diferencias; por ejemplo para el  $0,33\text{Li}_2\text{O} \cdot 0,76\text{B}_2\text{O}_3$  se encontró que es 300  $\mu\text{m}/\text{sec}$  mientras que para el  $0,33\text{PbO} \cdot 0,76\text{B}_2\text{O}_3$  es de 2  $\mu\text{m}/\text{s}$ . También se determinó que para este último la fuerza motriz o driving force ( $\Delta G_v = -\Delta S \cdot \Delta T$ ) es mucho mayor que para el primero. Según la interpretación de estos autores, sugieren como modelo de crecimiento de cristales mediante dislocaciones tipo "screw" para la composición  $x=0,33$ . Estos autores aproximan el  $\Delta G''$  (como  $\Delta H - T\Delta S$ ) y asumen que él  $\Delta S$  es independiente de la temperatura. A partir de estas aproximaciones calculan la entalpía de activación para el transporte,  $\Delta H_U$ . Los valores obtenidos de  $\Delta H_U$  (93 Kcal/mol en el rango 670-610 °C) a partir de este modelo muestran una diferencia con respecto a los valores de la entalpía de activación para el fluido viscoso  $\Delta H_\eta$  (73 Kcal/mol en el rango 670-610 °C) para muestras de composición  $x=0,33$  % mol. Estos autores sugieren que en función de las mezclas binarias estudiadas la viscosidad del fundido no refleja la velocidad de transporte de las unidades en la interfase, y plantean que la orientación en la interfase puede actuar como limitante de la velocidad [52].

Por otra parte, por medio del análisis térmico se estudió la cristalización de muestras con  $x=0,10 - 0,80$  % [42]. El incremento en la cantidad de PbO produce una disminución de  $T_g$ . Según los autores el cambio en la estabilidad del vidrio (medida como la diferencia entre la  $T_g$  y la temperatura onset del pico de cristalización ( $T_x$ ) y según el parámetro de Hruby) puede ser separado en cuatro regiones de composición: (1)  $x < 0,20$  % mol cristalización superficial e interna durante el proceso de enfriamiento del fundido del vidrio (desvitrificación), indica la menor estabilidad del vidrio, (2)  $0,30 < x < 0,40$  % mol, aparece un pico de cristalización (exotérmico) a temperaturas entre 600–650 °C y el incremento de PbO disminuye la tendencia a la desvitrificación y por lo tanto mejora la estabilidad, se observa un aumento en la energía de activación para el crecimiento de cristales calculada (269,72 y 365,91 kJ/mol respectivamente);  $0,50 < x < 0,60$  no se observó pico correspondiente a la cristalización, observándose una mayor estabilidad; (4)  $x > 0,70$  % mol, se observa una disminución  $T_x$  en el

rango de temperaturas de 350–360 °C, y una disminución en el valor de la energía de activación (213,98 y 177,98 kJ/mol respectivamente), lo que según los autores produce una disminución en la estabilidad de los vidrios. El valor del coeficiente de Avrami para estos vidrios corresponde a un crecimiento en dos dimensiones. Para este trabajo se utilizó el modelo de Šatava para la determinación de la energía de activación para el crecimiento de cristales [42]. Recientemente se estudió la cristalización de un vidrio para una composición  $x=0,40$  % mol por análisis térmico utilizando el método de Kissinger [55], obteniendo un valor de energía de crecimiento de cristales de 375,7 kJ/mol [56]. En dicho estudio se encontró que el coeficiente de Avrami ( $n$ ) corresponde a 2 lo que, según los autores, indica una nucleación interna o volumétrica y crecimiento de cristales en una dimensión [56]. En ninguno de los trabajos anteriores se hace referencia a las condiciones experimentales para la determinación de las propiedades térmicas del material. Es bien conocido el efecto que tiene el trabajo con distintos tamaños de partículas, por lo que no se puede hacer una comparación directa de los resultados anteriores de los valores de energía de activación y coeficiente de Avrami [57]. Por otra parte, la utilización de estos modelos para describir el fenómeno de la transformación de fase requiere una interpretación apropiada [58-59].

### 2.6.2. Termoluminiscencia de los boratos

En esta sección se revisarán algunas aplicaciones de los boratos en el campo de la dosimetría así como también aspectos relevantes en el estudio de la termoluminiscencia de estos compuestos.

Dentro de los boratos con aplicación en dosimetría, el borato de litio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) dopado con Manganeso<sup>++</sup> y con Cobre<sup>##</sup> ha mostrado presentar las características necesarias para dichas aplicaciones [29]. Además este material presenta similitud a la del tejido en cuanto a la absorción. El material puro presenta su máximo de emisión de luz a 600 nm, longitud de onda fuera del alcance de los fotomultiplicadores utilizados por lo que, ha sido dopado con la intención de obtener un máximo de emisión dentro del rango del fotomultiplicador. Por tal motivo, el compuesto dopado con Cu ha presentado la mejor respuesta [29].

Dentro de los boratos utilizados como sensores de radiación termoluminiscentes, se han estudiado los siguientes compuestos:  $\text{SrB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ ,  $\text{LiB}_4\text{O}_7$  entre otros. En el caso del  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  ( $\text{SrO} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$ ) se encontró que muestras sintetizadas (sin dopar y dopadas) por vía húmeda y posteriormente cristalizadas presentan un comportamiento similar al sensor comercial TLD-700 (Harsaw, marca Thermo Scientific). En ese trabajo se muestra que, de acuerdo a la forma de síntesis del compuesto, el material cristalino consiste en una serie de fases cristalinas de boratos: ( $\text{SrB}_4\text{O}_7$  (tetraboratos),  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  (metaboratos),  $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_5$  (piroboratos)). Por espectroscopia infrarrojo se lograron identificar las unidades presentes en cada una de estas fases cristalinas, como por ejemplo; en la fase  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  se identificaron unidades estructurales  $\text{BO}_4$  y unidades  $\text{BO}_3$ , mientras que en la fase  $\text{Sr}_2\text{B}_3\text{O}_5$  se identificaron sólo unidades  $\text{BO}_3$ , y en la fase  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  únicamente se encontraron unidades  $(\text{BO}_2)_n^{-2}$  [60].

---

<sup>++</sup> Harshaw

<sup>##</sup> Panasonic

Por otra parte, la utilización de  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  ( $\text{CaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ), obtenido por sinterización, como sensor data de hace un tiempo [61]. Recientemente se realizó un estudio del sistema  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  -  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , mostrando que muestras vítreas de composición 80%  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ - 20%  $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (% en mol) y vidrio desvitrificados (cristalización no controlada) de composición 20 % $\text{CaB}_4\text{O}_7$ - 80 % $\text{CaB}_2\text{O}_4$  (% en mol) presentan la mejor eficiencia en cuanto a su respuesta como sensor termoluminiscente frente a radiación UV. En el caso del vidrio, fueron identificadas principalmente unidades de tipo  $\text{BO}_4$ , mientras que en el caso de los vidrios desvitrificados la fase cristalina encontrada fue  $\text{CaB}_2\text{O}_4$ , con unidades de tipo  $\text{BO}_3$  [62]. En el año 2004 se estudió la respuesta de tres boratos cristalinos ( $\text{CaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{SrB}_2\text{O}_4$  y  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ) observando que el último presenta una respuesta 50 veces superior al resto [63]. En los trabajos anteriores se estudió la señal de las muestras vítreas, cristalinas y parcialmente cristalizadas, no profundizando en la influencia que la cristalización tiene sobre las propiedades termoluminiscentes.

Por otra parte, en el caso de vidrios germanatos de composición  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  (BGO) se estudiaron las propiedades ópticas del vidrio, vidrio parcialmente cristalizado (vitrocerámico) y de un cristal de igual composición, observándose una disminución en el band-gap para el caso del vidrio comparado con el cristal. Esta disminución fue atribuida al aumento del desorden y como consecuencia se observa una mayor extensión de los estados localizados dentro del gap [64].

También es conocido que la radiación incidente sobre el material puede producir cierto tipo de defectos, como por ejemplo la generación de NBO. En ausencia de impurezas, los fotoelectrones liberados por vidrios boratos una vez irradiados son atrapados en estados metaestables localizados por debajo de la banda de conducción (en vacancias de oxígeno en la matriz vítrea), produciendo los conocidos Boron Electron Center (BEC), mientras que los correspondientes huecos de la banda de valencia son auto atrapados en el BO entre una unidad  $\text{BO}_3$  y  $\text{BO}_4$  de la estructura vítrea, produciendo los Boron-Oxygen Hole Center (BOHC), ubicados por encima de la banda de valencia [65]. Por lo tanto una vez que la radiación ionizante incide sobre estos materiales, parte de los portadores generados quedan atrapados en estos defectos [29]. Por otra parte, en el caso del aluminoborato de bario y de calcio se demostró que el corrimiento observado en la temperatura de emisión termoluminiscente con el aumento en la concentración de calcio, se debía a una disminución de la concentración de BOHC, debido a una disminución de la cantidad de NBO [66] .

En vista de lo mencionado anteriormente con respecto a la respuesta termoluminiscente de los distintos boratos, el borato de plomo (con un  $x=0,33$  % mol) resulta ser un material promisorio para su utilización en aplicaciones tecnológicas. Si bien aún no hay evidencia significativa de que los boratos cristalinos presenten una respuesta más eficiente que los vidrios de partida, resulta de interés una profundización en este aspecto. En tal sentido es que se propone, además de la obtención de vitrocerámicos, el estudio del efecto de la cristalización sobre las propiedades termoluminiscentes de este compuesto.

### 3. MATERIALES Y MÉTODOS

#### 3.1. Preparación de muestras de borato de plomo

Las muestras de vidrio de composición 0,33%PbO 0,67% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% en mol) fueron preparadas a partir de PbO, marca J.T.Backer, Lote: V15590 y T42600, con una Pureza > 99,9 % y a partir de H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, marca Vertec, Lote: 971121, con una Pureza > 99,5 %. Se utilizaron cantidades apropiadas para obtener la composición congruente según el diagrama de fase publicado para el sistema PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [39]. El H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> inicialmente fue fundido a 600 °C para eliminar la mayor cantidad de agua presente [67] y posteriormente se le agregó el PbO. Una vez homogenizado el fundido, y se lo dejó reaccionar por 30 minutos aproximadamente a una temperatura de 950 °C. La fusión se llevó a cabo en crisoles de platino y porcelana. Una vez homogeneizado el fundido, se coló sobre un molde de acero pulido en la superficie y se volvió a fundir con el fin de homogenizar la masa de vidrio. Una vez colado, el vidrio se dejó a temperatura ambiente (para evitar la formación de núcleos atórmicos) o a una temperatura de “annealing” de 300 °C para eliminar las tensiones internas (para poder cortar las muestras) dependiendo de en qué se vaya a utilizar la muestra. El procedimiento de “annealing” fue realizado por un período de 12 hs. Las muestras una vez preparadas fueron almacenadas en desecador para evitar adsorción de agua [68]. Las muestras fueron codificadas de la siguiente manera: VNN, donde NN corresponde a un número correlativo.

Las muestras dopadas fueron preparadas a partir de Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich, Lote: MKBB4622, Pureza 99,9 % y CeO<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich, Lote: MKBB5980, Pureza 99,9 %, mezclando cantidades apropiadas de dopante para llegar a niveles de concentración de 0,15, 0,30 y 0,50 % en mol de catión dopante.

#### 3.2. Preparación de muestras vitrocerámicas

Se estudió la cristalización a partir de partículas de vidrio, así como piezas en bulk. Para los estudios de cristalización de partículas, las muestras de vidrio fueron molidas en un mortero de ágata hasta alcanzar un tamaño de partículas correspondiente a la fracción de estudio (<23, 23-65, 65-190, 190-250, 250-315 y 315-468 μm). Las muestras fueron almacenadas en desecador con el objetivo de evitar una inducción de la cristalización por la humedad superficial. Se utilizaron tamices poliméricos y las superficie de las partículas fueron limpiadas con acetona para eliminar partículas de menor tamaño adheridas a la superficie de las mismas. Las muestras en polvo fueron sometidas a una fuerza uniaxial con una prensa hidráulica del Centro Nanomat del Polo tecnológico de Pando de la Facultad de Química, hasta 20 Mpa por 1 minuto. Aproximadamente se utilizaron 1,5 g de vidrio en polvo por pastilla. Estas muestras fueron cristalizadas (tratadas térmicamente de manera isotérmicamente) en bote de cerámica al cual se le recubría con una lámina de platino para evitar el contacto entre la cerámica del bote y la pastilla durante la cristalización a la temperatura de trabajo. La temperatura de tratamiento fue seleccionada de acuerdo a los resultados obtenidos a partir de la temperatura

correspondiente al máximo del pico de cristalización observado en el termograma obtenido por DSC, mientras que en las muestras dopadas se utilizó una temperatura de 640 °C. Esta última temperatura fue seleccionada en función de los resultados obtenidos a partir del análisis térmico para las muestras dopadas.

Una vez finalizados los tratamientos térmicos, las muestras fueron almacenadas en desecador y fueron fracturadas a la mitad para realizar las correspondientes caracterizaciones. En el caso del análisis térmico y de rayos X de los vitrocerámicos las muestras fueron molidas nuevamente hasta un tamaño de partícula < 23 µm.

Para los estudios de cristalización de muestras en bulk, las muestras fueron cortadas con una sierra diamantada de baja velocidad marca MTI Lab en piezas de 2 cm<sup>3</sup> aproximadamente y luego las superficies de las piezas fueron pulidas con lijas al agua de carburo de silicio (150, 220, 400, 600 y 1200). Una vez obtenidas superficies planas y paralelas, las mismas fueron pulidas con; Carburo de Silicio en polvo (marca Buehler) y posteriormente con alúmina 0,3 µm (Micropolish, marca Buehler). El acabado final se realizó con un paño para pulir (Microcloth PSA, marca Buehler) con una suspensión básica de alúmina 0,05 µm (Master Polish 2, marca Buehler). Las muestras fueron almacenadas en desecador para evitar el daño superficial previo a su tratamiento o caracterización.

Las muestras en bulk fueron cristalizadas en un horno tubular en una placa de platino con un sensor de temperatura marca Omega (con capacidad de medir a 0,1 °C) en contacto con la pieza de vidrio. Una vez puestas en el horno a la temperatura deseada, se contó unos 10 segundos, tiempo necesario para llegar a un equilibrio térmico y a partir de ese momento se registró el tiempo de tratamiento. Las muestras fueron retiradas del horno una vez alcanzado el período determinado, dejadas enfriar a temperatura ambiente y luego almacenadas en desecador. Para la observación en el microscopio óptico las muestras fueron pulidas por la superficie opuesta al crecimiento para alcanzar un espesor adecuado para la observación directa. En el caso de cortes transversales las superficies de las mismas fueron pulidas en iguales condiciones.

### **3.3. Técnicas de caracterización utilizadas**

#### **3.3.1. Espectroscopia por emisión de plasma acoplado inductivamente**

Para la determinación de la composición química de las muestras de vidrio se utilizó la técnica de espectroscopia por emisión de plasma acoplado inductivamente (ICP-AES, por su sigla en inglés). Dicha técnica, es utilizada para el análisis cuantitativo elemental y para la determinación de la concentración total de determinados elementos en la muestra entre otras posibilidades [69].

En este trabajo se utilizó un equipo con una configuración radial (ICP-AES) modelo CCD – VISTA – MPX (Varian, Mulgrave, Australia) del Grupo Crecimiento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCC), del Instituto de Física de la Universidad de San Pablo en San Carlos, SP-Brasil. La

corrección de blanco se realizó utilizando el software del instrumento. Los reactivos utilizados para la preparación de las curvas de calibración fueron preparadas a partir de reactivos calidad analítica Merck (Darmstadt – Germany). Se utilizó agua de-ionizada según ASTM tipo I (18MΩ). Los estándares de trabajo se prepararon por dilución a partir de soluciones concentradas 1000 mg l<sup>-1</sup>, en 0.5 mol l<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub>. Se construyó una curva de calibración a partir de las intensidades en función de la concentración de la serie de estándares medidos. Las muestras en polvo fueron homogenizadas y molidas hasta un tamaño < 5 μm en mortero de ágata. Muestras de una cantidad de 0,0250g fueron pesadas para análisis. Las muestras fueron disueltas usando 10 ml de HCl (48% m/m) en un recipiente cerrado a temperatura ambiente por 10 minutos. Los blancos fueron preparados de la misma manera utilizando el mismo procedimiento de digestión. Las soluciones fueron llevadas a un volumen final de 50 ml con agua de-ionizada.

### 3.3.2. Difracción de rayos X

Las muestras de vidrios y vitrocerámicos fueron analizados por difracción de rayos X utilizando el Difractómetro de Polvo Rigaku ULTIMA IV con el que cuenta el CaDifRaX (Centro de Análisis por Difracción de Rayos X), de la Facultad de Química.

Para el estudio cuantitativo de la fracción cristalina se utilizó la técnica de difracción, utilizando óxido de itrio (pureza >99%) cristalizado por 72 hs a 1400 °C, como estándar interno. Los difractogramas obtenidos fueron procesados según el método de Rietveld [70]. Para el refinamiento de los datos se utilizó el programa GSAS [71].

La fracción cristalina para un compuesto dado se obtuvo a partir del refinamiento por el método antes mencionado de la siguiente manera [72]:

$$W_{i=} = \frac{S_i v_i Z_i M_i}{\sum_n (S_n v_n Z_n M_n)}$$

Ecuación 47

Donde  $W_{i=}$  es la fracción relativa de pesos del componente  $i$  de la fase cristalina en la muestra,  $S_i$  es el factor de escala para el componente  $i$ ,  $v_i$  es el volumen de la celda unidad;  $Z_i$  es el número de moléculas en la celda unidad y  $M_i$  es el peso molecular del componente  $i$ . Este valor se obtiene del programa (Wt. Frac./en la aplicación IStview Phase/element fractions) para cada componente cristalino presente en la muestra.

El porcentaje cristalino de la muestra está dado por:

$$W_{PbB_4O_7_{cristalino}} = \left( \frac{W_{Y_2O_3}}{W_{Y_2O_3_{Ref}}} \right) * W_{PbB_4O_7_{Ref}}$$

Ecuación 48

$W_{PbB_4O_7Ref}$  es el Wt Frac obtenido del refinamiento para el compuesto  $PbB_4O_7$  cristalino,  $W_{Y_2O_3Ref}$  es el Wt Frac obtenido del refinamiento para el compuesto  $Y_2O_3$  (estándar) y  $W_{Y_2O_3}$  es el porcentaje en masa del estándar.

El porcentaje cristalino corresponde entonces a:

$$\alpha (\%)_{PbB_4O_7cristalino} = \frac{W_{PbB_4O_7cristalino}}{(100 - W_{Y_2O_3})} * 100$$

Ecuación 49

### 3.3.3. Análisis térmico

Dentro de las técnicas de análisis térmico más utilizadas se encuentran el análisis térmico diferencial (DTA, por su sigla en inglés), técnica en la cual se mide la diferencia de temperatura entre la referencia y la muestra, el análisis diferencial de barrido (DSC, por su sigla en inglés), en donde se mide la diferencia de flujo de calor entre una muestra y una referencia cuando son sometidas a una variación de temperatura. En el DTA, la señal observada corresponde a la diferencia de temperatura entre la muestra y la referencia  $\Delta T = T_s - T_r$ . En los casos de eventos endotérmicos en la muestra, la diferencia será negativa, mientras que en el DSC la señal corresponde al flujo de calor y eventos endotérmicos tendrán una señal positiva. Generalmente se utiliza una rampa de calentamiento y/o enfriamiento controlada durante el estudio [73].

El análisis térmico ha sido ampliamente utilizado para el análisis cinético de la cristalización, ya sea de muestras en bulk así como en polvo, sin embargo la interpretación de dichos estudios ha sido cuestionada y sujeta a amplios debates al respecto de su utilidad [23]. Para la caracterización y el estudio de la cristalización para muestras de vidrio se utilizó un equipo DTA-50, marca Shimadzu, del Laboratorio de Físicoquímica de superficies, DETEMA, Facultad de Química y se utilizó  $\alpha$ - $Al_2O_3$  como estándar de referencia y en crisol de platino. Las medidas fueron realizadas en atmósfera de aire, luego de demostrar que no existía diferencia en el resultado cuando se utilizaba atmósfera de  $N_2$ . Para el tratamiento de los datos se utilizó el software TA-50 WS (Shimadzu) y el software Origin Pro 8. También se utilizó un equipo de DSC marca TA instruments modelo DSC 2910 del Grupo de Crecimiento de Cristales y Materiales Cerámicos (GCCMC), IF-SC, SP, Brasil; en este caso se utilizó  $N_2$  como atmósfera y no se utilizó referencia. Para el procesamiento de los datos experimentales se utilizó el programa Origin. De los termogramas se obtuvieron parámetros como la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , así como la temperatura onset de cristalización,  $T_x$ , con el fin de caracterizar la estabilidad de los vidrios obtenidos, y la temperatura donde ocurre el máximo de la señal,  $T_p$ .

Por otra parte, se utilizaron dos modelos para la interpretación de los resultados de análisis cinético de la cristalización de partículas de vidrio, el modelo de Kissinger [55] y el de Augis and

Bennett [74]. En ambas metodologías se realizan análisis de DTA a diferentes tasas de calentamiento ( $\beta$ ) y para cada termograma se evalúan parámetros como la temperatura a la que ocurre el máximo de la señal ( $T_p$ ) y la temperatura de inicio del termograma ( $T_0$ ).

En el modelo de Kissinger se grafica  $\frac{\ln(T_p^2)}{\beta}$  vs  $\frac{1}{T_p}$  y en el modelo de Augis y Bennett se grafica  $\frac{\ln(\beta)}{T_p - T_0}$  vs  $\frac{1}{T_p}$  y a partir de las pendientes obtenidas es posible obtener la energía de activación para la cristalización (nucleación y crecimiento) y el coeficiente de Avrami.

Para los estudios de cristalización por análisis térmico se utilizó el procedimiento propuesto por Ray [57], que permite determinar si la cristalización es superficial o interna. Las muestras de vidrio fueron molidas en mortero de ágata y las partículas fueron separadas en las siguientes fracciones: <23, 23-65, 65-190, 190-250, 250-365, 365-468 y 468-648  $\mu\text{m}$ . Las partículas de vidrio molido fueron almacenadas en desecador hasta su análisis y posteriormente analizadas a una tasa de calentamiento constante.

Con el fin de estimar el grado de transformación (o fracción cristalina) que se obtiene con un tratamiento isotérmico de las partículas de vidrio, se utilizó el modelo propuesto por Ferreira [75] en donde a partir del análisis de muestras parcialmente cristalizadas se analizan en iguales condiciones y se evalúa el área correspondiente a la fracción de vidrio remanente. A partir de estos termogramas se evalúa el área bajo la curva y se calcula la siguiente relación:

$$\alpha_V(\tau, v_s) = \left( 1 + \frac{A(\tau, v_s)/A(0, v_s)}{(1 - A(\tau, v_s)/A(0, v_s))} \frac{\rho_c}{\rho_g} \right)^{-1}$$

Ecuación 50

donde:

$\alpha_V$ : es la fracción de volumen que ha sido cristalizada a tiempo  $\tau$

$A(\tau, v_s)$ : corresponde al área bajo la curva del DTA de una muestra cristalizada, correspondiente al vidrio remanente de la muestra a tiempo  $\tau$

$A(0, v_s)$ : corresponde al área bajo la curva del DTA de una muestra vítrea a tiempo  $\tau = 0$

$\rho_c$ : es la densidad del cristal,  $\rho_g$ : es la densidad del vidrio.

A partir de este modelo se analizan muestras cristalizadas y con el área bajo la curva del vidrio remanente se puede estimar el grado de avance de la transformación basados en la teoría de Avrami.

### 3.3.4. Espectroscopia infrarroja por Transformada de Fourier

Para el estudio por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, de su sigla en inglés) se utilizó un equipo Shimadzu Prestige-21, de la Facultad de Química, en el modo absorbancia en el rango 400–4000  $\text{cm}^{-1}$ . Los datos fueron colectados con un paso de 2  $\text{cm}^{-1}$  a

temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas de KBr a partir de vidrio previamente molido a un tamaño de partícula  $< 23 \mu\text{m}$ . La homogeneización de la mezcla de polvos fue realizada en un mortero de ágata y la mezcla fue sometida a una presión uniaxial para la conformación de las pastillas de aproximadamente 10 TONs.

Para el estudio por espectroscopia FTIR de las muestras dopadas se utilizó un equipo Bruker Vertex 70 IR, instalado en el Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCC), del Instituto de Física de la Universidad de San Pablo en San Carlos, SP-Brasil, en el modo absorbancia en el rango  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ . Los datos fueron colectados con un paso de  $2 \text{ cm}^{-1}$  a temperatura ambiente. Las muestras fueron preparadas en forma de pastillas de KBr, de acuerdo al procedimiento anteriormente descrito.

### **3.3.5. Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X**

La técnica de Fluorescencia de rayos X (XRF) es utilizada para el análisis cuantitativo de determinados elementos, realizando las correcciones de la matriz del material de estudio. Para la realización del estudio cuantitativo es necesario utilizar materiales de referencia con matrices similares a la muestra en estudio. Si bien es posible la corrección (a través de factores fundamentales) de dicha matriz, es necesario conocer exactamente la composición de la matriz. La utilización de esta última técnica muchas veces es cuestionada. Además las medidas se ven influenciadas por las características propias de la muestra, incluyendo el tamaño de la muestra, el tamaño de grano, etc. Dada la posibilidad de la realización de estudios sobre la superficie de los materiales se la considera como una técnica de análisis no destructivo vital en el análisis de materiales tanto, en el análisis cuali como cuantitativo [69].

En este caso, se utilizó un equipo Shimadzu, modelo EDX-900HS, con detector de silicio y tubo de rodio (Rh) esta técnica fue utilizada con la intención de verificar la incorporación de las especies dopantes Cerio y Europio en la matriz vítrea; para ello se analizaron piezas en bulk de las muestras de vidrios dopadas. Se utilizó la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X – dispersión de energía (Energy dispersive X-Ray Fluorescence spectrometry) de manera cualitativa para identificar la presencia de los distintos dopantes. .

### **3.3.6. Espectroscopia micro-Raman y AFM**

La técnica de microanálisis por Raman es la aplicación de espectroscopia Raman al análisis microscópico de muestras o de áreas de muestras. Esta es una potente técnica de caracterización espacial de variaciones de composición química de los materiales [69].

Con la intención de estudiar el cambio estructural que ocurre durante la cristalización, se utilizó la técnica de espectroscopia micro Raman. Esta técnica permite realizar un microanálisis en pequeñas regiones de la muestra. Se utilizó un microscopio confocal Raman Witec, modelo Alpha 300S-A/R, con capacidad de utilizarse también como Microscopio de Fuerzas Atómicas (AFM) instalado en el Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos (GCCC), del

Instituto de Física de la Universidad de San Pablo en San Carlos, SP-Brasil. Las muestras fueron examinadas en una región de  $20 \times 20 \mu\text{m}^2$  durante la excitación con un láser de Ar de 514,5 nm (Melles Griot, model 35-LAL-515-230), con un tiempo de integración de 45 s. Las imágenes fueron construidas, en determinadas regiones de interés, a partir del espectro Raman puntual, por lo que la imagen es un arreglo en 2D del espectro Raman de la muestra. A partir de este, se realiza un tratamiento matemático de la señal, obteniendo un espectro para la fase cristalina y otro para la fase amorfa utilizando el software Witec Proyect 2.0.

### 3.3.7. Espectroscopia UV-VIS

Para el estudio por espectroscopia UV-VIS se utilizó un espectrofotómetro Evolution 201 marca Thermo, con lámpara de Xe en el rango 300-900 nm. Para ello, las muestras en bulk fueron pulidas hasta calidad óptica hasta obtener superficies paralelas. Los datos de absorbancia fueron colectados con un paso de 0,2 nm a temperatura ambiente.

Para la interpretación de los resultados se procedió a la determinación del coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) a partir de las medidas de absorbancia por medio de la ecuación:

$$\alpha = \frac{1}{d} \log \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

Ecuación 51

donde; d: corresponde al espesor de la muestra, de esta manera se compensa el efecto producido por piezas de distinto espesor. El coeficiente de absorción óptico está relacionado con la energía del fotón incidente ( $h\nu$ ) por medio de la ecuación:

$$\alpha(\nu) = A(h\nu - E_{op})^n / h\nu$$

Ecuación 52

donde  $n=1/2$  para una transición directa y  $n=2$  para una transición indirecta,  $E_{op}$  corresponde a la energía del gap y A es una constante relacionada con la cola de Urbach [66, 76]. Por lo tanto graficando  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ , en la región correspondiente al borde de absorción, se observa una línea recta cuya intersección corresponde con  $E_{op}$ . Este último no puede ser interpretado como la diferencia entre un estado de valencia y el de conducción (o band gap para un sólido cristalino). En el caso de materiales amorfos, donde no existe un ordenamiento periódico, los electrones se encuentran "localizados" en una región espacial. Dos son los modelos adoptados para la explicación de la densidad de estados en estos materiales, sin embargo, ambos coinciden en la extensión de los estados dentro del gap en los bordes de la banda de conducción y en la de valencia, de ahí es que se lo denomina como band gap óptico  $E_{op}$  [77-78].

### 3.3.8. Microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido

Para la observación de la morfología de los cristales así como su tamaño se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM, de su sigla en inglés), con un equipo marca JEOL 5900 system con sistema de microanálisis de rayos X - EDS (Electron Dispersive Spectroscopy), marca NORAN – Thermo de la Facultad de Ciencias. También se utilizó microscopía óptica para la visualización de los cristales y para la cuantificación de la fase cristalina; para ello se utilizó un microscopio Meiji Techno 9900 con sistema de iluminación por transmitancia y por luz reflejada y con un sistema de polarización. Las imágenes fueron obtenidas con una cámara Infinit (CMOS- de 5.0 Megapíxeles) utilizando el software Infinit Analyzer (Lumenera Corp.)

### 3.3.9. Luminiscencia estimulada térmicamente

Las medidas de luminiscencia estimulada térmicamente (o termoluminiscencia) fueron realizadas con un equipo convencional marca Daybreak TL modelo 1100, con un filtro Corning 7–59 y uno Schott BG-39 con la finalidad de reducir el ruido térmico, del Laboratorio de Datación por Luminiscencia de la Facultad de Ciencias. Previo a las mediciones, medidas de la señal a dosis cero fueron realizadas, las cuales fueron del orden del background. El equipo permite realizar hacer variaciones de temperatura de a a 1 K/s. En este trabajo se utilizaron rampas en el rango 1 K/s a 25 K/s bajo un flujo constante de nitrógeno. Las muestras fueron previamente irradiadas con una fuente calibrada de  $^{90}\text{Sr}$  con una dosis nominal de 2 Gy/min. Para ello se utilizó un equipo Daybreak E810. La radiación de cuerpo caliente fue eliminada digitalmente durante el procesamiento de las señales. Las muestras en polvo fueron suspendidas sobre un soporte de silicona en un disco de acero inoxidable. En el caso de muestras en bulk, piezas de  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  fueron colocadas sobre la plancheta del equipo para la realización de las medidas. Las muestras fueron calentadas hasta  $400^\circ\text{C}$  en el equipo de medida previo a la irradiación. Es sabido que las muestras pueden absorber energía a través de diferentes mecanismos como mecánicos, ópticos, químicos, etc, por lo que, el tratamiento térmico libera dicha energía que pueda estar “atrapada” en el compuesto y de esta manera se realizan las mediciones deseadas suponiendo vacías las trampas que participan en el mecanismo de termoluminiscencia. Las medidas de cuatro réplicas por muestra fueron promediadas para informar los resultados.

También se utilizó otro equipo de lectura comercial marca Harshaw 3500, con una fuente de  $^{90}\text{Sr}$  del Instituto de Física Arroyo Seco, de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional del Centro de la Provincia de Buenos Aires - UNCPBA. En este caso las muestras fueron calentadas a una temperatura de  $350^\circ\text{C}$  por un tiempo de 30 minutos en crisol de platino. Este tratamiento fue realizado para realizar las mediciones de TL bajo las mismas condiciones iniciales (como mencionamos anteriormente para liberar las cargas). Las muestras se colocaron en el lector (sobre una plancheta de Kantal) y en ese mismo lugar se las irradió con la fuente de  $\text{Sr}^{90}$ . Se realizaron dos irradiaciones por compuesto una de una hora y otra de aproximadamente 20 horas. De esta manera, se puede apreciar el comportamiento del

compuesto ante baja (del orden de los cGy) y alta dosis (del orden del Gy). La tasa de calentamiento utilizada fue de de 1 K/s.

Con la intención de comparar la respuesta de éstos vitrocerámicos se utilizó un dosímetro comercial TLD-100 de Harshaw.

También se realizó la comparación de la respuesta con un equipo Harshaw 3500, del Instituto de Física de la Universidade Federal de Goiás.

Los datos fueron procesados utilizando el software Origin Pro 8 y por medio de la utilización de planillas de cálculo de Microsoft (2007) y de Open Office (3.0). Las planillas de cálculo fueron elaboradas, validadas y verificadas utilizando los procedimientos descritos en [31] y en [79].

### **3.3.10. Fotoluminiscencia**

Con la intención de complementar la información obtenida de las medidas de TL se utilizó la técnica de fotoluminiscencia en muestras vítreas sin dopar de borato de plomo y para muestras cristalizadas y dopadas con Europio y con Cerio.

La luminiscencia es, en cierta medida, el fenómeno inverso a la absorción. En éste último, un sistema que presente dos niveles energéticos puede excitarse mediante la absorción de determinados fotones con una frecuencia apropiada. Este sistema retornará al estado basal emitiendo espontáneamente fotones (este proceso de desexcitación, es conocido como luminiscencia). Dependiendo del tipo de radiación incidente (fuente de excitación) se observan distintos tipos de luminiscencia, ejemplo: si la radiación incidente proviene de rayos-X,  $\alpha$  y  $\beta$ , etc. se conoce como Radioluminiscencia, si la radiación incidente proviene de luz, se conoce como Fotoluminiscencia, y como ya mencionamos si la desexcitación proviene del calor, estaremos hablando de Termoluminiscencia, etc. En particular, la Fotoluminiscencia ocurre luego de la excitación con luz. En la medida de la fotoluminiscencia, la muestra es excitada con una lámpara la cual es posicionada seguida de un monocromador (monocromador de excitación). La luz emitida es colectada por un lente de foco y analizada por un segundo monocromador (monocromador de emisión), seguido de un detector apropiado. Por lo tanto, dos tipos de espectros pueden ser registrados; el espectro de emisión y el espectro de excitación [80].

- Espectro de emisión; la longitud de onda de la excitación se fija y la intensidad de la luz emitida es medida a diferentes longitudes de onda por medio del escaneo monocromador de emisión.
- Espectro de excitación: el monocromador de emisión se fija a una longitud de onda de emisión mientras que la longitud de onda de excitación es escaneada en una región del espectro

En este trabajo se utilizó un espectrofluorímetro marca Horiba Jobin Yvon Fluorolog 3-22, del Instituto de Física de la Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brasil. Las medidas fueron realizadas a temperatura ambiente.

## 4. RESULTADOS

### 4.1. De los vidrios sin dopar

Con el objetivo de verificar la composición de las muestras preparadas se muestran en la Tabla 2, los resultados de análisis de composición por ICP-AES de los vidrios de borato de plomo. Los resultados muestran claramente que estamos en la composición deseada para la realización de nuestro trabajo.

Código Muestra	Composición
V9	$\text{Pb}_{0,92}\text{B}_4\text{O}_x$
V11	$\text{Pb}_{1,06}\text{B}_4\text{O}_x$
V13	$\text{Pb}_{1,04}\text{B}_4\text{O}_x$
V15	$\text{Pb}_{0,92}\text{B}_{3,99}\text{O}_x$

Tabla 2 - Resultados del análisis de composición por ICP, se indican el número de muestra analizada y los valores obtenidos para la relación molar obtenida para el plomo y para el boro.

Con la intención de estudiar las características del vidrio obtenido y de la fase cristalina obtenida durante la cristalización se muestran los diagramas de difracción de rayos X, obtenidos por el método de difracción de polvo, de una muestra de borato de plomo vítrea y una cristalina, en la Figura 20 . Más adelante se discutirá al respecto de la fase cristalina encontrada.

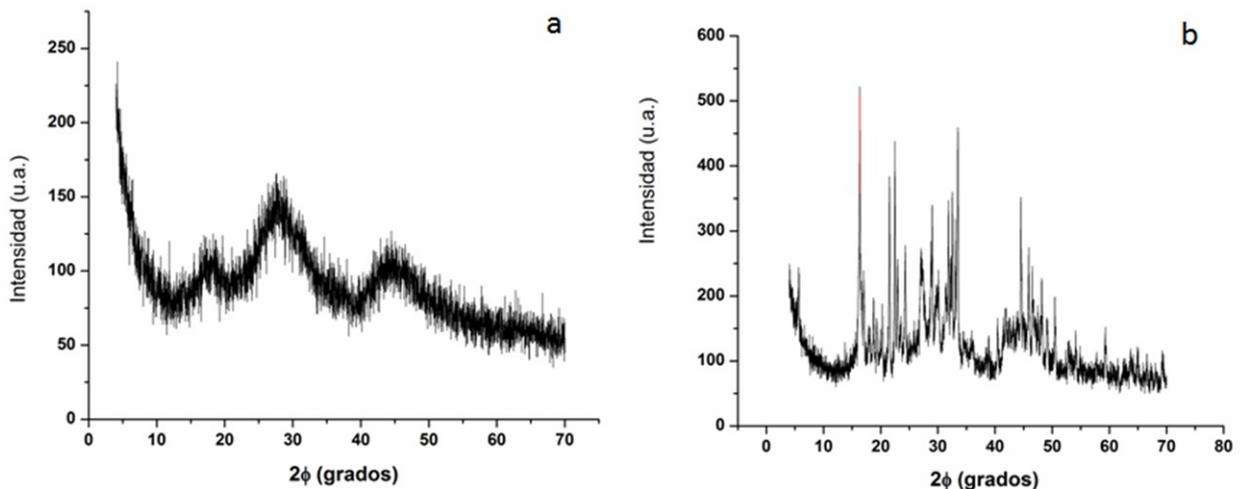


Figura 20 - Diagrama de difracción de rayos X de una muestra vítrea (a) y de una muestra cristalizada a partir de partículas de vidrio a 590 °C (b).

En la Figura 21 se muestra el espectro UV-VIS obtenido para una muestra en bulk sin dopar, observándose una transparencia en la región de 400 a 700 nm, y una fuerte absorción debido al  $Pb^{2+}$  en la región de 300-400 nm.

En la Figura 21 (b) se muestra el resultado del gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ . El valor  $E_{op}$  calculado a partir de la pendiente del gráfico anterior para la muestra sin dopar corresponde con 3,08 eV. Este valor se encuentra dentro del orden hallado para un vidrio de similar composición (3,08 para  $x=0,30$ ) según lo publicado en [47]. Este valor de  $E_{op}$  es diferente al calculado por DFT para el  $PbB_4O_7$  cristalino, que como mencionamos en 2.6.1, presenta un band-gap indirecto con una energía de 4.34 eV (286 nm aprox) y un band gap directo con una energía de 4.78 eV (259 nm aprox). Dicha diferencia está dada, según el concepto de red continua ramdomica (CRN, por su sigla en inglés), por la ausencia de un ordenamiento de largo alcance en el vidrio (ausencia de orden traslacional) que produce la existencia de estados localizados dentro del gap [29, 78] y por ende el valor es menor que el correspondiente a la muestra cristalina. Similares diferencias han sido encontradas en vidrios del sistema  $Bi_2O_3$ - $GeO_2$  de acuerdo a lo publicado en [64].

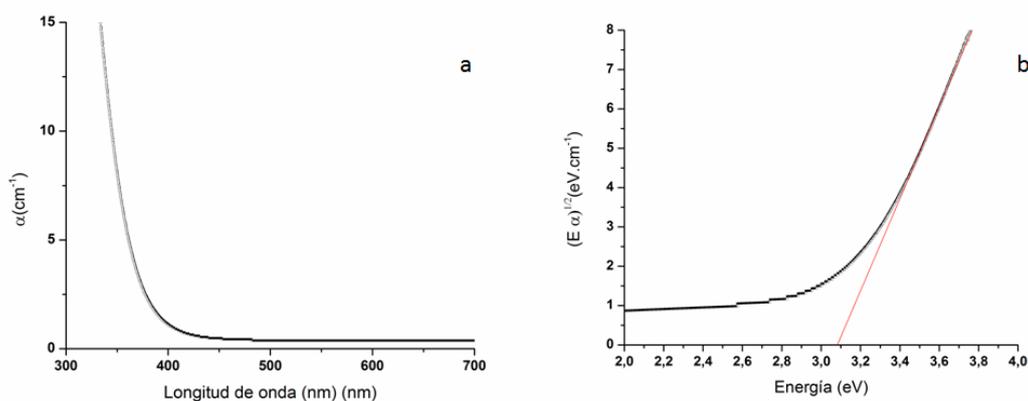


Figura 21 - Espectro del coeficiente de absorción (a) y gráfico del coeficiente de absorción en función de la energía del fotón incidente para muestra sin dopar (b).

#### 4.1.1. Estudios de cristalización a partir de partículas

Se utilizó la espectroscopia infrarroja para estudiar el efecto de la cristalización sobre la estructura del vidrio. Para la presentación de los resultados de los espectros de absorbancia infrarroja, los datos experimentales fueron tratados con el software IR Solution (Shimadzu). Dicho tratamiento consistió en una corrección de la línea de base y una corrección por humedad y  $CO_2$  presentes en la atmósfera. Una vez realizadas las correcciones anteriores se procedió a una selección de la región de interés ( $400-1600\text{ cm}^{-1}$ ). Las bandas seleccionadas en el rango anterior fueron normalizadas utilizando el software Origin Pro 8. Se realizó una deconvolución de las bandas encontradas en las distintas muestras utilizando la función Peak Analyzer de dicho programa. Los picos asociados fueron encontrados por la función Local

Maximun y un posterior ajuste de picos gaussianos hasta alcanzar una función que permita obtener una convergencia con una prueba de ajuste de  $\chi^2 < 1 \times 10^{-4}$ . En la Figura 22 se muestran los espectros para vidrio y para muestras vitrocerámicas parcialmente cristalizadas

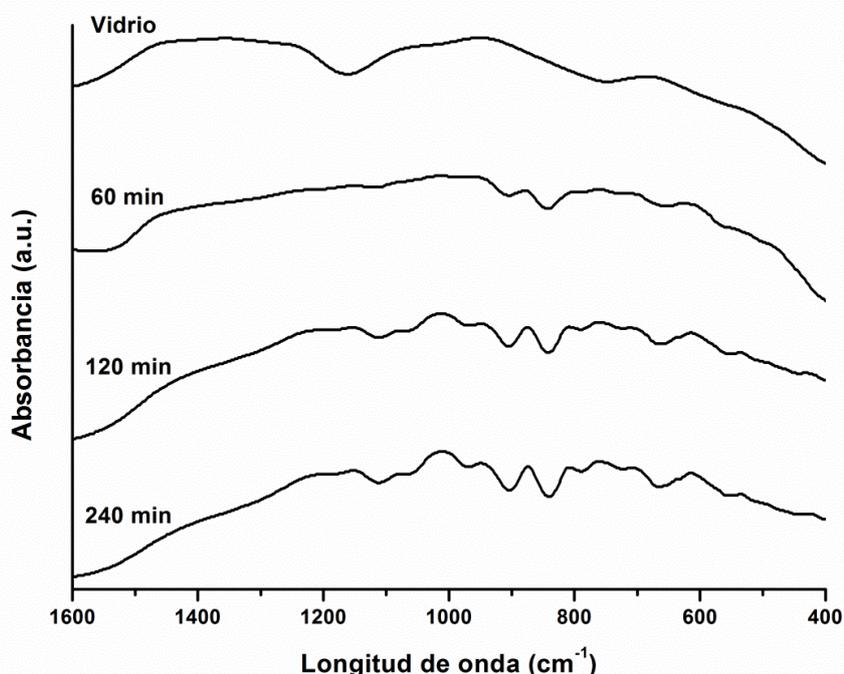


Figura 22 - Espectros FTIR de muestras cristalizadas en polvo durante diferentes tiempos: 0, 60, 120 y 240 min.

Se observa que existe una diferencia entre el espectro del vidrio y de las muestras parcialmente cristalizadas. Se identificaron tres grandes grupos de bandas: (I) en la región  $1200-1400 \text{ cm}^{-1}$ ; (II) en la región  $900-1050 \text{ cm}^{-1}$  y otra banda (III) en la región  $550-750 \text{ cm}^{-1}$ . El primer grupo de bandas fue atribuida al estiramiento del enlace B-O en unidades trigonales  $\text{BO}_3$ , mientras que el segundo grupo de bandas (en particular en la región  $850-1150 \text{ cm}^{-1}$ ) fue atribuido al estiramiento tipo del enlace B-O en unidades tetragonales  $\text{BO}_4$  y el tercer grupo de bandas fue atribuido al estiramiento de flexión del enlace B-O-B correspondiente a la unión de la red. En la Tabla 3 se encuentran las asignaciones correspondientes a cada banda para las muestras en estudio de acuerdo a datos obtenidos de bibliografía.

Longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación	Referencia
1400-1200	Vibración de estiramiento del enlace B-O en unidades tipo $\text{BO}_3$ .	[81]
1050-950	Vibración de estiramiento del enlace B-O en unidades tipo $\text{BO}_4$	[81], [42]
1000-900	Vibración de estiramiento del enlace B-O en grupos diboratos	[81], [82]
880	Vibración de estiramiento del enlace B-O en unidades tipo $\text{BO}_4$ en grupos tri, tetra y pentaboratos	[81]
770-760	Vibración de flexión del enlace B-O-B en oxígenos puentes entre una unidad $\text{BO}_3$ y una $\text{BO}_4$	[81]
730-650	Vibraciones de flexión del enlace B-O-B en unidades $\text{BO}_3$	[81], [40]

Tabla 3 - FTIR Asignación de bandas encontradas en la literatura

A partir de estas asignaciones, se determinó que la fase vítrea consiste en una red de unidades  $\text{BO}_3$  (bandas a  $1240\text{ cm}^{-1}$  y a  $685\text{ cm}^{-1}$ ) y unidades  $\text{BO}_4$ . Adicionalmente, las bandas cerca de  $1080$  y  $870\text{ cm}^{-1}$  puede ser asignada a unidades tetrahédricas ( $\text{BO}_4$ ). Estas bandas se vuelven más estrechas, reduciendo el área a medida que la cristalización avanza. La asignación de las bandas se realizó basadas en resultados obtenidos para otros compuestos. Por ejemplo, en el caso de vidrios boratos de plata se asignó a las bandas  $1030\text{ cm}^{-1}$  a vibraciones del enlace B-O de unidades tetrahédricas de  $\text{BO}_4$  en grupos tri, tetra y pentaboratos [83]. Adicionalmente la banda a  $1050\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a vibraciones de “stretch” en grupos tri, tetra y pentaboratos, y una banda en la región  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  fue asignada a grupos diboratos en vidrios boratos de sodio magnesio [81]. De acuerdo a estas asignaciones, se sugiere la presencia de grupos pentaboratos y diboratos en nuestras muestras de vidrio. Estos resultados están en acuerdo con reportes previos para el caso de borato de plomo, en donde se encontró la presencia de grupos diboratos y pentaboratos [41].

Según lo publicado, la estructura cristalina, analizada por difracción de rayos X, consiste en una red tridimensional de boratos donde todos los boros están coordinados tetrahédricamente ( $\text{BO}_4$ ), con una red formada a partir de la unión de los vértices de los tetrahedros [48, 50, 84].

La banda, observada en los vitrocerámicos en la región  $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ , se incrementa con el aumento en el tiempo de cristalización, lo que corresponde a la presencia de grupos diboratos y pentaboratos. Este tipo de diferencias entre la fase cristalina y la fase vítrea también fue observada en un compuesto isoestructural, el  $\text{SrO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  [51].

Con la intención de complementar el estudio de FTIR, se utilizó la técnica de micro Raman permitiendo un análisis más completo de la estructura local del proceso de cristalización. Se utilizaron muestras en bulk cristalizadas superficialmente. En la Figura 23 se muestran las imágenes obtenidas y los espectros para vidrio y para cristal.

De acuerdo a lo observado por FTIR, la estructura cristalina del  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  parece diferir de la estructura vítrea, resultado que coincide con lo reportado en [51]. La asignación de estas bandas para cada fase se muestra en la Tabla 4.

A partir de estos resultados, se concluye que la estructura del vidrio estaría conformada por anillos de 6 miembros con una o más unidades tipo  $\text{BO}_4$  (bandas a  $762$  y  $810\text{ cm}^{-1}$ ), pudiendo encontrarse grupos diboratos ( $1115\text{ cm}^{-1}$ ), resultado que es consistente con lo encontrado por FTIR.

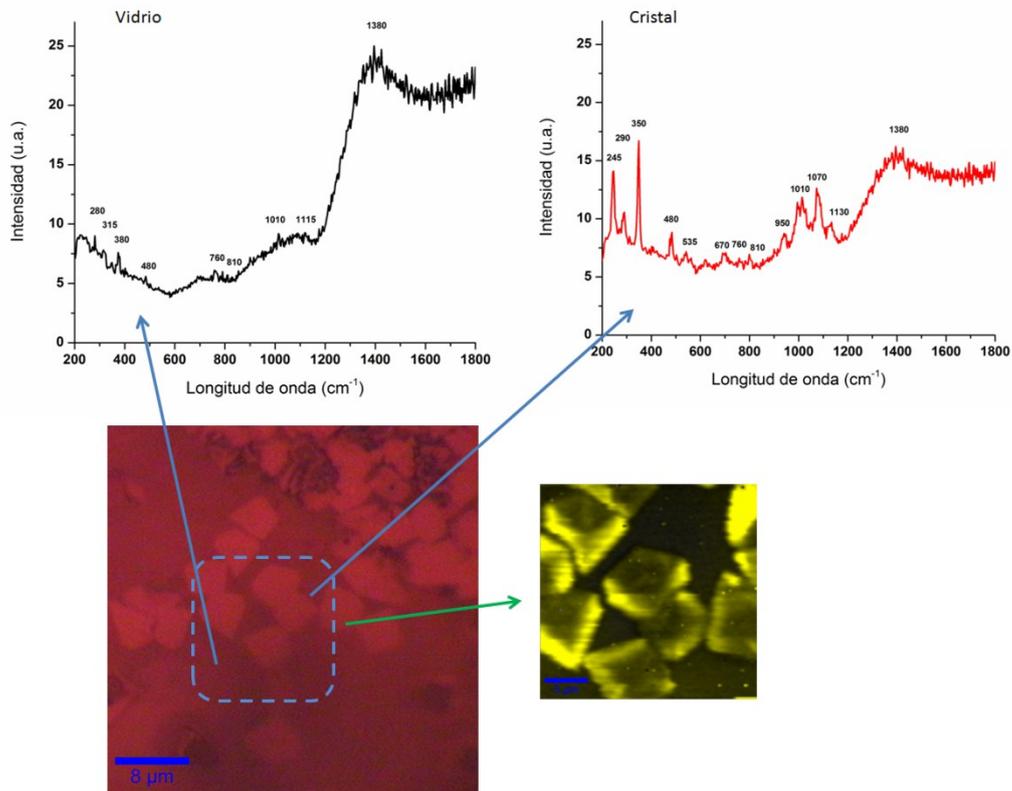


Figura 23 - Muestra tratada térmicamente a 490 °C por 180 minutos y posteriormente a 590 °C por 15 minutos. Abajo imagen obtenida con un microscopio Olympus con un aumento de x100 (en rojo), donde se observan cristales de borato de plomo. En la parte superior el espectro Raman para la fase vítrea y de la fase cristalina. A la derecha imagen obtenida a partir del tratamiento matemático de los espectros obtenidos para cada caso (amarillo y negro).

Como mencionamos en la Sección 2.6.1, en el estudio de vidrios del sistema  $0,22 < x < 0,85$  mol%, se observó que en el rango  $x = 0,30-0,35$  mol% hay una disminución de los anillos boroxoles y un aumento en la cantidad de grupos dipentaboratos a medida que aumenta la cantidad de PbO. En ese trabajo, la banda intensa a  $1380 \text{ cm}^{-1}$  fue asignada a vibraciones del enlace B-O [40].

Por otra parte, en las muestras estudiadas también se observan bandas a  $1070, 990$  y  $950 \text{ cm}^{-1}$  presentes únicamente en la fase cristalina, las cuales fueron asignadas a unidades presentes en grupos como por ejemplo el diborato. En el estudio de esta última fase se observa un aumento de la intensidad en la banda a  $1130 \text{ cm}^{-1}$  lo que se corresponde con un aumento de la cantidad de diboratos presentes. Las bandas observadas a  $245, 289$  y  $350 \text{ cm}^{-1}$  corresponden a modos de vibración presentes en el vidrio y en la fase cristalina, las cuales no pudieron ser asignadas a un grupo en particular. El enlace Pb-O presenta vibraciones a  $547$  y  $225 \text{ cm}^{-1}$  [85].

Por otra parte, recientemente fue publicada la confirmación de los modos activos tanto en el Raman como en el infrarrojo, existiendo  $19A_1+17A_2+ 17B_1+19B_2$  modos vibracionales. Por medio del cálculo con DFT se estimaron las frecuencias para los distintos modos de vibración [86], las cuales fueron utilizadas en este trabajo a modo de comparación. A partir de lo anterior, se verifica el pasaje de unidades  $BO_3$  a  $BO_4$  a medida que la cristalización avanza, encontrándose unidades intermedias.

Fase vítrea (cm <sup>-1</sup> )	Fase cristalina (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Referencias
1380	1380*	Vibración del enlace B-O <sup>-</sup> en BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup> Vibración del triangulo de BØ <sub>2</sub> O <sup>-</sup> unido a unidad BØ <sub>4</sub> Vibración del enlace B-O en unidades BO <sub>3</sub>	[87]
1115	1130*	Grupo Diborato	[40], [88]
	1070*	Vibraciones de unidades moleculares, como metaboratos. Grupos diboratos	[88],[44], [89]
1014	1010*	Grupo Diborato	[86], [90]
	950*	Unidades moleculares, grupo diborato	[51], [91], [89]
810*	810	Vibración simétrica del enlace B-O del anillo boroxol	[44], [92], [89]
762*	760	Anillo de 6 miembros con 1 o 2 unidades tipo BO <sub>4</sub> (grupos pentaboratos o triboratos)	[44], [92], [40],[89]
480	480	Isolated diborate groups Pb–O bond vibrations	[83]

Tabla 4 - Asignación de las bandas observadas en el espectro micro Raman (donde se indica Ø como oxígeno no puente)

Se utilizó la técnica de fotoluminiscencia para estudiar los posibles cambios en la estructura de bandas del borato de plomo durante la cristalización. Para ello, muestras en polvo con un tamaño de partículas de 65-190 µm tratadas isotérmicamente a 590 °C por diferentes tiempos (0,10, 20, 60 y 240 min) fueron analizadas, excitando las muestras a distintas longitudes de onda y a partir de éstas se eligieron las que pudieran tener una respuesta adecuada. Las muestras fueron posicionadas a 60 grados y el tiempo de integración fue de 0,1 s. Los espectros fueron procesados con el software Origin Pro 8.

En la Figura 24 se muestra el espectro obtenido con una excitación de 270 nm (4,59 eV) y con 340 nm (3,64 eV) para algunas muestras tratadas isotérmicamente. En el primero se observan dos grandes bandas: una en la región 350-500 nm y la otra en la región 650-800 nm. A medida que avanza la cristalización se observa un aumento de la intensidad de la señal. La disminución de la señal para el caso de muestras tratadas por 10 minutos en la primera región ha sido asignada a un problema durante la medida y no a un efecto de la muestra. Cuando las muestras son excitadas a 340 nm, el espectro de emisión muestra una banda en la región de 400-500 nm para el caso del vidrio y ésta se corre hacia la región 450-600 nm para las muestras cristalizadas. En ambos casos, las bandas en la región 350-500 nm parecen estar formada por más de un pico.

Según lo calculado por DFT en [50] la estructura de bandas para el borato de plomo cristalino, consiste en una banda de valencia que se origina a partir de la contribución de la red B-O y una banda de conducción que se origina a partir del orbital Pb 6s, el ancho de banda indirecto es de 4,34 eV. Por otra parte, el plomo (Pb<sup>2+</sup>) ha sido utilizado como activador en muestras de SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [93] y en otros boratos de calcio [94]. Según lo reportado en bibliografía, la luminiscencia del Pb<sup>2+</sup> puede ser descrita como una transición <sup>1</sup>S<sub>0</sub> - <sup>3</sup>P<sub>0,1</sub> que se origina a partir de las transiciones interconfiguracionales 6s<sup>2</sup>-6s<sup>1</sup>6p<sup>2</sup>. El estado basal es <sup>1</sup>S<sub>0</sub>, y el estado excitado es un triplete <sup>3</sup>P<sub>0,1,2</sub> y un singulete <sup>1</sup>P<sub>1</sub>. Una vez excitados a baja temperatura, los electrones se relajan a un nivel excitado más bajo en energía. La emisión a baja temperatura puede ser

descrita como la transición prohibida  $^3P_0 - ^1S_0$ , con un largo período de decaimiento. A temperaturas mayores el nivel  $^3P_1$  es térmicamente poblado, dando la correspondiente emisión  $^3P_1 - ^1S_0$  [94]. En el caso del  $\text{SrB}_2\text{O}_4:\text{Pb}^{2+}$ , se observó una banda de emisión a 363 nm desde el estado  $^3P_1$  al nivel basal  $^1S_0$  cuando la muestra fue excitada a 270 nm [93]. En el caso antes mencionado, el  $\text{Pb}^{2+}$  actúa como un centro luminiscente localizado, en la cual ocurre una transición de los electrones desde un nivel  $s^2$  al  $sp$  [95].

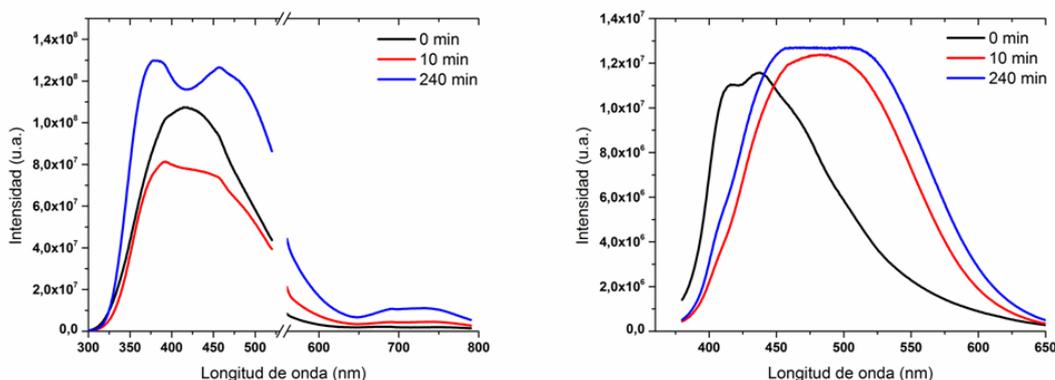


Figura 24 - Espectro de fotoluminiscencia de una muestra de borato de plomo cristalizada por diferentes tiempos; 0, 10 y 240 min con una excitación  $\lambda_{\text{ex}} = 270$  nm (izquierda) y  $\lambda_{\text{ex}} = 340$  nm (derecha).

Teniendo en cuenta la teoría de CRN, la estructura de bandas del vidrio podría ser similar a la encontrada para el cristal pero con un band gap menor dada la menor periodicidad. Si además se tiene en cuenta que el ancho de banda determinado en este trabajo fue 3,08 eV para el caso del vidrio, con la excitación de 270 nm (4,59 eV) se estaría promoviendo electrones desde la banda de valencia (correspondiente a electrones ubicados en los orbitales B 2p-2s - O 2p) hacia el nivel más bajo de la banda de conducción (que corresponde a orbitales 6p del ion  $\text{Pb}^{2+}$ ), que al desexcitarse dan origen al pico de excitación observado a 360 nm. Mientras que el pico excitación observado a 460 nm correspondería a la transición  $^3P_1$  (6 p) al  $^1S_0$  (6s) del ion  $\text{Pb}^{2+}$ . Cuando las muestras son excitadas a 340 nm estaría observando transiciones del ion  $\text{Pb}^{2+}$ .

Por otra parte, se utilizó la técnica de DSC para la caracterización del vidrio de borato de plomo. En la Figura 25 se muestra el resultado obtenido para una muestra de vidrio con tamaño de partículas  $< 65 \mu\text{m}$ . Se puede apreciar un pico exotérmico el cual es asociado al proceso de cristalización. La temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , asignada correspondió con  $470 \text{ }^\circ\text{C}$ , y la temperatura de  $T_p$  correspondió con  $591 \text{ }^\circ\text{C}$ . Si bien para la caracterización de muestras se utiliza indistintamente DTA o DSC, existe evidencia de que para poder hacer esta correlación es necesario tener un conocimiento exacto del fenómeno de la cristalización para la muestra en particular [96]. El hombro presente en el pico del DSC puede ser debido a partículas de tamaño menor que cristalizan antes.

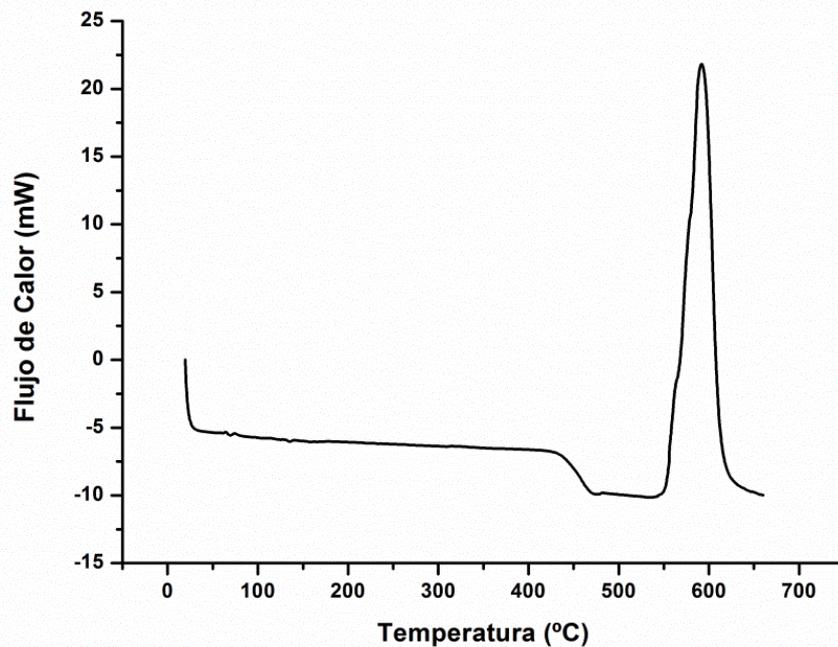


Figura 25 - DSC de muestra de borato de plomo a una tasa de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  en atmósfera de nitrógeno, masa de la muestra 16.0 mg.

En la Figura 26 se muestran los termogramas obtenidos para una muestra de vidrio molido con una fracción en el rango de 23-65  $\mu\text{m}$  para distintas tasas de calentamiento. Se observa un corrimiento de la  $T_p$  para valores mayores de temperatura con el aumento en la tasa de calentamiento. La  $T_p$  se corresponde con la velocidad máxima de la transformación [23] y dicha variación se debe a que a medida que aumenta la tasa de calentamiento el tiempo de reacción es menor (el pico se vuelve más estrecho), mientras que el área se mantiene constante [97].

En la Figura 27 se muestran los gráficos de Kissinger y Augis y Bennett para una muestra representativa con tamaño de partículas entre 23-65  $\mu\text{m}$ . Cabe hacer notar las apreciaciones que realizó Ray [57] en sus publicaciones en cuanto al uso de fracciones de polvo conocidas para evitar una mala interpretación de los resultados como mencionamos antes. En la Tabla 5 se muestran los resultados obtenidos para distintas fracciones de tamaño de grano. Se observa una variación en la energía de activación para los distintos tamaños de partículas obtenidos.

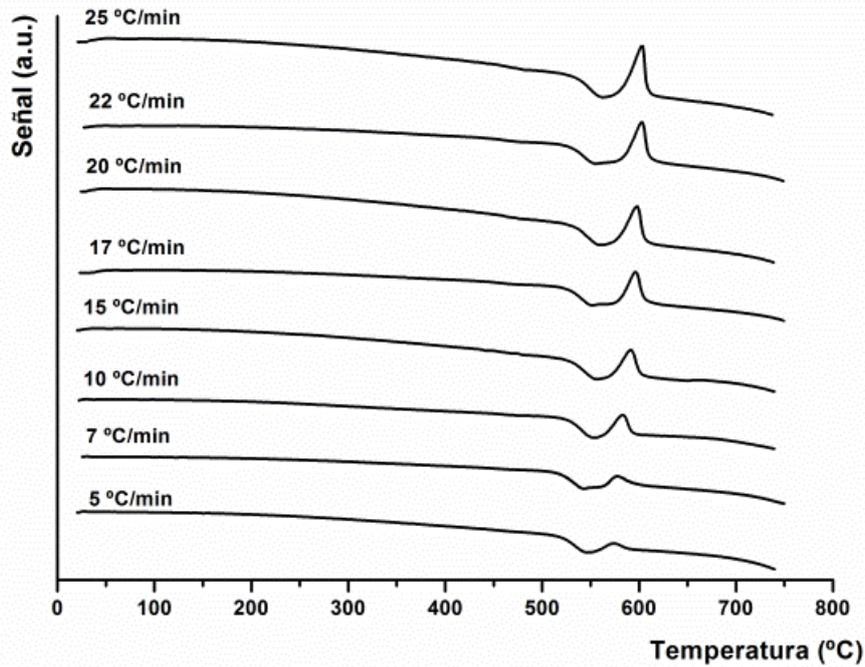


Figura 26 - Termogramas obtenidos a diferentes tasas de calentamiento. La señal positiva es tomada como proceso exotérmico. Tamaño de partículas entre 23-65  $\mu\text{m}$ .

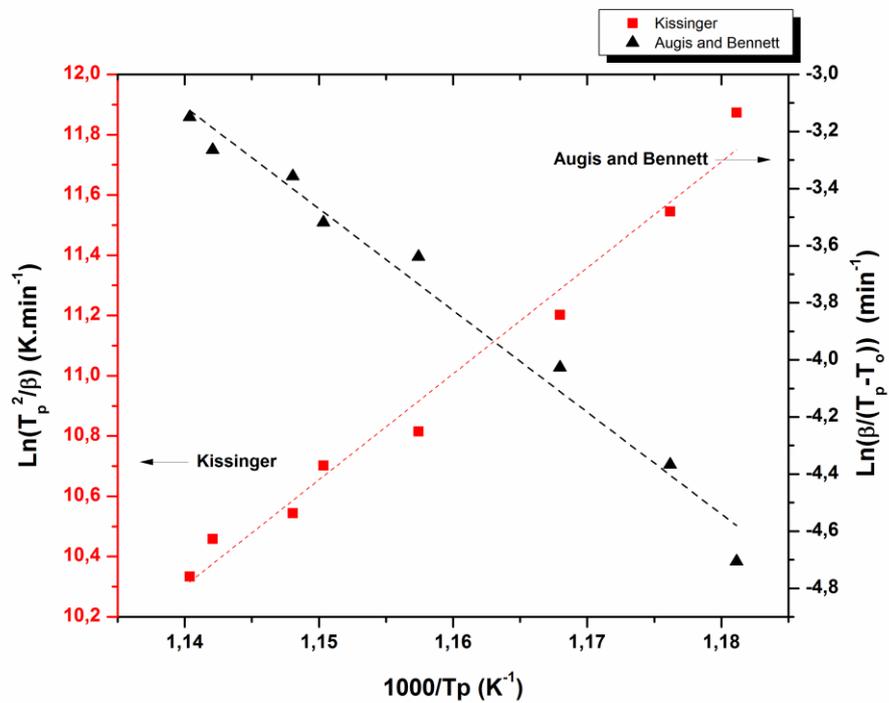


Figura 27 - Gráfico de Kissinger y Augis y Bennett para una muestra de vidrio molido representativa con tamaño de grano entre 23-65  $\mu\text{m}$ .

Al analizar los termogramas normalizados para los distintos tamaños de partículas (Figura 28) se observa una deformación del pico, en la región de temperaturas menores que  $T_p$ , para partículas de mayor tamaño. Dicho fenómeno fue observado inclusive con partículas de menor tamaño, para estas últimas se observó que dicha deformación era producida por partículas de menor tamaño que reaccionan antes del resto de las partículas lo que hace que dificulte la determinación de los parámetros mencionados. Estas partículas menores fueron difíciles de separar en nuestras condiciones experimentales para el caso de partículas de mayor tamaño. Teniendo en cuenta esto, los valores obtenidos para partículas de mayor tamaño (468-643  $\mu\text{m}$ ), están sujetos de cierto error por lo que no son tenidos en cuenta en el siguiente análisis.

Al analizar los datos obtenidos para la energía de activación (Figura 29 y Tabla 5), se observa claramente una disminución en la energía de activación con el tamaño de partículas. Un fenómeno similar se ha reportado en el caso de vidrios del sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  [98] y para el  $\text{LiB}_4\text{O}_7$  [97]. Para el caso de vidrios aluminocalcicos la energía de activación se mantuvo constante al variar el tamaño de partículas [99]. Por otra parte, la energía de activación obtenida a partir de este modelo es una función que depende de la energía de activación para la nucleación y para el crecimiento. Sin embargo, teniendo en cuenta que la nucleación ocurre a una temperatura inferior que el crecimiento y bajo una tasa de calentamiento constante los cristales crecen en tamaño sin aumentar en cantidad [100]. Bajo esta condición la energía de activación calculada corresponde a la energía de activación para el crecimiento de los cristales. Los valores hallados se corresponden a los reportados para el caso del crecimiento de cristales a partir del fundido 58,6 Kcal/mol (245 kJ/mol) y es considerado que corresponde con la energía de activación para difundir a través de la interfase [54]. Por otra parte, como ya mencionamos se han reportado valores de energía de activación para vidrios de similar composición con valores en el orden 269,72 kJ/mol para un vidrio  $x=0,33\%$  [42] y recientemente 375,7 kJ/mol para un vidrio con  $x=0,40\%$  [56].

Bajo ciertas condiciones, es posible asumir que la energía de activación para el crecimiento de cristales se corresponde con la energía de activación para un fluido viscoso [98], por lo tanto los resultados de energía de activación para el crecimiento del borato de plomo podrían ser consistentes con la energía de activación para la difusión por la interfase. Cabe mencionar que de acuerdo a lo publicado, durante los estudios de cristalización de  $x=0,33\%$  a partir del fundido con una composición de  $x=0,34\%$  se observó una diferencia de la temperatura entre el fundido y la interfase dado por el elevado calor de fusión de este compuesto (31,5 Kcal/mol) [101].

Otro de las consideraciones que se debe tener en cuenta al asumir el modelo propuesto es que la dependencia de la energía con la temperatura se debe mantener constante en un intervalo de temperatura, por tal motivo algunos autores sugieren que si existe una diferencia de temperatura en la interfase, la temperatura no se mantiene uniforme y por ende el resultado no sería válido para materiales con un alto calor latente de fusión [102]. Por este motivo se utiliza una masa muy pequeña a la hora de realizar las experiencias con la intención de que este efecto sea minimizado.

Partículas ( $\mu\text{m}$ )	Pendiente	s	$R^2$	Ea (kJ/mol) A&B		Pendiente	s	$R^2$	Ea (kJ/mol) Kissinger	
				Ea	sEa				Ea	sEa
23-65	-35,7	2,1	0,99	300,2	17,5	35,2	2,1	0,99	296,0	17,5
65-190	-36,0	1,9	0,97	302,8	15,8	35,5	1,9	0,99	296,0	15,8
315-468	-34,5	1,5	0,99	290,1	12,5	34,0	1,5	0,99	285,9	12,5
468-643	-37,5	3,9	0,98	311,8	32,4	37,1	3,8	0,98	308,5	31,6

Tabla 5 - Resultados del análisis cinético de la cristalización, s: Desviación estándar, Ea: Energía de activación, sEa: Desviación estándar para la Ea, A&B: Energía de activación obtenida por el método de Augis and Bennett, Kissinger: Energía de activación obtenida por el método de Kissinger

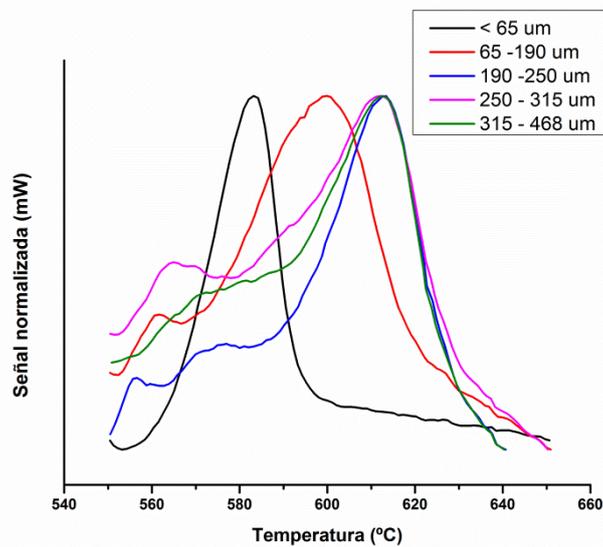


Figura 28 - Termogramas normalizados de muestras de vidrio molidas con distintos tamaños de partículas.

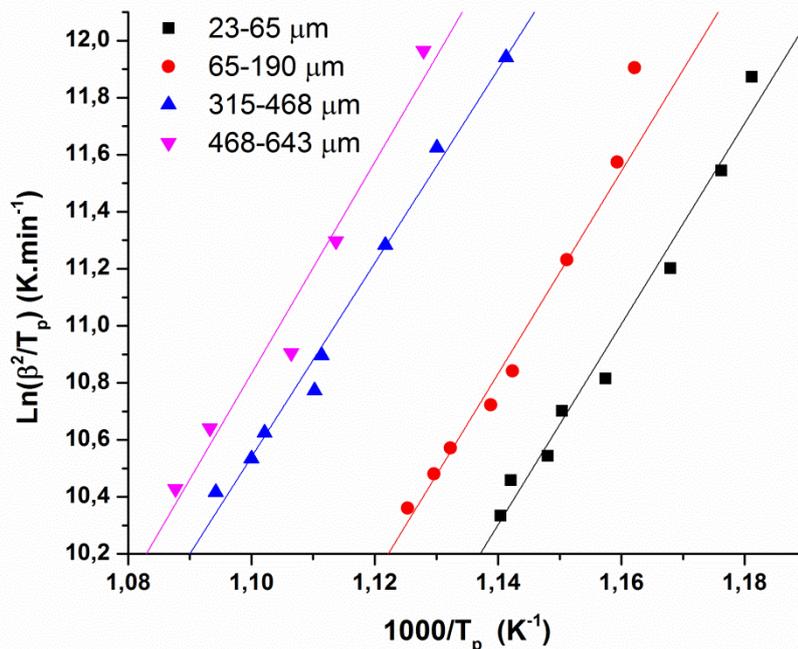


Figura 29 - Gráfico de Kissinger en función del tamaño de partículas para un vidrio de borato de plomo.

En la Figura 30 se muestra la comparación del diagrama de difracción de polvo obtenido para una muestra cristalizada por 60 minutos isotérmicamente a 590 °C y del diagrama obtenido de la base de datos de la ICCD (JCPDS -15-278) correspondiente a la fase PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Se puede observar una gran coincidencia en el patrón observado, lo que permite concluir que durante la cristalización en esas condiciones es posible obtener la fase cristalina deseada.

Figura 30 - Identificación de fase cristalizada para vidrios de borato de plomo.

Si bien hasta se ha hecho referencia a la cristalización de los vidrios boratos de plomo, es necesario poder determinar el modo de cristalización que presenta, ya sea cristalización homogénea interna u heterogénea superficial. Esta información es necesaria a la hora de poder interpretar los resultados de cristalización. Para ello, se utilizó el procedimiento descrito por Day [59], en donde se analizan muestras de vidrio molidas a distintos tamaños de grano. En la Figura 31 se muestra la variación de la altura del pico del termograma y la relación  $T_p^2/\Delta T_p$  medida con una tasa de calentamiento de 10°C/min para la misma masa. Considerando que si la cristalización es heterogénea superficial, cuanto mayor sea el área de la muestra mayor será la cantidad de cristales y por lo tanto la altura del pico observado en el termograma, se espera en ese caso que para partículas de menor tamaño (pero mayor área superficial) presenten una mayor cantidad de cristales y por lo tanto un mayor pico en el termograma. En el caso del borato de plomo, como se observa en la Figura 31, existe una variación en la señal del pico de cristalización, lo que permite concluir que la cristalización ocurre de manera heterogénea superficialmente.

Si se compara el coeficiente de Avrami (n) calculado según el modelo de Aguis y Bennett [74] se obtiene que para partículas entre 23 y 65 μm el coeficiente es de 3,2, para partículas entre 65 y 190 μm el coeficiente es de 1,6 y si consideramos partículas de entre 315 y 468 μm el

coeficiente es de 2,1. Un resultado similar fue observado para vidrios  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO-MgO-Na}_2\text{O}$  [103]. Teniendo en cuenta el crecimiento heterogéneo en la superficie este resultado es consistente con los modelos propuestos para la cristalización heterogénea superficial [25] en donde en una etapa inicial los cristales crecen en la superficie de manera tridimensional hasta que entran en contacto mutuo, y a partir de ahí crecen en una dirección hacia el interior de las partículas. En el caso donde hay un elevado número de sitios activos, para un mismo tiempo de reacción, el grado de avance de la transformación será mayor para la misma velocidad de crecimiento. Para el caso de partículas de mayor tamaño, es de esperar un crecimiento en 3 D, considerando que la cantidad de sitios activos no es alta, por lo tanto el efecto mayor se verá cuando los cristales interactúen y avancen en una dimensión. En la Figura 32 se puede ver que el grado de transformación es mayor para el caso de partículas de menor tamaño (a) cuando se lo compara con partículas de mayor tamaño (c,d) tratadas en igual condiciones por 60 min. También se puede apreciar que ya a los 10 min de tratamiento, en el caso de partículas de 65-190  $\mu\text{m}$ , el crecimiento se da preferencialmente en 1D, ya que el crecimiento en 3D se ve detenido por entrar en contacto los cristales.

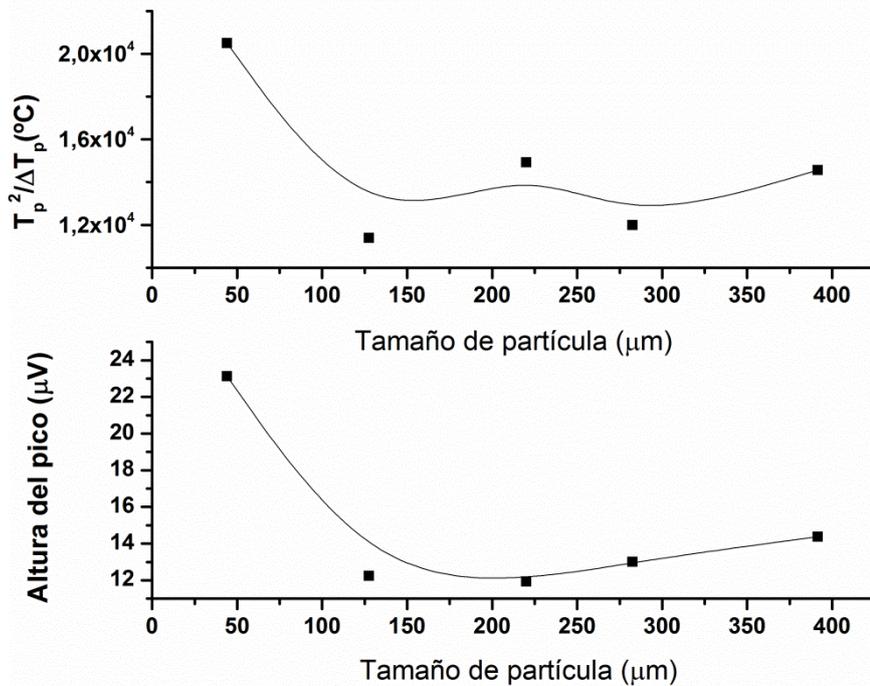


Figura 31 - Variación de la altura del pico y de la relación  $T_p^2/\Delta T_p$  en función del tamaño de partícula de vidrio para el borato de plomo, tasa de calentamiento; 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , masa utilizada: 16.0 mg,  $\alpha$ -alúmina como referencia

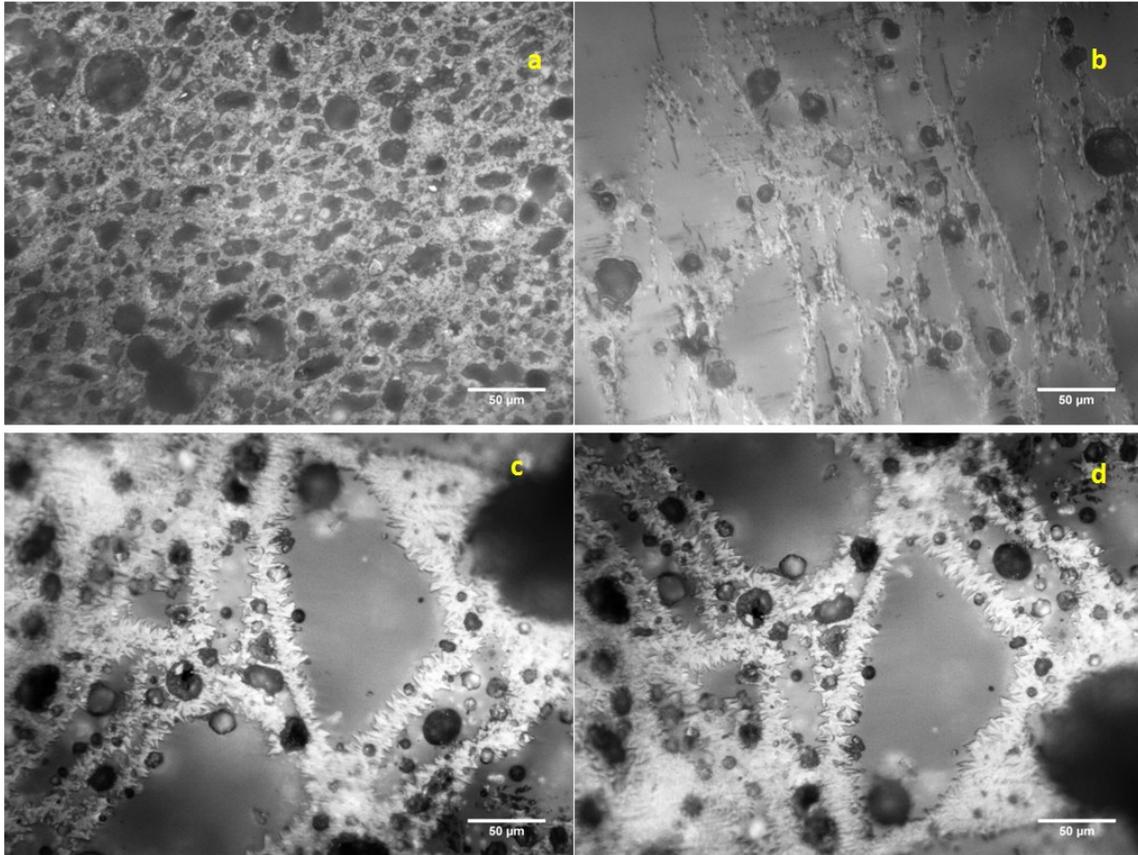


Figura 32 - Efecto de la cristalización superficial en muestras tratadas isotérmicamente a 590 °C, imágenes obtenidas por Microscopía Óptica. a) partículas en el rango 23-65 mm por 60 min, b) partículas en el rango 65-190 mm por 10 min, c) partículas en el rango 65-190 mm por 60 min, d) partículas en el rango 190-250 mm por 60 min.

En la Figura 33 se muestra la comparación de la fracción de transformación determinada por microscopía óptica y determinada por análisis térmico. Como se observa en la Figura 34 la cristalización isotérmica transcurre de manera superficial a partir de escratches, o deformaciones producidas por la molienda de las partículas y a determinado tiempo cuando entran en mutuo contacto la cristalización procede en una dimensión. A partir de los 60 minutos de tratamiento ya se tiene más del 50 % de transformación, lo que indica que la cristalización es rápida. En la determinación de la fracción cristalina por microscopía óptica se corrigió el valor hallado por la fracción de poros hallados según se propuesto por Ferreira en [25]. La forma de la curva observada tiene el típico comportamiento sigmoidea de la ecuación de Avrami.

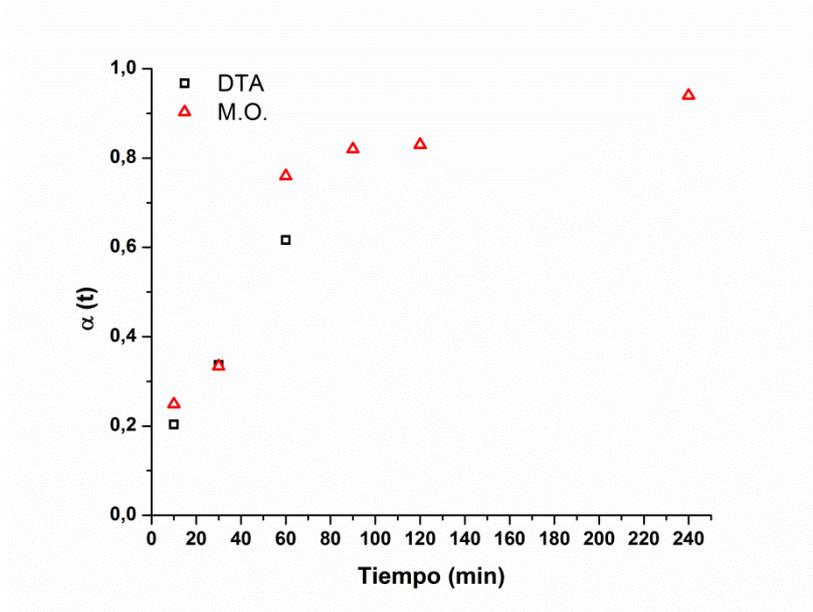


Figura 33 - Comparación del grado de avance ( $\alpha$ ) en función del tiempo para de partículas entre 65-190  $\mu\text{m}$  tratadas térmicamente a 590  $^{\circ}\text{C}$  determinado a partir de análisis térmico (DTA) propuesto por Ferreira y por Microscopía óptica.

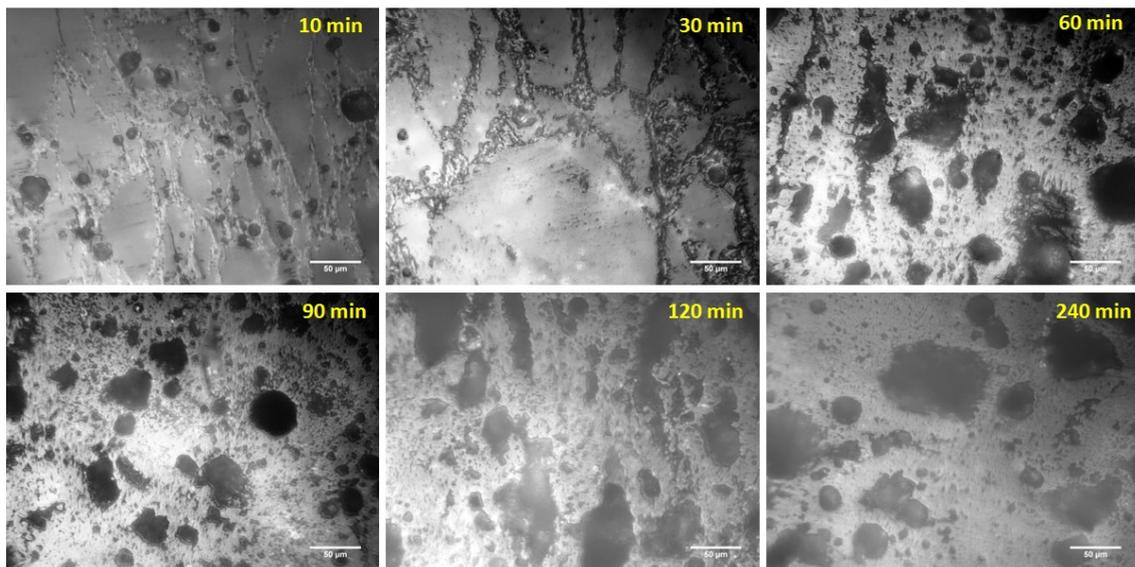


Figura 34 - Evolución de la cristalización en función del tiempo de cristalización. Se observa un crecimiento en tres dimensiones (3D) en las etapas iniciales, y un crecimiento en 1 dimensión (1D) a medida que transcurre el tiempo, hacia el centro de las partículas. Muestra de vidrio de borato de plomo molido con tamaño de partículas entre 65-190  $\mu\text{m}$ .

En la Figura 35 y en la Figura 36 se observan imágenes obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM) de la microestructura alcanzada en muestras cristalizadas en polvo. Por un lado se pueden observar los poros residuales intergranulares que presentan una superficie irregular (Figura 35) y por otro lado los poros intergranulares inducidos por la cristalización que presentan una superficie cristalina indentada (Figura 36, 120 min). Durante el calentamiento de las partículas de vidrios puede ocurrir una deformación importante de las muestras si a

estas se las calienta muy rápidamente. Este calentamiento trae aparejado una variación del volumen de las partículas y por ende la aparición de separaciones entre los granos, mientras que si la cristalización se lleva a cabo a una tasa de calentamiento baja el estrés producto de la cristalización se compensa con la baja fluidez de la fase vítrea residual. Si esta transformación es lenta, el sinterizado de las partículas de vidrio puede ser explicado por los modelos de sinterizado de un fluido viscoso, mientras que si la densificación y la cristalización ocurren simultáneamente, ocurre un aumento de la viscosidad aparente y esto reduce la velocidad de sinterizado y se inhibe la densificación de acuerdo a lo publicado en [98].

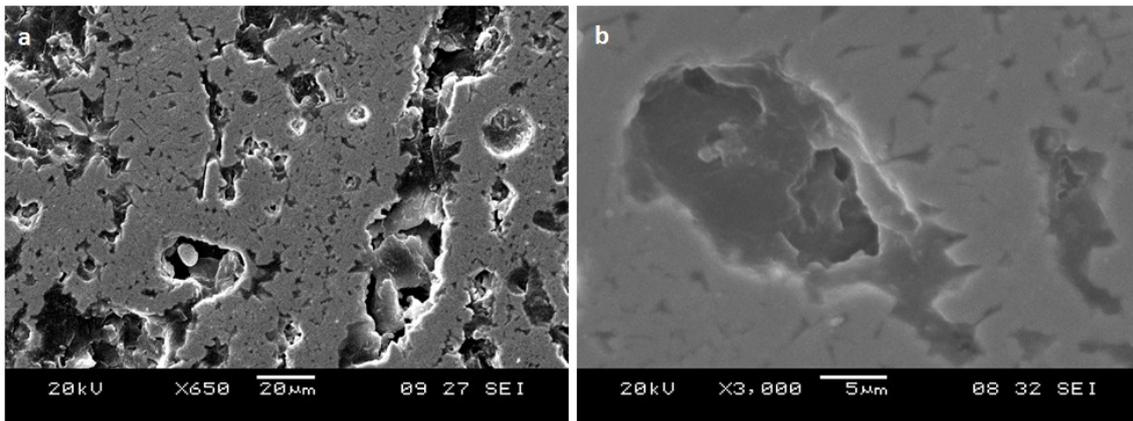


Figura 35 - Imágenes de SEM para partículas de vidrio sin dopar cristalizadas por 60 min 23-65 μm

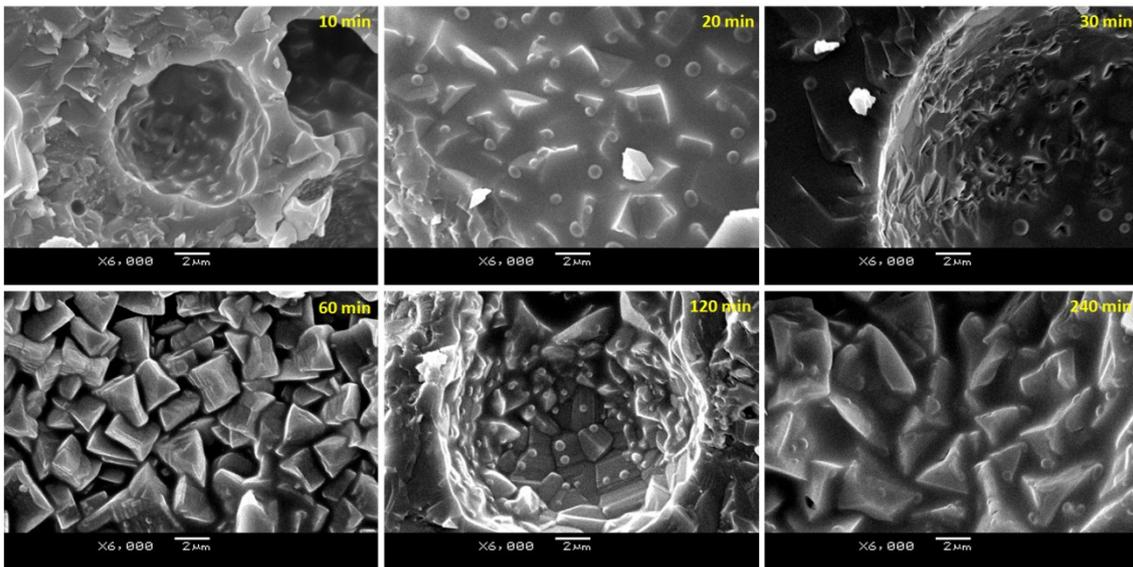


Figura 36 - Resultados de SEM para partículas de vidrio sin dopar con un rango entre 23-65 μm Cristalizadas por diferentes tiempos: 10 min, 20 min, 30 min, 60 min, 120 min y 240 min.

Con la intención de obtener una mejor interpretación del fenómeno, se recurrió a la técnica de difracción de rayos X por el método de polvo para determinar la fracción cristalina o grado de transformación. En la Tabla 6 se muestran los resultados obtenidos para el grado de transformación  $\alpha(t)$  para muestras de vitrocerámicos tratados isotérmicamente, calculadas según la Ecuación 49. Estos valores difieren significativamente de los valores hallados por las técnicas de microscopía óptica y por análisis térmico. Una de las causas de estas discrepancias es la existencia de un efecto de absorción debido al alto coeficiente de absorción del Pb que

hace que los rayos X sean auto absorbidos y por lo tanto estaríamos sub estimando la fracción cristalina [104].

Muestra	Tiempo (min)	Masa (g)	Masa Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (g)	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	% P2B	% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> REF	% P2B REF	χ <sup>2</sup>	α(t)
CRP1	60	0,9323	0,0882	8,6%	91,4%	0,18942	0,81058	3,04	40,5%
CRP2	120	1,5806	0,1413	8,2%	91,8%	0,22292	0,77708	4,01	31,2%
CRP3	180	0,4674	0,1180	20,2%	79,8%	0,31491	0,68509	8,99	55,1%
CRP4	300	0,5170	0,1396	21,3%	78,7%	0,34936	0,65064	3,71	50,4%

Tabla 6 - Resultados del refinamiento por Rietveld de las muestras de vitrocerámicos tratadas isotérmicamente por los tiempos indicados

#### 4.1.2. Estudios de cristalización a partir de piezas en bulk

Se estudió la cristalización en bulk de muestras de vidrios de boratos de plomo por medio de microscopía óptica con luz reflejada y luz transmitida, utilizando diferentes tiempos de cristalización en condiciones isotérmicas a una temperatura de 590 °C.

Para el estudio de la cristalización se utilizaron dos metodologías, una consistió en la determinación de la densidad de cristales por unidad de área, velocidad de crecimiento a partir de las medidas realizadas sobre los cristales en función del tiempo y en la otra se estimó la fracción transformada a partir de las imágenes. Con ambas metodologías se intentó describir el fenómeno de la cristalización para estos vidrios, teniendo en cuenta las limitaciones de esta técnica [12].

Como se observa en la Figura 37 los cristales presentan una forma rectangular al principio de la cristalización y forma elíptica ya a los 60 min de cristalización. En la Figura 38 se observa la forma de hexágono de los cristales obtenidos; teniendo en cuenta esto, se utilizó como modelo de partida el propuesto en 2.4.5.

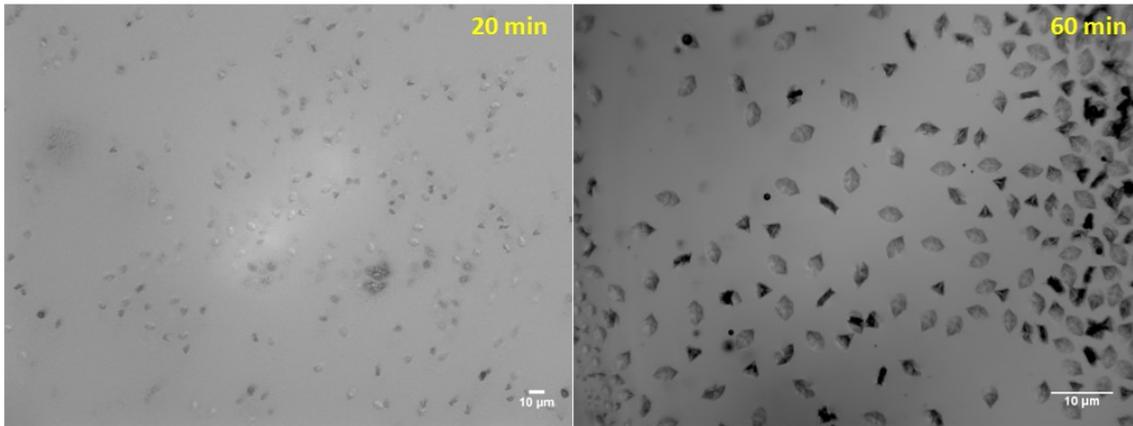


Figura 37 - Microscopías ópticas de luz transmitida de muestras cristalizadas superficialmente isotérmicamente

En la primera metodología, las muestras cristalizadas fueron observadas en el microscopio y a partir de las microscopías se calculó la densidad promedio de cristales por unidad de área  $\overline{N}_S$ . El valor de  $\overline{N}_S$  se estimó a partir de 10 imágenes capturadas de cada uno de los tiempos comprendidos en el estudio, se promedió el número de cristales hallados en cada imagen y se los dividió por el área observable en el microscopio en la magnificación seleccionada (previa calibración de la relación longitud/pixel de la imagen). El valor hallado de  $\overline{N}_S$  correspondió a  $2,65 \times 10^{-2}$  cristales/ $\mu\text{m}^2$ . Si bien existió una gran dispersión en los valores promedios hallados, se comprobó que la cristalización superficial es heterogénea ya que ésta depende de la superficie de la pieza en bulk y no del tiempo de tratamiento según lo publicado en [26, 105]. Esta dispersión podría estar asociada a diferentes rugosidades de la superficie de las piezas de vidrio producto del pulido manual, ya que como comentamos se debería esperar que la cantidad de sitios activos sea independiente del tratamiento térmico para el caso de cristalización heterogénea.

A partir de las imágenes obtenidas se estimó la velocidad de crecimiento considerando que la forma de los cristales se corresponde con una elipse, por lo que se utilizaron las distancias correspondientes a los ejes mayores y menores [27], obteniendo los siguientes valores;  $U_a = 0,152 \mu\text{m}/\text{min}$  y  $U_b = 0,118 \mu\text{m}/\text{min}$  donde  $U_a$  representa la velocidad del eje mayor y  $U_b$  la del eje menor. Esto muestra la existencia de una anisotropía durante el crecimiento, existiendo ciertas condiciones que favorecen una dirección con respecto a la otra, como se puede observar en la Figura 38.

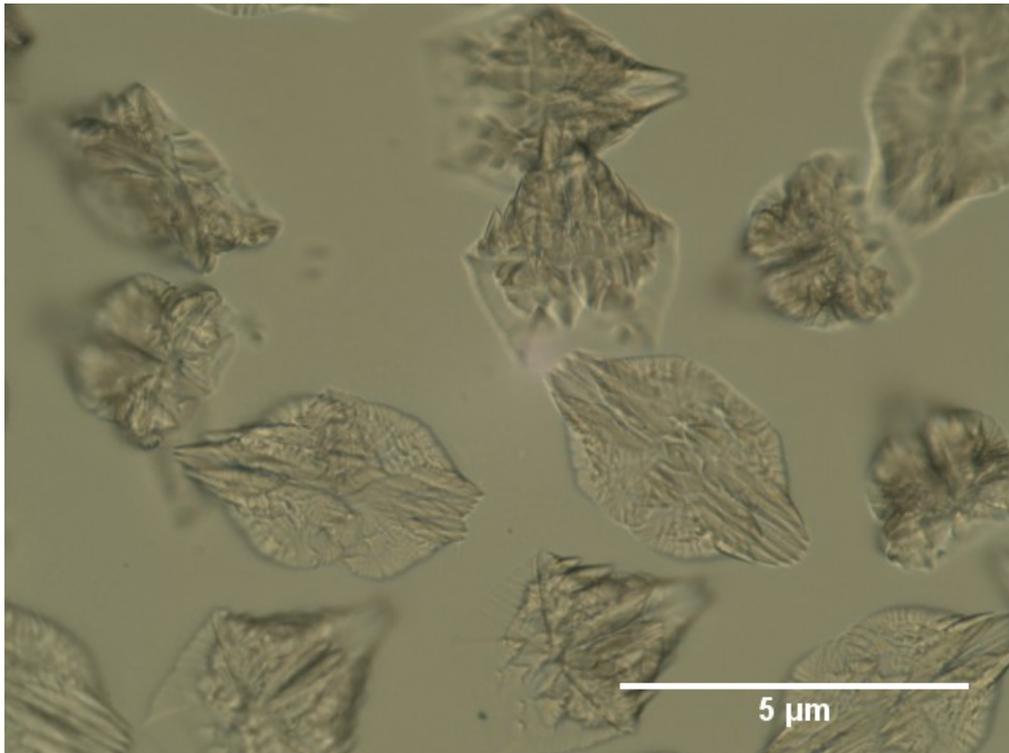


Figura 38 - Microscopía óptica de luz transmitida de una muestra cristalizada por 120 minutos.

Por otra parte, se utilizaron las imágenes obtenidas para calcular el grado de avance de la transformación en función del tiempo para el caso de cristalización isotérmica en piezas en bulk (Figura 39). Para ello se utilizó la función Analyze Particle del software Image J, utilizando un selector de área y estimando la relación área cristalina/área cristalina+vítrea. En función de ésta relación se estimó el grado de avance de la cristalización en función del tiempo. A partir de los valores calculados para el grado de avance de la transformación, se pudo ajustar la siguiente función:

$$\alpha(t) = 1 - e^{-(N_s \pi U_a U_b t^2)}$$

Ecuación 53

Utilizando  $N_s$  como parámetro de ajuste y las velocidades antes mencionadas. En este caso particular se utilizó el área de una elipse para describir la forma geométrica de los cristales a partir del modelo planteado en [26]. El resultado obtenido para  $N_s$  fue de  $5,3 \times 10^{-4}$  cristales/ $\mu\text{m}^2$ . Si bien existe una diferencia de dos órdenes en la magnitud con el estimado a partir del conteo en las imágenes, dicha variación puede ser debido a por las variaciones antes mencionadas.

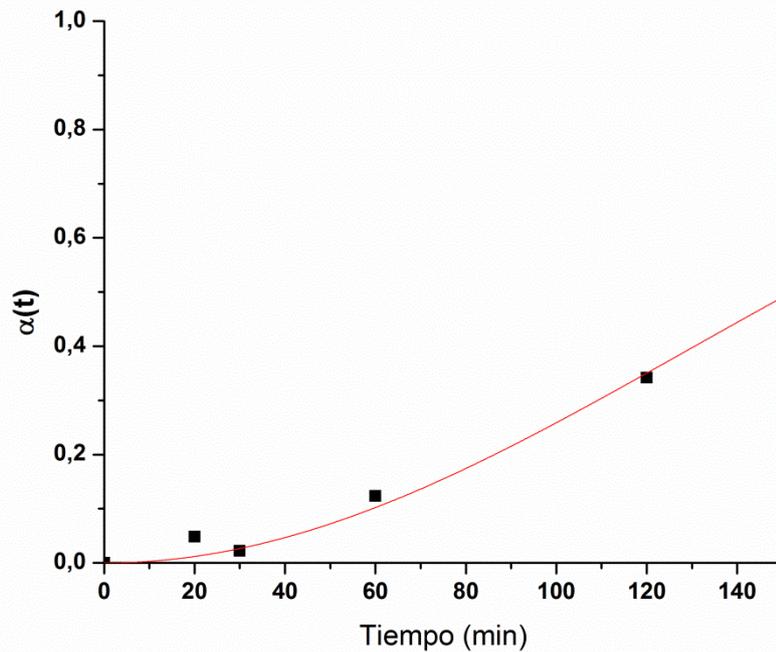


Figura 39 - Grafico de Avrami para el caso de muestras cristalizadas en bulk

La utilización de luz polarizada y luz reflejada permitió obtener una mejor interpretación de la forma de los cristales obtenidos. Como se observa en la Figura 40 la utilización de luz transmitida da una imagen de planos superpuestos (b), sin embargo al utilizar luz reflejada se puede observar claramente que el frente de cristalización avanza hacia el centro de la pieza de vidrio (a).

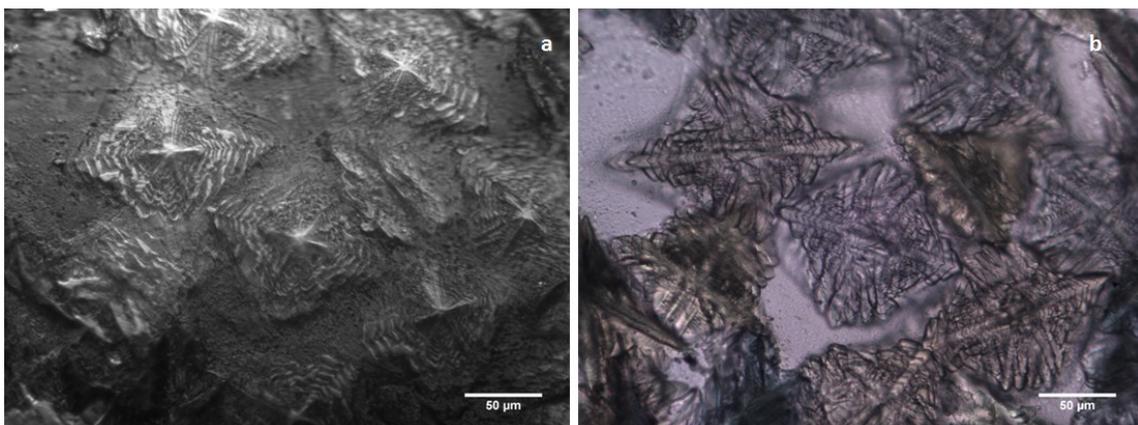


Figura 40 - Microscopía óptica de una muestra cristalizada por 120 minutos a) luz reflejada, b) luz transmitida

Como fuera mencionado en la sección 2.4.3 existen tres modelos aceptados para el crecimiento de cristales, en el caso del crecimiento por dislocación tipo tornillo y en el que ocurre a partir de un núcleo en dos dimensiones, ambos requieren que el crecimiento sucesivo de cada capa monoatómica paralela al plano de empaquetamiento del cristal deba ser iniciado a partir de una proyección formada por una dislocación o a partir de un núcleo en dos

dimensiones respectivamente. Esto trae aparejado que los cristales obtenidos por estos mecanismos tengan "facetas". Por otra parte, de acuerdo a lo publicado para el crecimiento de cristales a partir del fundido para el borato de plomo inducido por una semilla, los cristales crecen a lo largo de la superficie del fundido y sobre éste, observándose un patrón saliente ("hopper") causado por el retroceso del nivel del fundido. Sin embargo, cuando los cristales son "empujados" en el fundido, una capa del fundido se esparce sobre el extremo o la superficie del cristal que luego crece en esta capa revelando una forma de espiral característica de un mecanismo de crecimiento por dislocación. También fue reportado un cambio en la morfología de dichos cristales por la presencia de ciertas impurezas [106].

Teniendo en cuenta lo anterior, en nuestro caso, el patrón observado en estos cristales muestra un crecimiento a partir de núcleos en dos dimensiones que van creciendo a partir de sus alrededores hasta que la energía necesaria para incorporar nuevas capas es mayor y el crecimiento sólo avanza en un sentido favorable (Figura 38 y Figura 40).

Para una mejor interpretación de la cristalización se utilizó la técnica de AFM para ver la morfología de los cristales observados. De acuerdo a los resultados obtenidos (Figura 41 y Figura 42) se puede ver que la altura de la depresión está en el entorno de los 100 nm; dicha depresión se corresponde con la diferencia de volumen asociado durante la cristalización que se corresponde con la diferencia de densidad entre el cristal y el vidrio. De hecho esta diferencia ha servido de base para determinar el tipo de nucleación que se observa en algunos vidrios [107]. Para el caso de vidrios que nuclean homogéneamente la densidad de la fase cristalina y de la vítrea es similar, mientras que para el caso de vidrios que nuclean heterogéneamente las densidades difieren significativamente. Para el caso del borato de plomo la densidad de la fase vítrea es 4,54 (calculado a partir de [108]) y la de la fase cristalina es 5,25 g/cm<sup>3</sup>[45], por lo que se deduce que la nucleación en este caso es heterogénea.

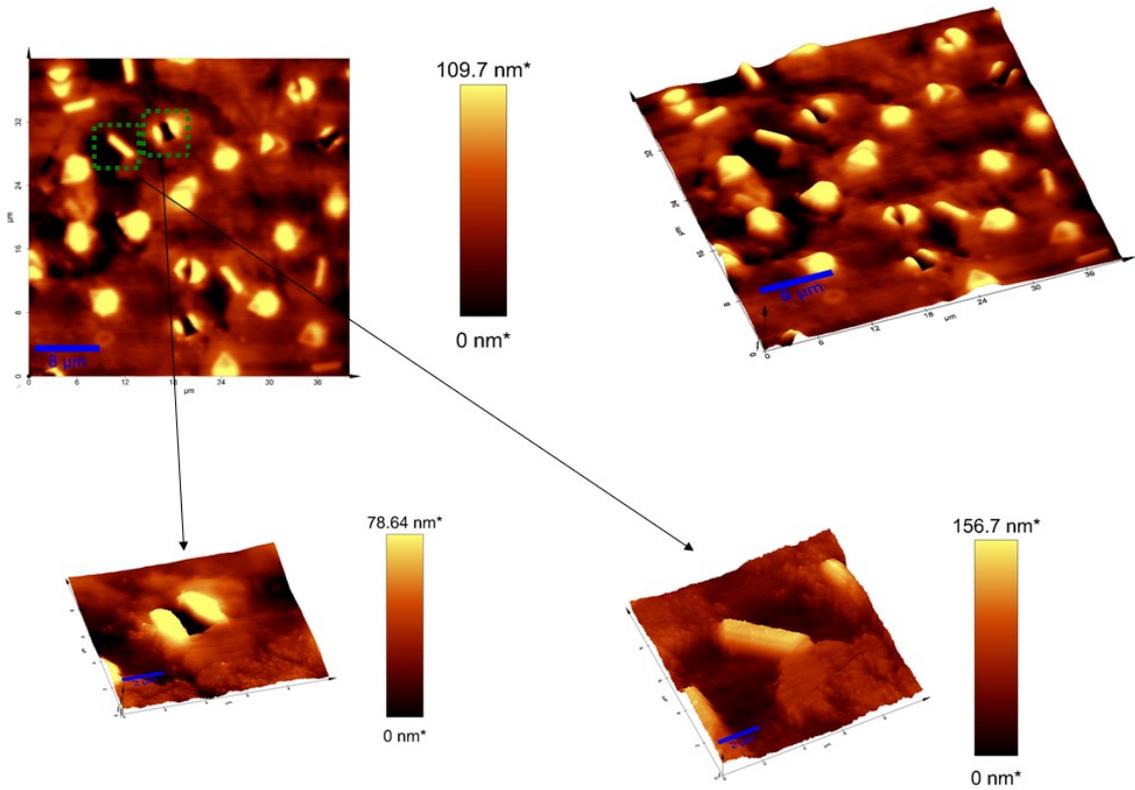


Figura 41 - AFM de muestra cristalizada por 30 min a 470 °C y crecido por 15 min a 590 °C

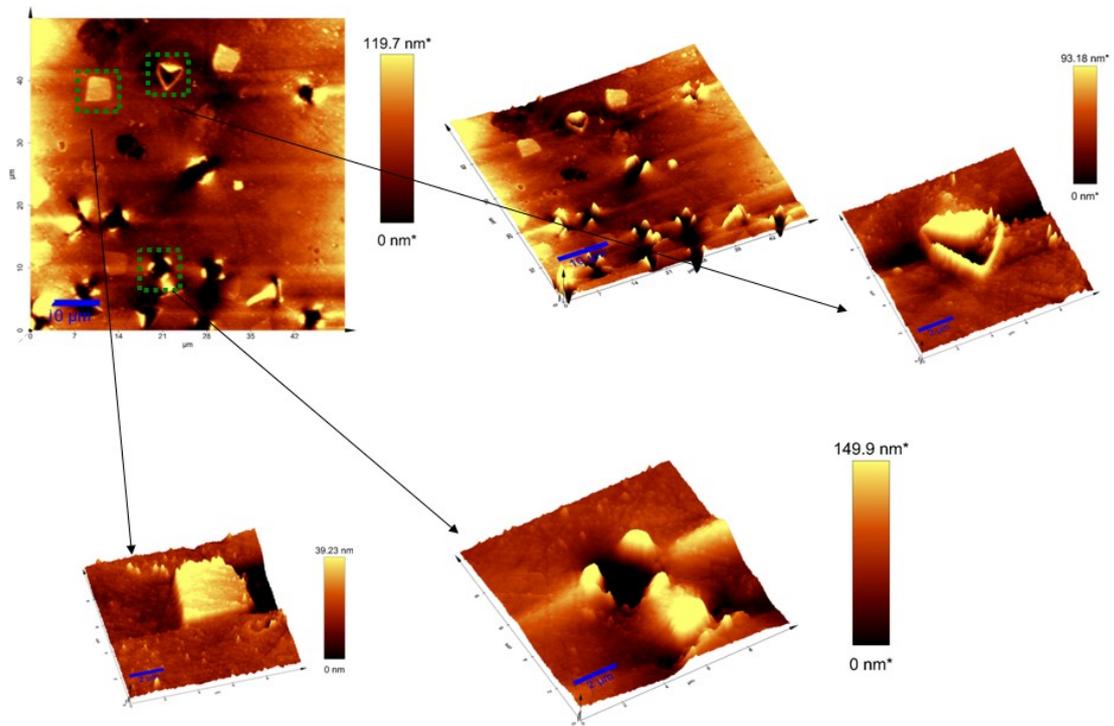


Figura 42 - AFM de muestra cristalizada por 180 min a 470 °C y crecido por 15 min a 590 °C

Como ya mencionamos en el caso de nucleación heterogénea es de esperar que la densidad de los cristales observados sea constante en función del tiempo de nucleación, ya que estas dependen de la rugosidad de la superficie y no del tiempo de nucleación como sí ocurre en el caso de la nucleación homogénea [105]. En la Figura 43 se muestra una microscopía electrónica de barrido para una muestra nucleada para el caso de vidrio de borato de plomo.

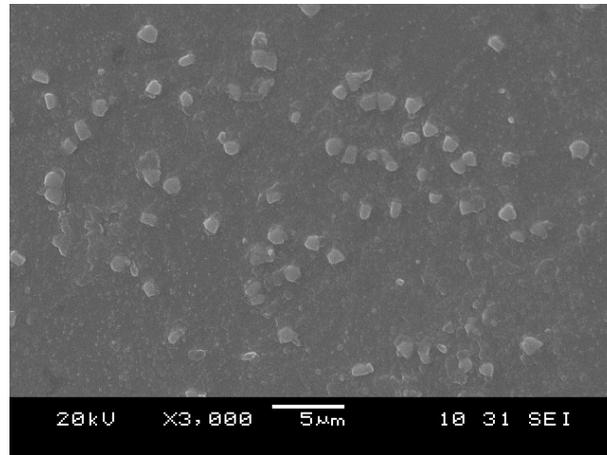


Figura 43 - Microscopía electrónica de barrido de una muestra nucleada a 470 °C por 60 minutos y luego crecida a 590 °C por 60 min

Por otra parte es bien conocida la utilización del análisis térmico para la determinación de la forma de la curva de nucleación en vidrios que nuclean homogéneamente y heterogéneamente [109-112]. Este tipo de estudios requiere realizar una correcta interpretación de los resultados en función del vidrio a estudiar [58]. Algunos reportes para varios vidrios que nuclean, en principio, heterogéneamente han sido reportado [96, 113].

Con la intención de verificar lo anterior, se utilizó el análisis térmico para la determinación de la curva de nucleación para dos tiempos de nucleaciones: 2 horas y 7 horas. Para ello, se graficó la señal  $1/T_p$ , que es proporcional a la densidad de núcleos presentes. Es decir, cuanto mayor sea el número de cristales más rápido será la cinética de cristalización general, y la liberación de calor de cristalización puede ser detectada a una menor temperatura [58]. Por otro lado, la altura del pico ( $\delta T_p$ ) de cristalización, considerando que el área del pico es constante, y que el ancho corresponde al tiempo de cristalización que depende del número de núcleos y de la velocidad de crecimiento, varía con el tiempo de nucleación [114]. Por lo anterior se puede esperar una disminución del ancho del pico y un incremento en la altura con el aumento en el número de núcleos [58]. Para el caso de 2 horas de nucleación no se observó variación alguna, mientras que para el caso de 7 horas de tratamiento se observó lo mostrado en la Figura 44. En función de lo anterior, este resultado no podría ser interpretado únicamente como una representación de la tendencia de la variación de la nucleación en función de la temperatura de nucleación.

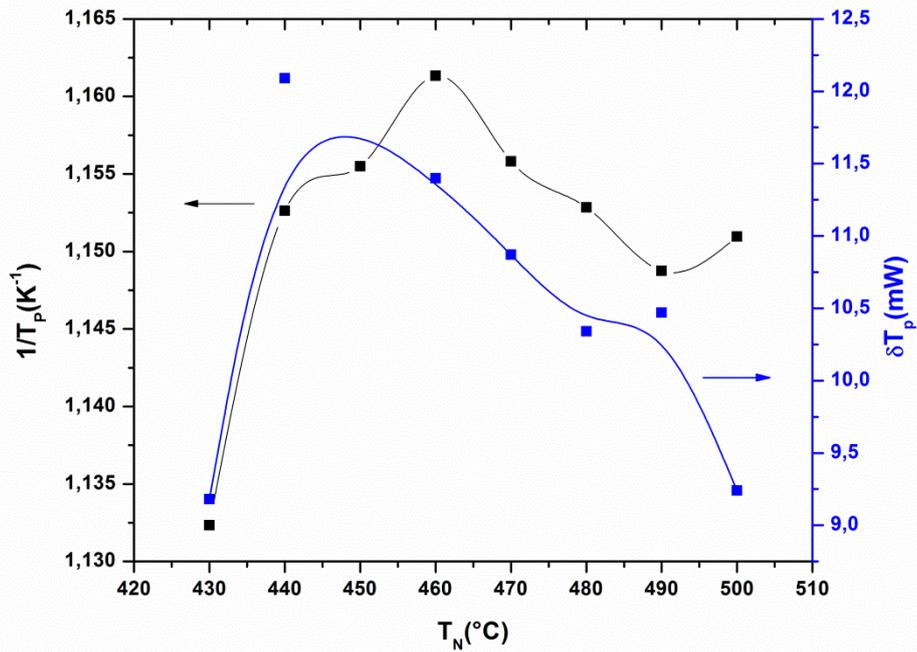


Figura 44 - Variación de la señal  $1/T_p$  y  $\Delta T_p$  en función de la temperatura de nucleación, partículas de vidrio en el rango 468-643  $\mu\text{m}$ .

Con el objetivo de verificar si el efecto anterior se debe a una nucleación heterogénea se procedió a cristalizar muestras en bulk y a cortarlas en forma transversal, observándose lo que se muestra en la Figura 45. En ésta se puede ver el frente de cristalización que avanza en una dimensión desde la superficie de la pieza hacia el interior de la misma. En la imagen de la derecha se observan algunos cristales crecidos lejos del frente, pero que crecieron a partir de algún defecto local. Por lo que la variación de la temperatura del pico en el análisis anterior no parecería, en principio, deberse a un efecto homogéneo, sino a un cierto número de sitios activos que están presentes que sólo cristalizan luego de un cierto tiempo de inducción.

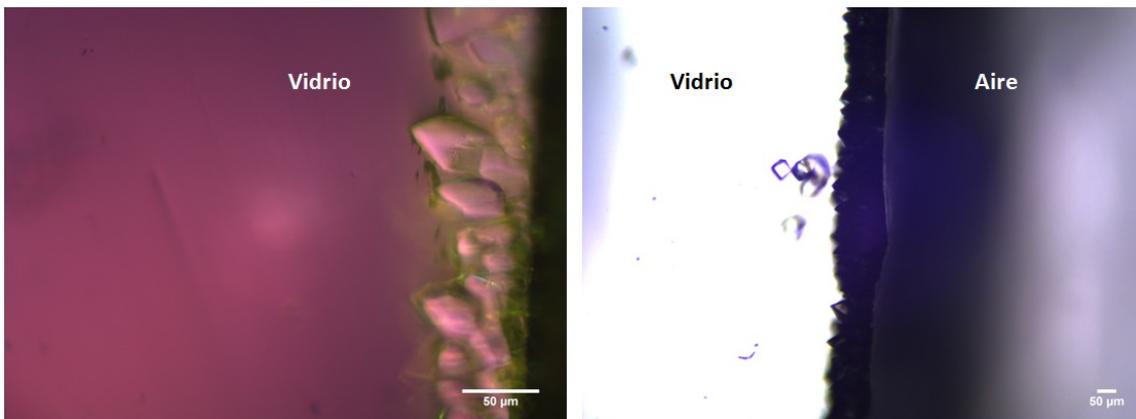


Figura 45 - Microscopía óptica de una muestra cristalizada superficialmente con luz polarizada y luz natural

## 4.2. Estudios de vidrios dopados

En la Figura 46 y en la Figura 47 se muestran los espectros de XRF para muestras dopadas con Cerio y con Europio respectivamente. Las muestras fueron analizadas en el rango de energías de 2 a 40 eV, con un paso de 0,02 eV. Los datos fueron procesados con el software EDX de Shimadzu y con el software Origin Pro.

Se identificaron las principales líneas de emisión para cada uno de los elementos dopantes, utilizando el X Ray Data Booklet del Lawrence Berkeley National Laboratory<sup>§§</sup>. En la Tabla 7 se muestran las principales líneas de emisión para los dopantes así como su intensidad relativa. Se observó una gran correspondencia entre las líneas esperadas con las experimentales, por otra parte las relaciones de intensidad se mantuvieron. De esta manera, junto a otras experiencias, podemos confirmar que los dopantes fueron incorporados en la matriz vítrea. Similares resultados se pueden encontrar para el caso de films de CdO [115]

La determinación cuantitativa de dichos elementos por esta técnica implica, entre otras cosas, realizar las correcciones por efecto matriz [116]. Por tal motivo, y dado que sólo se pretendía identificar la presencia de los dopantes se utilizó una comparación relativa de la intensidad de las líneas de emisión en función de la cantidad de dopante. Por ejemplo en el caso del Cerio se pueden observar claramente las señales correspondientes a las líneas de emisión  $K\alpha_1$  y  $K\alpha_2$ . De igual manera para el caso del Europio las líneas  $L\beta_1$  y  $L\beta_2$ .

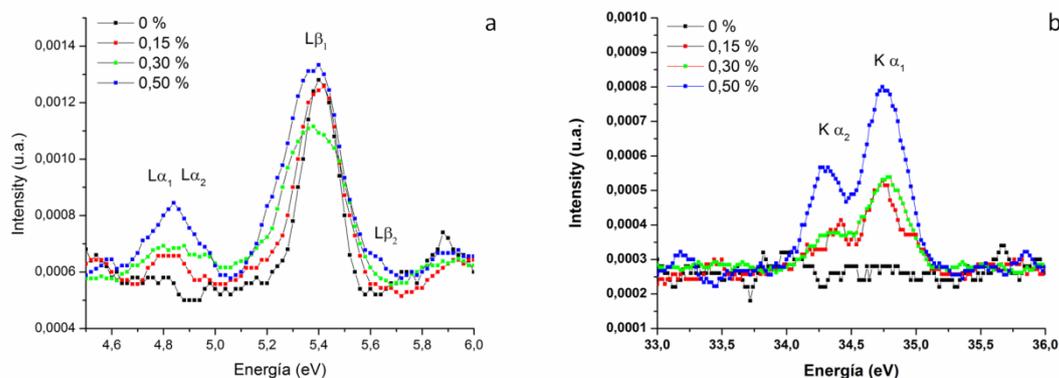


Figura 46 - Espectro de Fluorescencia de rayos X de muestras dopadas con Cerio. a) corresponde a las líneas  $L\alpha$  y  $L\beta$ , mientras que en b) se observan las líneas  $K\alpha$ .

<sup>§§</sup> Versión 2009

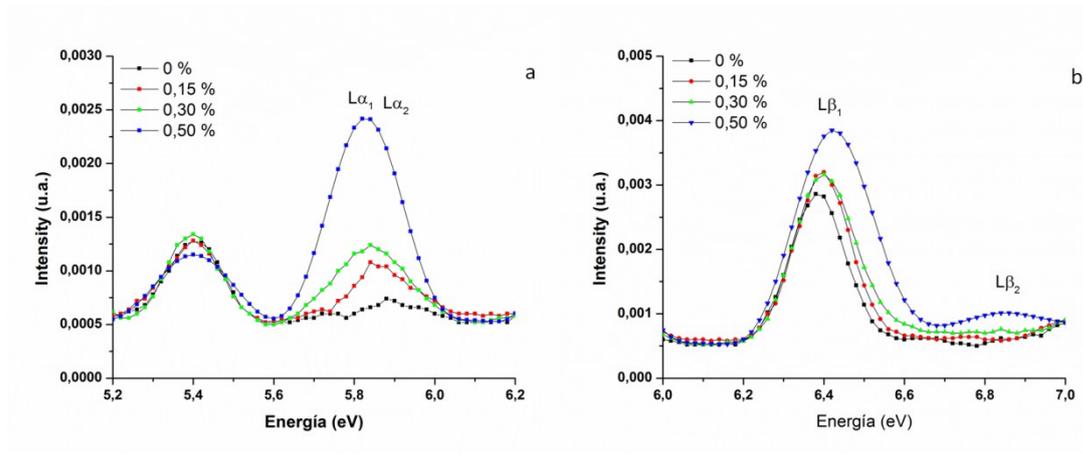


Figura 47- Espectro de Fluorescencia de rayos X de muestras dopadas con Cerio. a) corresponde a las líneas  $L\alpha$  mientras que en b) se observan las líneas  $K\beta$ .

Elemento	$K\alpha_1$ (eV)	$K\alpha_2$ (eV)	$K\beta_1$ (eV)	$L\alpha_1$ (eV)	$L\alpha_2$ (eV)	$L\beta_1$ (eV)	$L\beta_2$ (eV)	$L\gamma_1$ (eV)	$M\alpha_1$ (eV)
$^{58}\text{Ce}$	34,72 (100)	34,28 (55)	39,26 (19)	4,84 (100)	4,82 (11)	5,26 (61)	5,61 (21)	6,05 (4)	883 (9)
$^{63}\text{Eu}$	41,54 (100)	40,90 (56)	47,04 (19)	5,85 (100)	5,82 (11)	6,46 (61)	6,84 (21)	7,48 (10)	1,13 (100)

Tabla 7 - Líneas de emisión de rayos X, en paréntesis se incluye la intensidad relativa

En las figuras Figura 48 y Figura 49 se muestran los efectos producidos por los dopantes Cerio y Europio respectivamente sobre la estructura de los vidrios por medio de espectroscopia FTIR. Se procedió de igual manera que en el caso del análisis de FTIR de muestras sin dopar para el tratamiento de los datos experimentales.

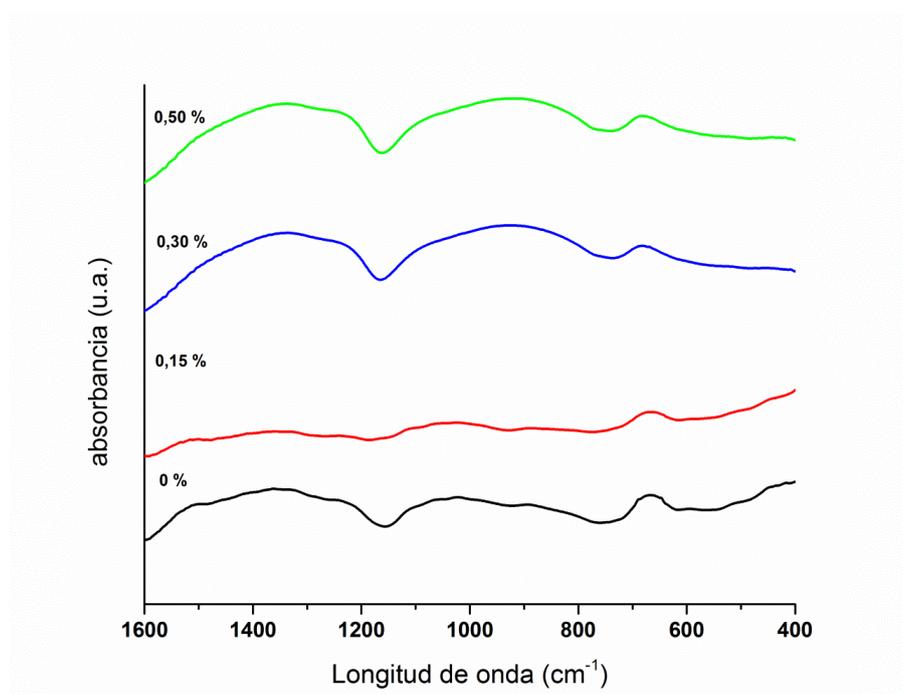


Figura 48 - FTIR efecto de la concentración de Cerio en la estructura del vidrio

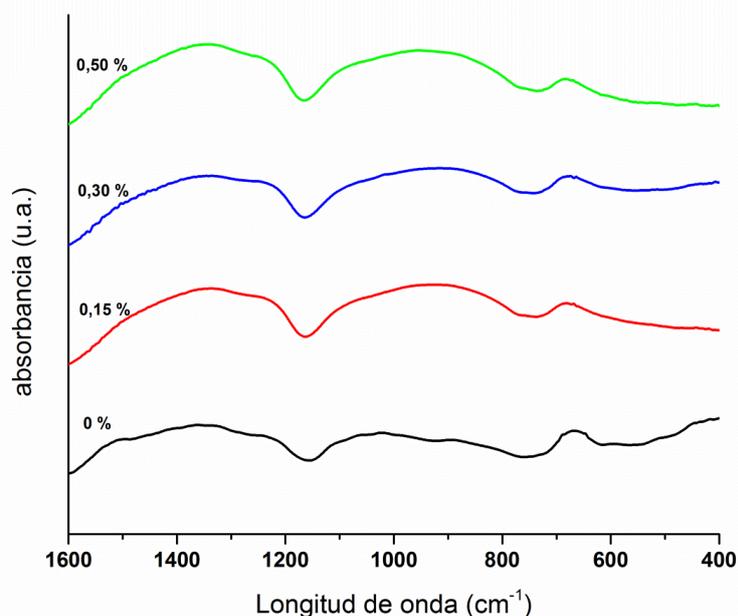


Figura 49 - FTIR Efecto de la concentración de Europio en la estructura del vidrio

En el caso de las muestras dopadas con Cerio y con Europio se observan los mismos tres grupos de bandas que en el caso del vidrio sin dopar: (I) en la región  $1200-1400\text{ cm}^{-1}$ ; (II) en la región  $900-1050\text{ cm}^{-1}$  y otra banda (III) en la región  $550-750\text{ cm}^{-1}$ . La asignación de las mismas se corresponde con las de la Tabla 3. A pesar de ello, si se compara el área bajo la curva correspondiente a cada banda, se observa un aumento en las bandas en la región  $850-900\text{ cm}^{-1}$  y en la región  $1350-1361\text{ cm}^{-1}$  (que se corresponden con un aumento en la cantidad de unidades tipo  $\text{BO}_4$  en grupos tri, tetra y pentaboratos y por ende es un aumento en la cantidad de enlaces correspondientes al enlace B-O en unidades  $\text{BO}_3$ ).

Según lo publicado, la incorporación de iones como el  $\text{Eu}^{3+}$  produce cambios en el campo local del ion  $\text{Pb}^{2+}$  [117]. En este caso, el  $\text{PbO}$  actúa como modificador a este nivel de concentración ( $x=0,33$ ), por lo que adopta una configuración  $\text{PbO}_4$ . La formación de este tipo de estructuras requiere de la adición de átomos de oxígeno que pueden provenir del  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  o del  $\text{CeO}_2$ .

En la Figura 50 y en la Figura 51 se muestran los gráficos del coeficiente de absorción en el rango visible en función de la longitud de onda para muestras dopadas con diferentes concentraciones de Europio y Cerio respectivamente. En ambos casos se compara con el coeficiente de absorción obtenido para la muestra sin dopar. Además de la fuerte banda de absorción debida al  $\text{Pb}^{2+}$  en la región de  $300-400\text{ nm}$ , se observan una serie de bandas en el caso del Europio. Estas bandas corresponden a transiciones interconfiguracionales  $4f^6-4f^6$  del  $\text{Eu}^{3+}$  [118-120]. Se observa, también, que estas bandas aumentan en intensidad a medida que aumenta la cantidad de dopante agregado. Generalmente cuando se incorporan iones de tierras raras en matrices vítreas, éstos se encuentran en un único estado de valencia. A pesar de ello, se ha reportado que el Europio puede presentarse bajo dos estados de valencia ( $\text{Eu}^{3+}$  y  $\text{Eu}^{2+}$ ) [121]. De acuerdo a las bandas encontradas se puede inferir que en este caso el Europio

se encuentra bajo la configuración  $\text{Eu}^{3+}$ . Recientemente se ha reportado el efecto de la relación  $\text{PbO}:\text{B}_2\text{O}_3$  sobre las propiedades ópticas de los vidrios dopados con  $\text{Eu}^{3+}$ . Para muestras con la relación 1:2, se observaron las mismas señales correspondientes a los distintos estados del  $\text{Eu}^{3+}$  [122].

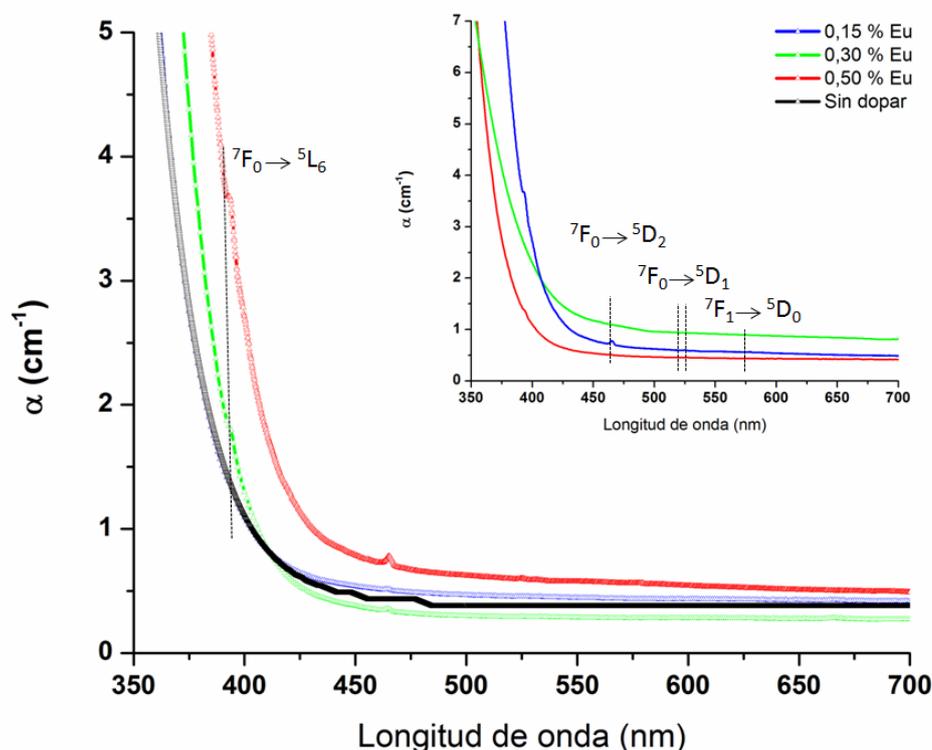


Figura 50 - Gráfico del coeficiente de absorción de muestras dopadas con Europio. En la imagen ampliada se indican las transiciones  ${}^7F_0 - {}^5D_j$  ( $J=2, 1, 0$ ) correspondientes a las bandas de  $\text{Eu}^{3+}$ .

En el caso del Cerio, también se lo puede encontrar bajo dos estados de valencia ( $\text{Ce}^{3+}$  y  $\text{Ce}^{4+}$ ). El  $\text{Ce}^{3+}$  es el responsable de la luminiscencia en los vidrios en el visible, mientras que el  $\text{Ce}^{4+}$  no presenta dicho efecto. Se ha reportado un corrimiento del borde de absorción hacia mayores longitudes de onda (350 a 450 nm aprox). Para el caso del sistema  $\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}-\text{B}_2\text{O}_3$  dopado con Cerio este tipo de corrimiento se debe a la formación de grupos  $\text{BO}_4$  en el vidrio [123] o a la presencia de  $\text{Ce}^{4+}$  producido por la reacción  $\text{Ce}^{3+} + \text{HC} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$  y  $\text{Ce}^{4+} + \text{EC} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$  donde HC y EC corresponden a centros de huecos capturados por cationes y centros de electrones capturados por aniones respectivamente. A medida que aumenta el contenido de  $\text{CeO}_2$ , se incrementa la cantidad de oxígenos disponibles en la red del vidrio que cambian de una configuración  $\text{BO}_3$  a  $\text{BO}_4$  [124]. Por tal motivo y teniendo en cuenta el resultado observado utilizando la técnica de FTIR, en donde se muestra un aumento de la cantidad de unidades  $\text{BO}_4$ , se podría concluir que el efecto en la matriz en estudio es similar a la comentada anteriormente.

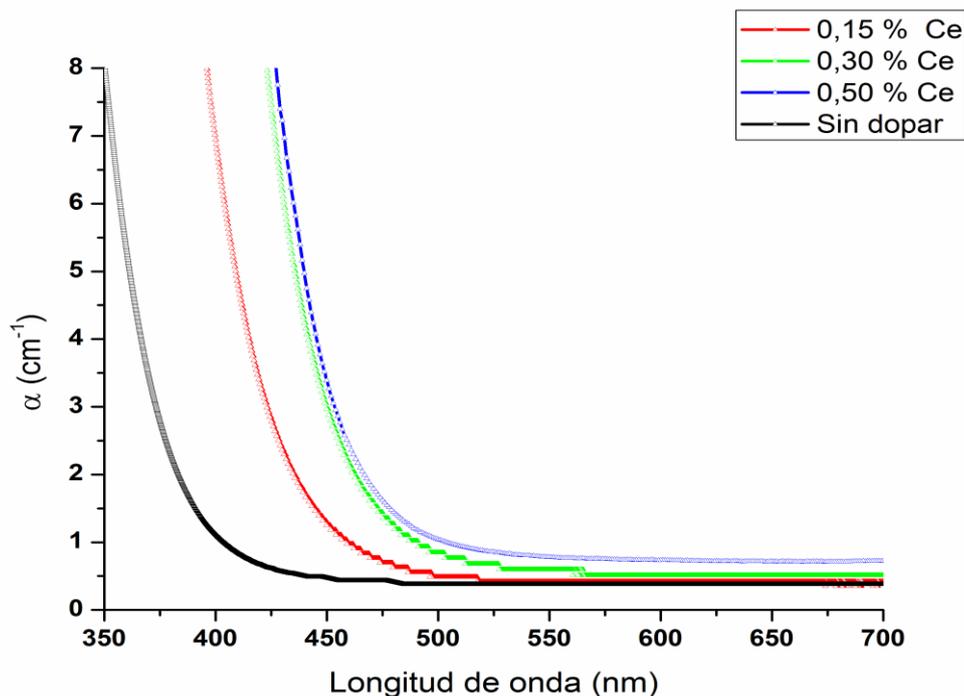


Figura 51 - Gráfico del coeficiente de absorción para muestras dopadas con Cerio.

En la Tabla 8 se muestran los resultados del  $E_{op}$  obtenidos a partir del gráfico  $(\alpha h\nu)^{1/2}$  versus  $(h\nu)$ . En ambos casos se observa una disminución del  $E_{op}$  a medida que aumenta la cantidad de ion dopante agregado. En el caso de muestras dopadas con Cerio, un similar efecto fue observado para el sistema ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y dicha variación fue atribuida a un compactamiento de la red producto de la transformación BO<sub>3</sub> a BO<sub>4</sub>. Por otro lado, para el caso de Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, el corrimiento de la banda de absorción fue atribuido a la transición de los orbitales 4f al nivel 5d en el Ce<sup>3+</sup> y además la absorción en la región ultravioleta fue atribuida a la transferencia de cargas entre el Ce<sup>4+</sup> y los oxígenos de su alrededor [125]. En el caso de SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CaF<sub>2</sub>–EuF<sub>2</sub>, el corrimiento del borde de absorción con el dopado fue atribuido a la absorción del Eu<sup>2+</sup> en la matriz vítrea [126].

En el caso de las muestras estudiadas y basados en los resultados de FTIR que muestran un aumento en la cantidad de unidades BO<sub>4</sub> dicha transformación produce un empaquetamiento de la red, debido a una modificación en el carácter iónico/ covalente de los enlaces que conforman la red.

	$E_{op}$ (eV)					
	Eu			Ce		
Sin dopar	0,15 %	0,30 %	0,50 %	0,15 %	0,30 %	0,50 %
3,08	3,05	3,02	2,96	2,77	2,63	2,51

Tabla 8 - Variación del  $E_{op}$  con la concentración de dopante

#### 4.2.1. Estudios de cristalización de vidrios dopados

Con la intención de determinar el efecto que presentan los dopantes sobre la cristalización del vidrio borato de plomo, se estudió por análisis térmico la cinética de la cristalización por el método de Kissinger y se determinaron los parámetros  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$ , que pueden ser utilizados para la determinación de parámetros utilizados para juzgar la estabilidad del vidrio [127] de los vidrios dopados. En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos. Como se observa existe una variación en los valores de  $T_g$ ,  $T_x$  y  $T_p$  con respecto a los obtenidos para el vidrio sin dopar. Con el agregado de Europio se produce un aumento de la estabilidad de vidrio, medida como  $T_x - T_g$ , a medida que la concentración de éste aumenta, sin embargo la energía de activación disminuye con el aumento en la concentración. Para el caso del Cerio, con el aumento de la concentración de éste, se observa un aumento y una disminución de la estabilidad del vidrio. La energía de activación si bien es mayor que para el vidrio sin dopar parece no variar con la concentración. La temperatura de transición vítrea aumenta con el aumento en el contenido de Ce; esto puede ser visto como un aumento en la interacción que tienen las unidades estructurales del vidrio y por ende un empaquetamiento mayor lo que es consistente con la información de FTIR. En el caso del Europio, si bien existe una gran dispersión no se observa la tendencia mencionada anteriormente.

Al aumentar la concentración de Europio, se observa una disminución de la energía de activación, por lo que habría que esperar ante un mismo tratamiento térmico una mayor facilidad para la cristalización. En el caso del Cerio, el efecto es el contrario: hay una tendencia al aumento y por ende sería de esperar una menor facilidad de cristalización, lo que es consistente con el aumento en la estabilidad de la fase vítrea. En la Figura 52 se muestra el efecto del Europio sobre la energía de activación y en la Figura 53 el efecto del Cerio.

Parámetros	Concentración del dopante (% mol)						
	0	Eu			Ce		
		0,15	0,30	0,50	0,15	0,30	0,50
$T_g$ (°C)	447,5	454,7	461,1	439,4	427,7	449,3	470,3
$T_x$ (°C)	562,2	603,3	624,4	616,2	615,9	614,7	639,5
$T_p$ (°C)	583,2	634,7	660,6	638,0	647,76	641,8	666,3
$T_x - T_g$ (°C)	114,7	148,6	163,3	176,8	188,2	165,4	169,2
Ea (kJ/mol)	296,0	280,7	-	268,6	344,6	-	342,1
sEa	17,5	17,4	-	18,2	13,0	-	24,9
$R^2$	-	0,99	-	0,99	0,99	-	0,99

Tabla 9 – Efecto del dopante sobre las propiedades del vidrio y sobre la cinética de la cristalización. Las muestras analizadas presentaban un tamaño de grano en el rango 23-65  $\mu\text{m}$ , tasa de calentamiento para la determinación de los parámetros  $T_x$ ,  $T_g$  y  $T_p$  de 10 °C/min.

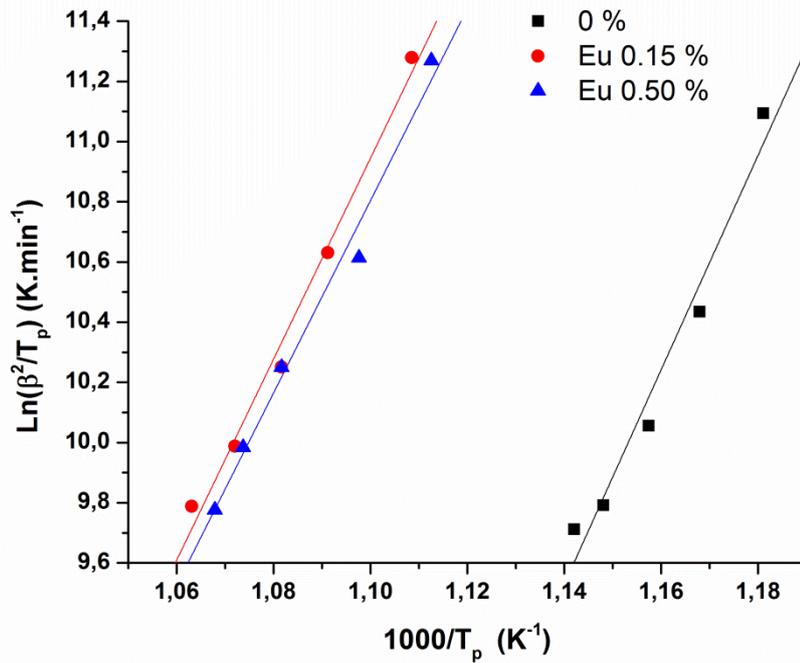


Figura 52 - Efecto del dopante Europio en la determinación de la energía de activación

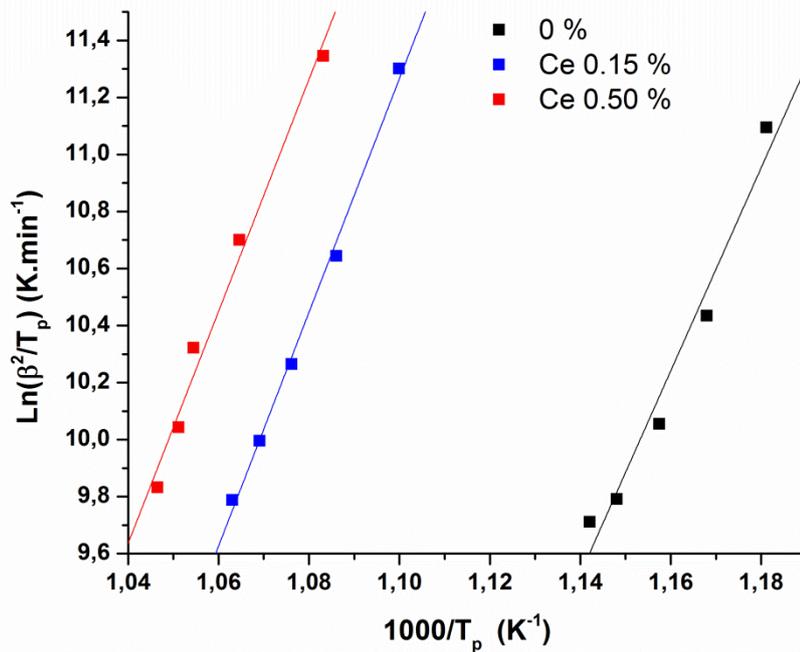


Figura 53 - Efecto del dopante Cerio en la determinación de la energía de activación

Con la intención de determinar la incidencia del efecto que produce el aumento de la concentración del dopante sobre el grado de avance de la transformación en un tratamiento isotérmico a 640 °C, se estudió la variación de la energía de activación obtenida por análisis térmico. En la Tabla 9 se observa una disminución en la energía de activación determinada por el método de Kissinger para el crecimiento de los cristales con el aumento en la concentración de Europio como dopante, mientras que se observa un aumento en el valor de la energía de activación para el caso del Cerio. Esto estaría indicando que el Europio actúa como catalizador de la cristalización, mientras que el Cerio actúa como inhibidor de la misma. En la Figura 54 se muestran imágenes de la microestructura lograda con los dopantes.

Por otra parte se determinó el grado de avance de la transformación por medio de microscopía óptica. En la Tabla 10 se presentan los resultados obtenidos

Tiempo de cristalización	Concentración del dopante (% mol)					
	Eu			Ce		
	0,15	0,30	0,50	0,15	0,30	0,50
<b>1 hs</b>	0.87 (0,06)	0.95 (0,02)	0.79 (0,10)	0.85 (0,04)	0.86 (0,05)	0.73 (0,08)
<b>3 hs</b>	0.95 (0,04)	0.79 (0,10)	0.85 (0,10)	0.85 (0,09)	0.84 (0,08)	0.92 (0,01)

Tabla 10 – Efecto del dopante sobre el grado de transformación, en paréntesis se muestra la incertidumbre asociada.

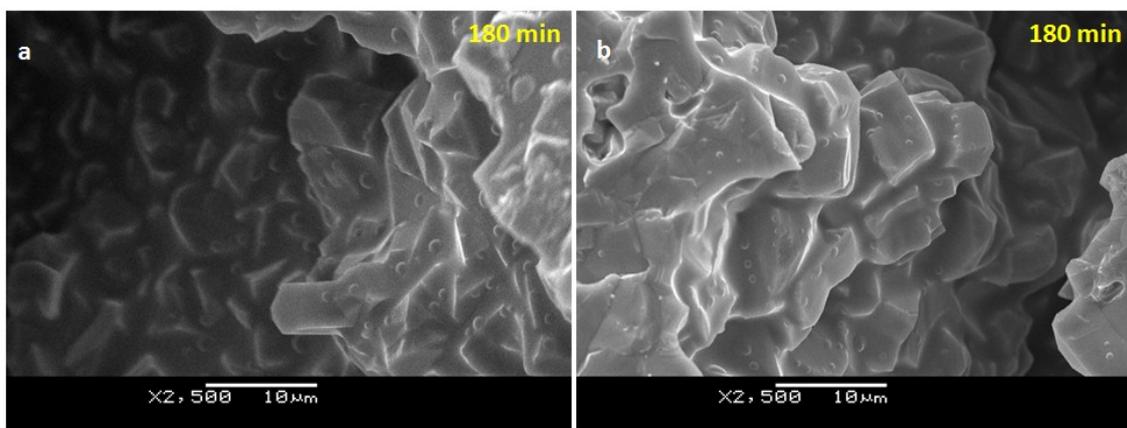


Figura 54 - Imágenes de SEM para partículas de vidrio dopadas con Europio (a) y con Cerio (b), en el rango 23-65 μm

### 4.3. Estudios de termoluminiscencia

#### 4.3.1. De muestras sin dopar cristalizadas a partir de partículas

Se estudió la termoluminiscencia en muestras de vidrio de borato de plomo y en vitrocerámicos. Para ello se tuvo en cuenta las consideraciones que plantea McKeever en [29] y en [28] que indicaron que el estudio de la termoluminiscencia de un material nuevo debe implicar el estudio de la variación de la dosis y de la tasa de calentamiento. Como se mencionó en 2.6.2 no se han encontrado publicaciones al respecto del borato de plomo como material termoluminiscente.

En una primera instancia se estudió la termoluminiscencia de vidrios de borato de plomo, a diferentes dosis de irradiación (4,7 Gy a 36,7 Gy). Como se observa en la Figura 55 las muestras sin dopar presentan señal TL. No se observa una variación de la temperatura a la que ocurre el máximo lo que indicaría que el proceso sigue una cinética de primer orden. El aumento en la altura del máximo de intensidad con el aumento en la dosis recibida es consistente con el modelo de cinética de primer orden, cuya variación de la intensidad del máximo ( $I_m$ ) incluye un factor multiplicativo ( $n_0$ ) que es proporcional a la dosis absorbida [28].

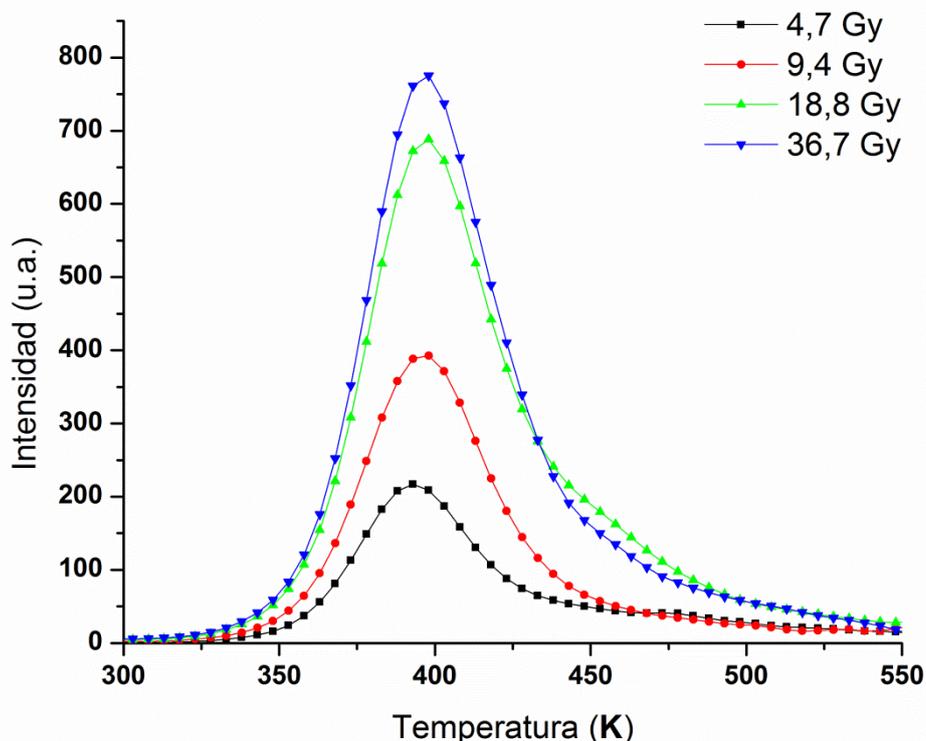


Figura 55 - Respuesta termoluminiscentes de una muestra de vidrio sin dopar medida a diferentes dosis y con una tasa de  $10^{\circ}\text{K/s}$ .

Cuando se estudian las muestras cristalizadas por diferente tiempo se observa un aumento en la respuesta de la señal termoluminiscente. En la Figura 56 se compara la respuesta (evaluada como el área bajo la curva de TL) a diferentes dosis (4, 9, 19, 39 Gy) de muestras vítreas (a) y de muestras parcialmente cristalizadas por diferentes tiempos 60, 180 y 1440 min (b). En el caso de muestras cristalizadas por 1440 minutos se observa una disminución del área a mayores dosis, dicho fenómeno podría asociarse a un fenómeno de saturación. Con el fin de verificar que existe dicho fenómeno se preparó una muestra cristalizada a 590 °C por 1440 minutos, a partir de vidrio molido pero sin realizar el procedimiento de pellets. Esta muestra es considerada como 100 % cristalina y presenta un comportamiento similar a la anterior en la primera región de estudio, pero a mayores dosis el comportamiento no presenta un efecto de saturación. Las variaciones observadas para el caso del vidrio cristalizado a 1440 min parecen deberse a un problema experimental de la medida de TL. La variación de la respuesta para el caso de muestras cristalizadas a 60 minutos y 180 presenta un comportamiento similar. Este resultado es consistente con lo observado para el estudio del grado de avance de la cristalización estimada por microscopía óptica (76% y 83% respectivamente). La diferencia en el grado de avance se da antes de los primeros 60 minutos, mientras que a partir de este tiempo la variación en el grado de avance es menor entre diferentes tiempos. En la Figura 57 se muestra el efecto de la cristalización sobre la señal termoluminiscente para muestras tratadas térmicamente por diferentes tiempos.

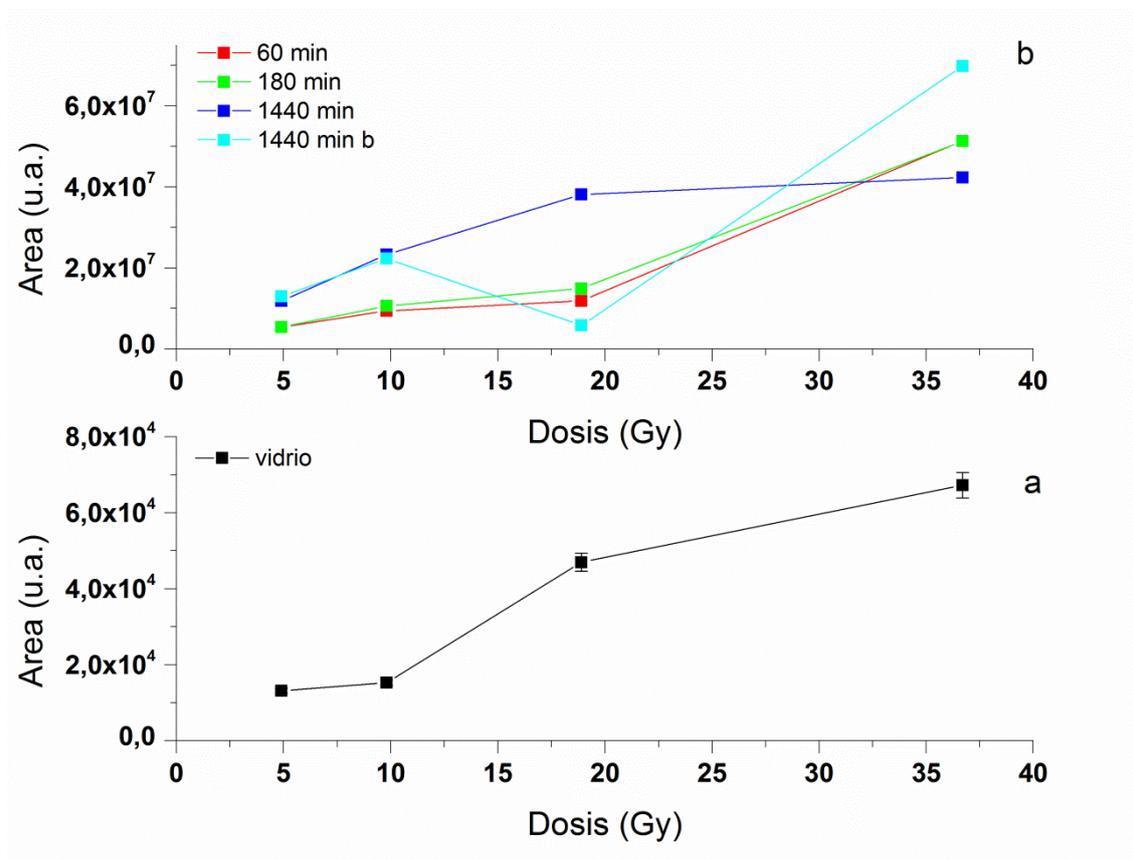


Figura 56 - Variación del área bajo la curva de respuesta termoluminiscente en función de la dosis absorbida para muestras de vidrio sin dopar cristalizadas por diferentes tiempos (60, 180, 1440 min). La muestra 1440 min b corresponde con una muestra cristalizada a partir de vidrio molido, mientras que las otras muestras fueron cristalizadas a partir de vidrio molido prensado.

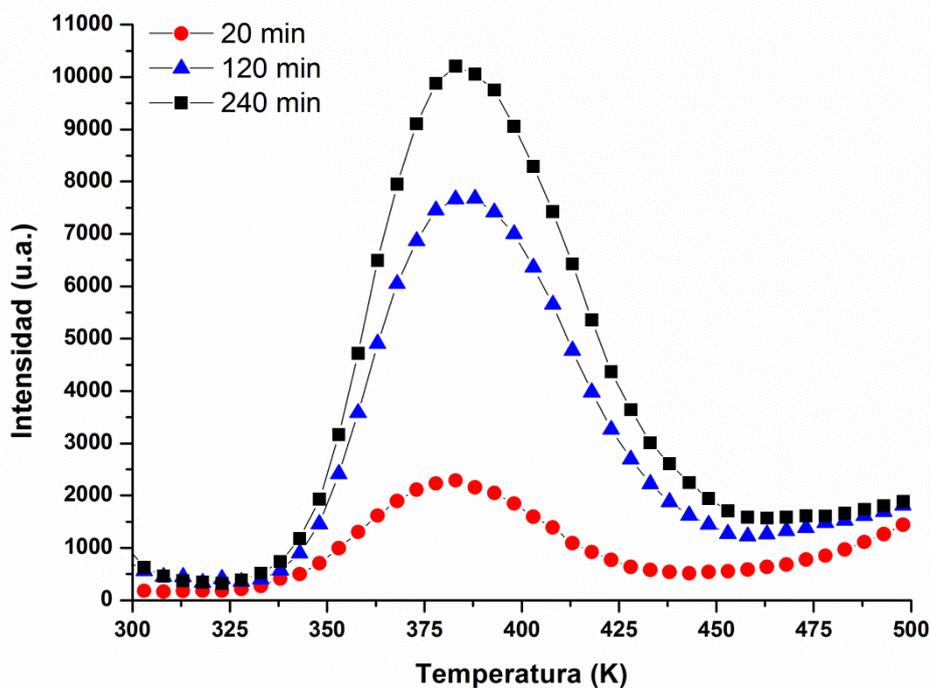


Figura 57 - Efecto de la cristalización sobre la señal termoluminiscente, muestras irradiadas con una dosis de 1 Gy y lectura realizada a 1K/s

En función de lo anterior se planteó realizar un análisis cinético del fenómeno termoluminiscente utilizando para ello el modelo de la Ecuación 42 (cinética de primer orden). Para ello se utilizaron dos tratamientos, el primero se basó en el ajuste de la ecuación a los resultados experimentales y la segunda alternativa fue la utilización del método de subida inicial siguiendo los procedimientos descritos en [31]. El resultado de dicho análisis se muestra en la Tabla 11.

Método de análisis	$E_{a_{TL}}$ (eV)	Factor de frecuencia, $s^{-1}$
Subida inicial	$0,54 \pm 0,12$	-
Ajuste de la ecuación	$0,50 \pm 0,04$	$(1,0 \pm 0,2) \times 10^5$

Tabla 11 – Resultado del análisis cinético de una muestra cristalizada por 60 min e irradiada a 10 Gy

Si bien estos resultados son consistentes entre sí, el valor del factor de frecuencia es un poco bajo para los valores habituales. Al considerar un modelo de único atrape y un único centro de recombinación, el factor de frecuencia (s) es un valor constante y en el orden de la vibración de la red ( $10^{12}$ - $10^{14} s^{-1}$ ). Por otro lado, está reportado que la existencia de estados localizados puede dar valores de factores de frecuencias relativamente bajos del orden de  $10^5 s^{-1}$ . Bajo estas condiciones, los electrones son estimulados térmicamente a un estado excitado a partir del cual la transición a un centro de recombinación es permitida. Además, ha sido reportado que las transiciones de estados localizadas son gobernadas por una cinética de primer orden y pueden ser descritas por una expresión similar a la de Randall-Wilkins (primer orden), utilizando  $\nu$  en lugar de  $s$  [128-129].

Sin embargo, utilizando un método distinto de evaluación, en particular el de la forma de pico, es decir comparar las diferencias de temperatura (evaluadas como el ancho a la mitad de la

altura del pico,  $\omega=T_2-T_1$ ) correspondientes a temperaturas menores ( $\tau=T_M-T_1$ ) y mayores de la temperatura máxima ( $\delta=T_2-T_1$ ), a través de la relación  $\mu_g = \delta/\omega$ , se pudo verificar que el modelo que ajusta corresponde a una cinética de segundo orden. El valor de  $\mu_g$  correspondió con 0,53, mientras que los valores teóricos son 0,42 y 0,52 para una cinética de primer y segundo orden respectivamente [128]. Esto sería un indicativo de que la cinética que sigue es de segundo orden. Por otro lado, se ha propuesto la utilización de varias tasas de calentamiento para la determinación de la  $E_{aTL}$  a partir de la pendiente obtenida a partir del gráfico de  $\ln(T_m^2/\beta)$  vs  $1/T_m$ . Este método puede ser utilizado para cinéticas de primer y de orden general [29]. Para una cinética de primer orden, se observa que la Intensidad del máximo ( $I_m$ ) es proporcional a la dosis recibida ( $n_o$ ), así como también a la variación de la tasa de calentamiento ( $\beta$ ).

$$I_m = n_o \frac{\beta E_{aTL}}{KT_m^2} e^{-g_m}$$

Ecuación 54

Este efecto se muestra en la Figura 58, en donde se observa que a medida que aumenta la tasa de calentamiento el pico de intensidad se mueve hacia temperaturas mayores. A pesar de ello, no podríamos confirmar que estamos bajo la presencia de una cinética de primer orden, ya que este comportamiento también es válido para una cinética de orden general.

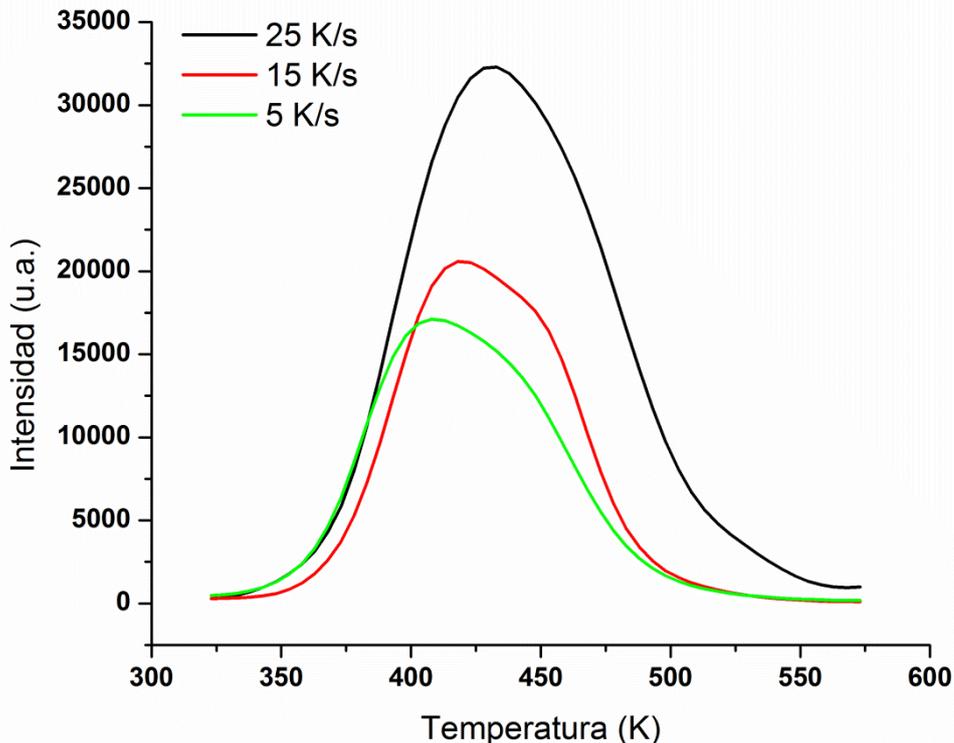


Figura 58 - Efecto de la variación de la tasa de calentamiento sobre la intensidad de la señal termoluminiscente para una muestra cristalizada por 60 min y con una irradiación de 10 Gy.

Cuando se analizan las muestras de vitrocéramicos por una cinética de orden general se obtienen los resultados de la Tabla 12. En esta se puede observar que la variación de la

temperatura a la que ocurre el máximo de intensidad varía unos grados (1 al 4%), por lo que ésta puede ser atribuida a errores de tipo experimental y por lo tanto la temperatura no varía con el tiempo de cristalización. Por otro lado, queda demostrada la variación de la intensidad con el tiempo de cristalización, cuanto mayor sea éste último mayor es la intensidad. Cuando se analizan los parámetros de mayor interés, es decir la  $E_{a_{TL}}$  y el coeficiente  $b$ . Se obtuvieron valores promedio de 0,70 eV y 2 respectivamente. Esto implica que la termoluminiscencia podría seguir una cinética de segundo orden y que la energía de activación promedio es del orden de la obtenida para las muestras irradiadas a 10 Gy. Por lo tanto, las transiciones de que estamos hablando corresponden a las mismas que se determinaron anteriormente.

Tiempo de cristalización (min)	$I_m$ (u.a.)	$T_m$ (K)	$E_{a_{TL}}$ (eV)	$b$	$R^2$
30	514	398	0,45	2	0,9845
60	4498	383	0,70	2	0,9454
120	7677	388	0,71	2	0,9785
240	10350	383	0,96	2	0,7631

Tabla 12 – Análisis cinético de muestras cristalizadas por diferentes tiempos de manera isotérmica a 590°C, condiciones de medida a 1K/s e irradiadas a 1 Gy.

Cuando se comparan los valores de  $E_{a_{TL}}$  con los valores de los materiales de algunos dosímetros comerciales se observa que estos son relativamente bajos. A modo de ejemplo se presentan algunos; LiF:Mg,Ti (TLD-100): 13,6 eV CaF<sub>2</sub>:Dy(TLD-200): 12,6 eV y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:C:8,7eV y Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:Mn: 8,5 eV [28].

Las planillas de cálculo utilizadas en el análisis cinético de orden general fueron validadas utilizando los datos de referencia de REFGLOW.002 [79]. Por otra parte, se midió una muestra comercial de un dosímetro TLD-100 (Harsaw) en las condiciones de medida de este trabajo. En la Figura 59 se muestra el resultado obtenido, y se puede ver la deconvolución de la señal en 5 picos (4 principales). Los resultados del ajuste muestran; E1: 1,5 (1,3), E2: 1,45 (1,4), E3: 1,5 (1,5) y E4: 2 (2,0) donde se indican los valores de referencia en paréntesis, mostrando una gran confiabilidad de los resultados

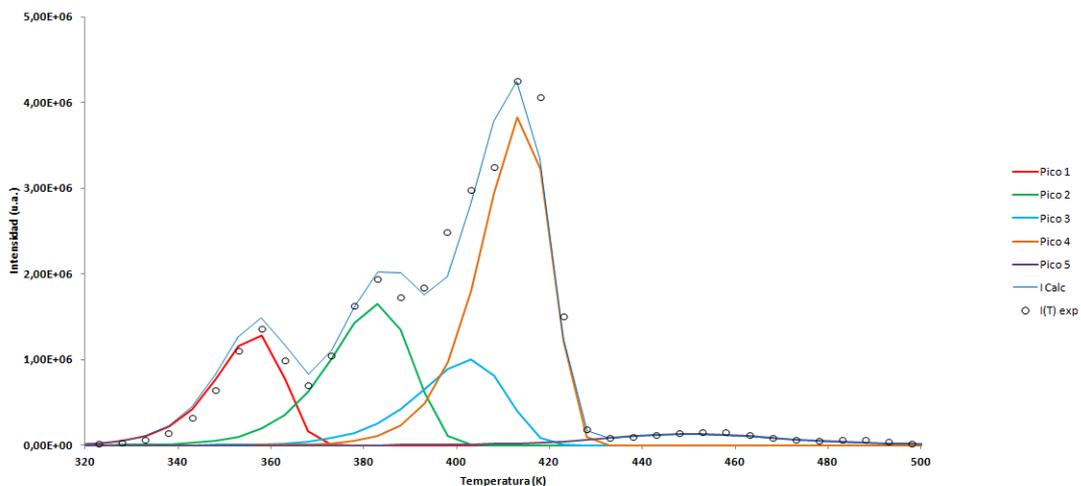


Figura 59 - Validación de la planilla de cálculo utilizada en este trabajo, utilizando un dosímetros TLD-100 (LiF). Corrida utilizando 1k/s y una muestra sólida.

### 4.3.2. De muestras dopadas cristalizadas a partir de partículas

El Cerio (Ce) y el Europio (Eu) han sido utilizados como dopantes en materiales termoluminiscentes [130-131] así como también para el estudio de propiedades ópticas [132]. Por tal motivo fueron utilizados para el estudio de la termoluminiscencia de muestras parcialmente cristalizadas.

En una primera instancia se estudió la termoluminiscencia de muestras de vidrio en polvo dopadas. Estas muestras fueron tratadas como se menciona en 3.3.9. El resultado de dicho estudio muestra que el efecto del agregado de dopantes a la matriz vítrea arrojó que no existe una mejora considerable de la señal TL con respecto a las del vidrio cristalizado. Por tanto, se planteó el estudio del efecto del agregado de dopante y la cristalización de manera conjunta.

Se utilizaron los datos de la Tabla 9 para la definición de la temperatura de cristalización de las muestras dopadas.

Las muestras fueron cristalizadas isotérmicamente a 640 °C por diferentes tiempos (60 y 180 min), lo que en el caso de muestras sin dopar sería una muestra con más del 50 % de transformación.. En la Figura 60 - Señal TL para una muestra dopada con Cerio (0,15%) cristalizada por 180 min. Figura 60 se muestra, a modo de ejemplo, la deconvolución de la señal obtenida y el ajuste realizado. Se utilizó el parámetro figura de mérito  $FOM = \frac{\sum(I_{exp} - I_{calc})}{\sum I_{calc}}$  (~ 10 %) a fin de tomar un criterio de calidad del ajuste.

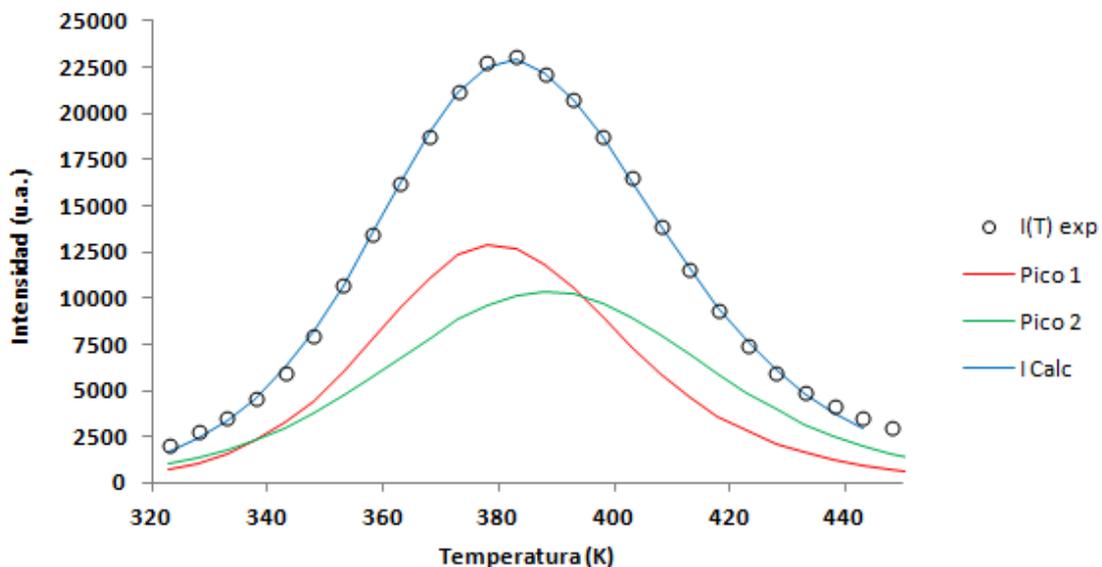


Figura 60 - Señal TL para una muestra dopada con Cerio (0,15%) cristalizada por 180 min. dese observa el patrón de la curva y el ajuste correspondiente según un modelo de orden general.

Con la intención de evaluar el efecto de cada uno de estos agentes, se procedió al análisis de cada una de las curvas y se ajustó a una ecuación de orden general según los procedimientos descritos anteriormente [79]. En la Tabla 13, Tabla 14, Tabla 15 y Tabla 16 se muestran los

resultados obtenidos para muestras cristalizadas por 60 y 180 minutos y a dos niveles de irradiación (1 y 10 Gy).

Concentración (% mol)	Dopante																	
	Cerio									Europio								
	0,15			0,30			0,50			0,15			0,30			0,50		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>Pico</b>	1	2	3	1	2	3	1	2	-	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>T<sub>m</sub> (K)</b>	368	385	410	364	385	409	369	410	-	371	421	-	390	-	-	358	401	-
<b>I<sub>m</sub> (u.a.)</b>	6250	6531	3748	3500	5100	4500	219	420	-	349	340	-	350	-	-	202	229	-
<b>b</b>	2,0	2,0	2,0	2,0	1,3	2,0	1,9	1,8	-	2,0	2,0	-	2,0	-	-	2,0	2,0	-
<b>E<sub>TL</sub> (eV)</b>	1,0	0,8	0,8	1,3	0,6	0,7	0,6	0,4	-	0,5	0,5	-	0,3	-	-	0,6	0,3	-
<b>Área (u.a.)</b>	56487	80506	50798	22704	58541	60078	2241	7637	-	5475	5728	-	7552	-	-	2503	4387	-
<b>FOM (%)</b>	4,6			3,2			2,8			2,3			5,8			4,8		

Tabla 13 – Análisis cinético de muestras cristalizadas por 60 min e irradiadas con 1 Gy

Concentración (% mol)	Dopante																	
	Cerio									Europio								
	0,15			0,30			0,50			0,15			0,30			0,50		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>Pico</b>	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
<b>T<sub>m</sub> (K)</b>	381	384	-	363	388	405	370	410	-	369	381	423	380	-	-	368	405	-
<b>I<sub>m</sub> (u.a.)</b>	12726	10076	-	5000	7049	6562	310	260	-	259	114	299	230	-	-	580	470	-
<b>b</b>	1,8	2,0	-	2,0	1,4	1,8	2,0	2,0	-	1,7	2,0	2,0	1,4	-	-	2,0	2,0	-
<b>E<sub>TL</sub> (eV)</b>	0,7	0,6	-	1,3	0,6	0,7	0,3	0,5	-	0,4	0,8	0,4	0,2	-	-	0,8	0,6	-
<b>Área (u.a.)</b>	149028	153463	-	32599	83349	88708	6547	4756	-	4695	1318	5266	5891	-	-	6017	7455	-
<b>FOM (%)</b>	3,0			4,0			4,3			2,7			5,6			7,0		

Tabla 14 - Análisis cinético de muestras cristalizadas por 180 min e irradiadas con 1 Gy

		<b>Dopante</b>																	
		<b>Cerio</b>									<b>Europio</b>								
<b>Concentración (% mol)</b>	<b>0,15</b>			<b>0,30</b>			<b>0,50</b>			<b>0,15</b>			<b>0,30</b>			<b>0,50</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	
<b>Pico</b>	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
<b>T<sub>m</sub> (K)</b>	378	390	403	363	391	406	380	417	-	359	386	-	371	400	-	363	390	-	
<b>I<sub>m</sub> (u.a.)</b>	45000	36000	32000	25000	26000	30000	1200	2000	-	2300	1500	-	1700	1500	-	1200	1600	-	
<b>b</b>	2,0	1,8	1,7	2,0	2,0	2,0	1,8	2,0	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0	-	
<b>E<sub>TL</sub> (eV)</b>	0,8	0,6	0,5	1,3	0,8	0,7	0,7	0,5	-	1,7	0,4	-	1,2	0,5	-	0,9	0,6	-	
<b>Área (u.a.)</b>	535973	516179	524857	163783	296769	401601	14059	37346	-	11954	27439	-	13132	28376	-	11079	23642	-	
<b>FOM (%)</b>	6,5			1,4			3,7			7,9			7,1			5,1			

Tabla 15 - Análisis cinético de muestras cristalizadas por 60 min e irradiadas con 10 Gy

		<b>Dopante</b>																	
		<b>Cerio</b>									<b>Europio</b>								
<b>Concentración (% mol)</b>	<b>0,15</b>			<b>0,30</b>			<b>0,50</b>			<b>0,15</b>			<b>0,30</b>			<b>0,50</b>			
	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	
<b>Pico</b>	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	
<b>T<sub>m</sub> (K)</b>	368	388	405	364	388	407	380	407	-	355	380	-	381	421	-	363	386	398	
<b>I<sub>m</sub> (u.a.)</b>	36500	40000	30000	37000	40000	50000	1200	2000	-	7600	3500	-	795	684	-	10500	8400	4500	
<b>b</b>	2,0	0,8	1,3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	-	1,6	2,0	-	2,0	2,0	-	2,0	2,0	1,0	
<b>E<sub>TL</sub> (eV)</b>	0,66	0,46	0,51	1,1	0,7	0,9	0,6	0,5	-	1,4	0,6	-	0,7	0,4	-	1,2	0,7	0,6	
<b>Área (u.a.)</b>	421908	581624	413130	290551	531400	562740	16917	39403	-	38793	53973	-	9838	13427	-	76026	108841	51429	
<b>FOM (%)</b>	3,6			3,4			3,2			5,8			5,0			3,5			

Tabla 16 - Análisis cinético de muestras cristalizadas por 180 min e irradiadas con 10 Gy

Para el estudio del efecto del dopante y de la cristalización sobre la señal termoluminiscente, nuevamente, se utilizó el área total (considerada como la suma de los picos individuales) como parámetro de control considerando que el área es proporcional a la dosis recibida como hemos mencionado. Se presenta un resumen de los resultados en la Tabla 17 y en la Tabla 18 para las muestras dopadas con Europio y con Cerio respectivamente. Existe para los valores de concentración de dopante 0,30 una gran discrepancia con la tendencia de los otros valores; dichas diferencias son atribuidas a errores experimentales en la medida de la respuesta termoluminiscente y no a un efecto del dopante. A pesar de ello, se puede ver que en el caso del Europio con una dosis de 1 Gy la relación Área Total 180 min / Área Total 60 min (A180/A60) aumenta con la concentración del dopante y dicha relación se mantiene en aumento para el caso de una dosis de 10 Gy.

Dosis	1 Gy			10 Gy		
	60 min	180 min		60 min	180 min	
Tiempo de cristalización						
Concentración dopante (%)	Área total (u.a.)	Área total (u.a.)	A 180 /A 60	Área total (u.a.)	Área total (u.a.)	A 180 /A 60
0,15	11204	11279	1,01	39393	92766	2,35
0,30	7552	5891	0,78	41509	23265	0,56
0,50	6890	13472	1,96	34721	184867	5,32

Tabla 17 – Efecto del dopante y la concentración sobre la respuesta termoluminiscente para el Europio

Dosis	1 Gy			10 Gy		
	60 min	180 min		60 min	180 min	
Tiempo de cristalización						
Concentración dopante (%)	Área total (u.a.)	Área total (u.a.)	A 180 /A 60	Área total (u.a.)	Área total (u.a.)	A 180 /A 60
0,15	187791	302491	1,61	1577009	1416663	0,90
0,30	141323	204657	1,45	862153	1384691	1,61
0,50	9878	11302	1,14	51405	56320	1,10

Tabla 18 – Efecto del dopante y la concentración sobre la respuesta termoluminiscente para el Cerio

En el caso del Cerio, se puede observar que la relación A180/A60 disminuye a medida que aumenta la concentración de dopante para el caso de muestras irradiadas con 1 Gy, mientras que para muestras irradiadas con 10 Gy dicha relación parece mantenerse de manera constante, si se descarta el valor correspondiente a una concentración de 0,30 %.

Por otra parte, es bien conocido que el Cerio puede actuar como donador o como aceptor de electrones. La oxidación del Cerio produce una disminución de iones  $Ce^{3+}$  disponibles para la captura de huecos, y por otro lado se incrementa la cantidad de iones  $Ce^{4+}$  disponible para la captura de electrones. El resultado neto, es un incremento en la absorción de huecos atrapados y una disminución en la absorción de electrones atrapados. En el caso del  $NaB_4O_7$  dopado con Cerio, se observó una disminución de la banda a 550 nm a medida que aumenta la concentración de Cerio y fue atribuido al incremento de iones  $Ce^{3+}$  [131]. Es decir, los iones

$Ce^{3+}$  pueden capturar huecos debido a su fuerte tendencia para pasar al estado estable tetravalente, como  $RE^{4+}$ , correspondiente con niveles vacíos o por la mitad de la capa 4f. Por lo tanto, bajo la presencia de radiación ionizante la captura de huecos por los niveles de la capa 4f del  $Ce^{3+}$  da origen a los iones  $Ce^{4+}$ . Los iones  $Ce^{4+}$  pueden capturar electrones activados térmicamente en sus propias capas 5d para formar un estado excitado. La recombinación radiativa del electrón-hueco da origen a la emisión de bandas a 360 nm y 425 nm debido a las transiciones a partir del estado excitado 5d al nivel  $^2F_{7/2}$  y  $^2F_{5/2}$ . Para el caso del  $BaB_4O_7$  dopado con Ce [133] y para el caso de sistema  $xCeO_2-(10-x)Al_2O_3-10Li_2CO_3-80B_2O_3$  [124] se observa un caso similar.

Como ya mencionamos, la incorporación de Europio en los vidrio de borato de plomo produce una modificación en la red de boratos [117, 120].

Para profundizar el fenómeno observado en la TL de muestras cristalizadas se procedió a estudiar la fotoluminiscencia a temperatura ambiente de muestras dopadas y cristalizadas. Para ello se determinaron los espectros de excitación de muestras dopadas a diferentes longitudes de ondas de excitación. En la Figura 61 se muestra el espectro de excitación para muestras dopadas con Europio. El Europio pertenece al grupo de los lantánidos o tierras raras, como ya mencionamos el ion de éste se puede encontrar bajo su forma  $Eu^{2+}$  y  $Eu^{3+}$ . En la generación de estos iones, se remueven electrones de los orbitales 5d y 6s, dejando el orbital 4f parcialmente ocupado (por ejemplo, para el caso del  $Eu^{3+}$ :  $4f^6$  y en el caso del  $Eu^{2+}$ :  $4f^7$ ). En el estado sólido, la existencia de ligando produce un desdoblamiento de los niveles [80]. Como resultado de la excitación de las muestras dopadas se observan las siguientes bandas: 580, 589, 612, 650 y 700 nm. Estas bandas de emisión se corresponden con las transiciones a partir del estado metaestable  $^5D_2$  a estados de menor energía;  $^7F_0$ ,  $^7F_1$ ,  $^7F_2$ ,  $^7F_3$ , and  $^7F_4$  respectivamente [118, 134]. Como se observa la emisión correspondiente a la transición  $^5D_2$  a  $^7F_2$  es predominante con respecto al resto.

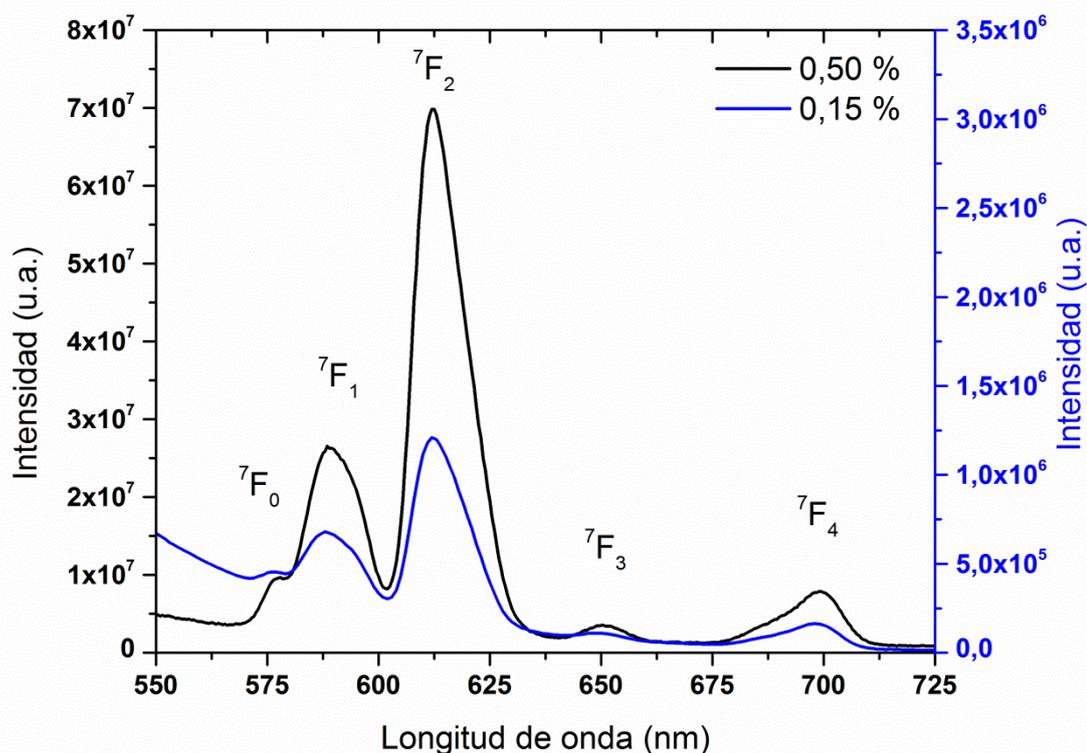


Figura 61 - Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente,  $\lambda_{ex}= 250, 392 \text{ nm}$ , para muestras cristalizadas por 60 min. Se observan bandas de emisión del nivel  $^5D_2$  a los correspondientes multipletes  $^7F_j$  con  $J=0-4$ .

El Cerio, como ya hemos mencionado, se puede encontrar bajo un estado trivalente como tetravalente. El estado trivalente con una configuración  $4f^1$  es ópticamente activo. En estado sólido, se produce una disminución de los estados excitados observados para el ion, y dado que los electrones de la capa  $f$  están blindados por las capas  $5s$  y  $5p$ , el desdoblamiento de los  $^2F_j$  es muy poco. La transición que ocurre en el caso del  $Ce^{3+}$  se da entre el estado basal  $4f$  (con sus desdoblamientos  $^2F_{5/2}$  y  $^2F_{7/2}$ ) y el nivel  $5d$ .

En nuestro caso, como se observa en la Figura 62 en el caso de muestras dopadas con Cerio se observa una señal prominente a  $483 \text{ nm}$  y un hombro a  $408 \text{ nm}$ . Esta observación puede corresponder a la existencia de dos picos de emisión. Este tipo de transiciones también han sido observados en sistemas de itrio-aluminato [135] y para el caso oxonitridosilicato [136].

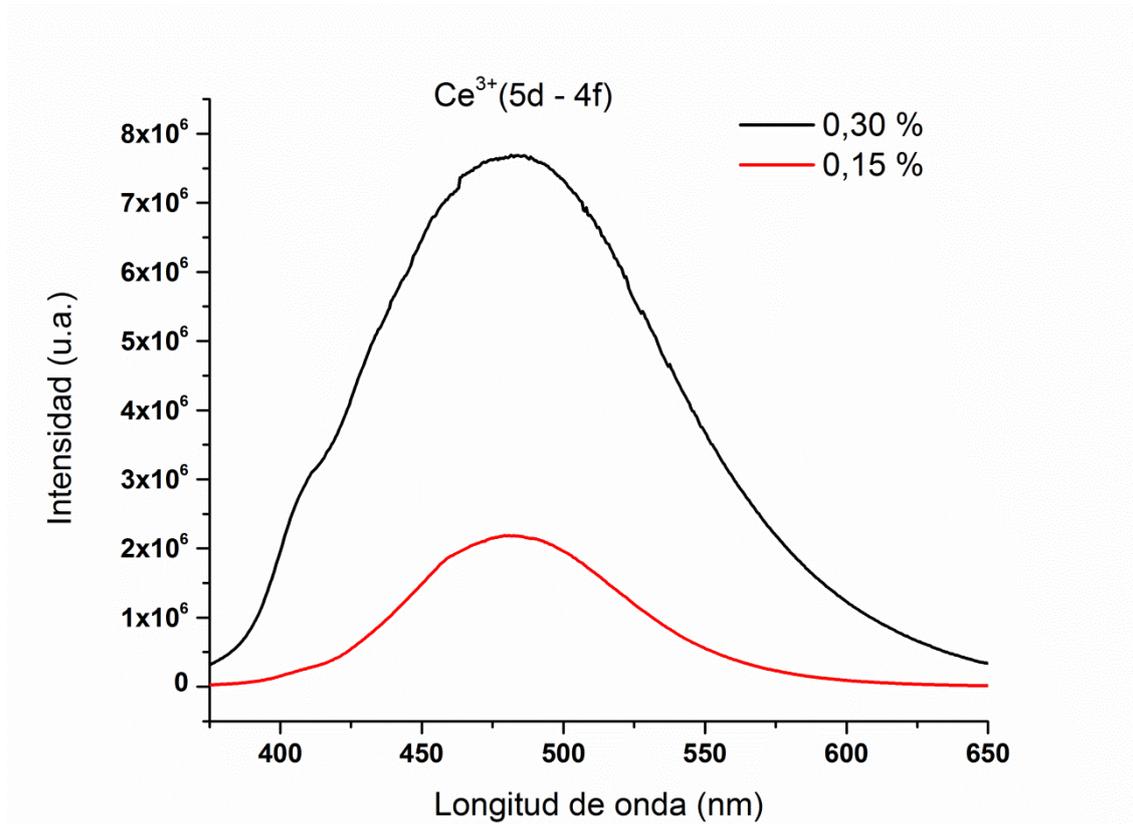


Figura 62 - Espectro de fotoluminiscencia a temperatura ambiente,  $\lambda_{ex}= 350$  nm, para muestras cristalizadas por 60 min.

A modo de resumen en la Figura 63 se muestran los niveles energéticos estimados para las muestras dopadas con Europio y con Cerio dentro de la banda prohibida; se incluyen en ella los niveles energéticos desde donde se liberarían los electrones retenidos en los centros de atrape cuando éstos son excitados térmicamente. En el transcurso de este trabajo no se pudo determinar experimentalmente el ancho de banda para las muestras cristalizadas (sin dopar y dopadas), pero teniendo en cuenta lo comentado en 3.3.7 en el caso de muestras cristalizadas sin dopar de borato de plomo presentan un ancho de banda de 4,78 eV, es de esperar que en el caso de las muestras dopadas el ancho de banda se encuentre en un valor cercano a este último. Por tal motivo, se considera que los valores correspondientes a las transiciones observadas por fotoluminiscencia y los valores de la energía de activación para la termoluminiscencia son consistentes con los valores calculados por DFT para el ancho de banda de una muestra cristalina de borato de plomo.

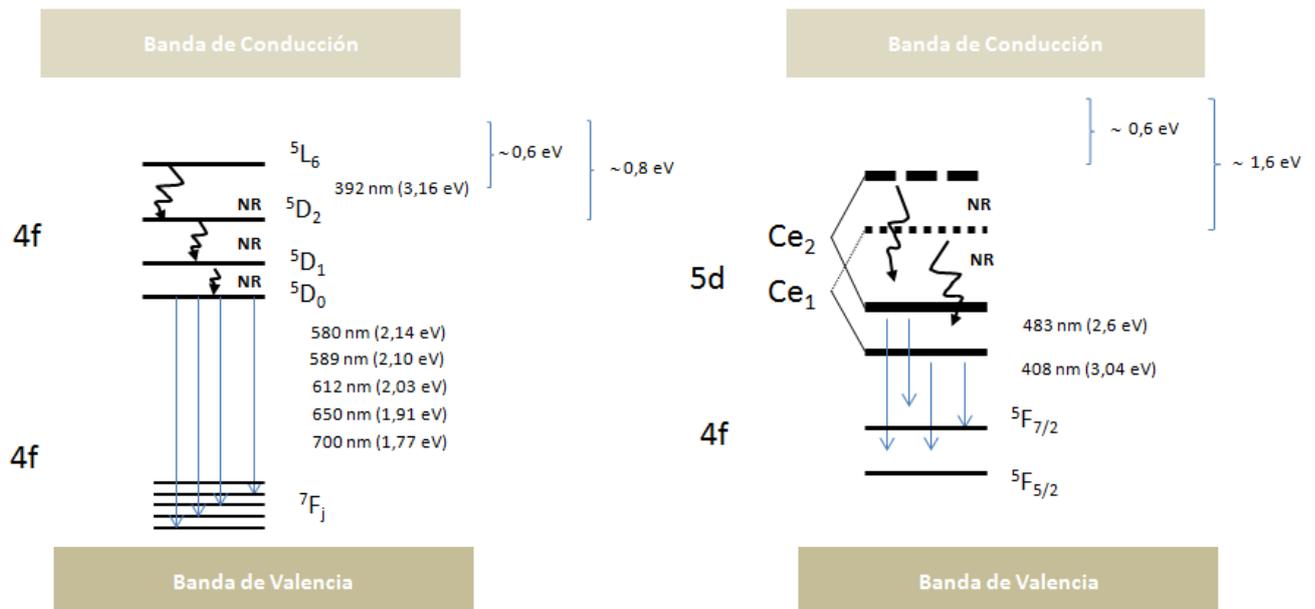


Figura 63 - Representación del diagrama de energía para muestras dopadas con Europio (izquierda) y con Cerio (derecha)

#### 4.3.3. De muestras sin dopar cristalizadas en bulk

De lo anterior surge que la cristalización afecta la señal termoluminiscente y que el fenómeno estaría producido por una variación en la estructura local del vitrocerámico-vidrio. Cabe destacar que, como mencionamos en la Figura 55, el vidrio presenta señal, pero ésta es mayor cuando se transforma en cristal. Con la intención de poder demostrar esto, se trabajó con muestras en bulk. Para ello se midió la termoluminiscencia de una muestra de vidrio, de una parcialmente cristalizada en bulk y de otra cristalizada superficialmente. Como se puede apreciar en la Figura - 64 la señal es casi nula en el caso del vidrio en bulk (se presenta una ampliación con la intención de ver el orden de la señal); en el caso de la muestra parcialmente cristalizada tampoco presenta una señal considerable a dos niveles de dosis recibida. Sin embargo, cuando se analiza la muestra cristalizada completamente en su superficie, la señal es mucho mayor ya sea a 1 Gy o a 10 Gy. Por lo tanto, si la señal se debe a la cantidad de defectos, o a los defectos productos en la interfaz vidrio-cristal, sería de esperar que en el caso de la muestra parcialmente cristalizada hubiera tenido una señal mayor. Sólo cuando la cristalización es tal que logra obtener una condición de contacto mutuo (“impingment” en el sentido de Avrami) es que se observa el fenómeno deseado. Para poder entender un poco más este fenómeno se observaron estas muestras en el microscopio óptico ( b y c). La muestra parcialmente cristalizada presenta una distribución uniforme de cristales sobre la superficie del vidrio, pero a pesar de ello la señal no es lo suficientemente buena, sin embargo cuando el crecimiento de los cristales es tal que existe un

mutuo contacto entre los cristales, es que se observa el fenómeno. Los cristales crecen a expensas del medio y lo hacen hacia el centro de la pieza, con morfología hexagonal. Por otra parte, si se compara la señal anterior con la respuesta TL de una muestra cristalizada a partir de partículas, se puede observar una gran diferencia, producto de la microestructura desarrollada en el caso de vitrocerámicos obtenidos a partir de partículas.

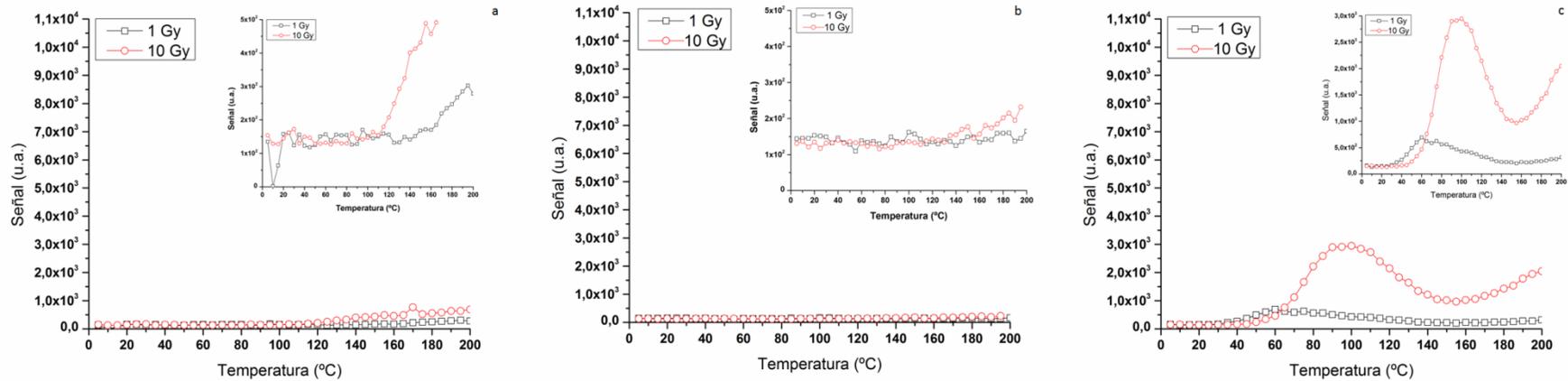


Figura - 64 Resultados de TL para las siguientes muestras; a) vidrio, b) pieza de vidrio cristalizada 10 min a 470 y 45 min a 590 °C, c) pieza de vidrio cristalizada por 24 horas a 590 °C. Condiciones de medida a 1°C/min y a dos niveles de dosis 1Gy y 10 Gy.

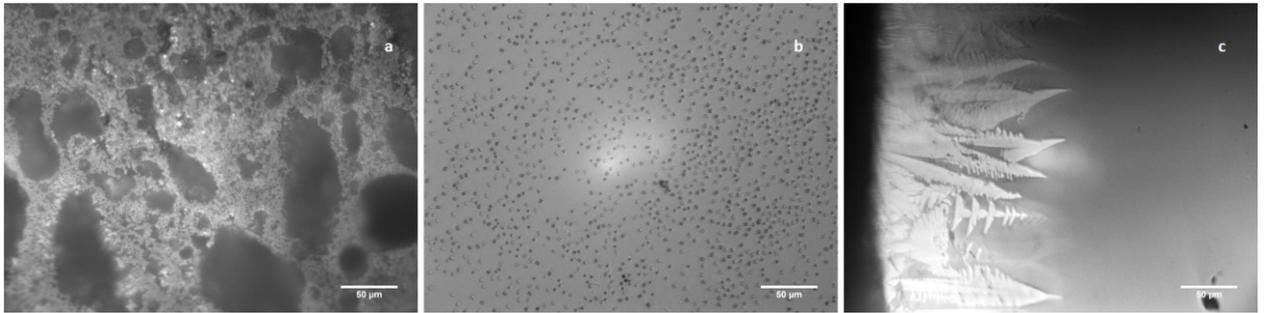


Figura 65 - Microscopías ópticas de las muestras utilizadas para la medida de TL anteriores, a) vidrio de partículas 65-190  $\mu\text{m}$  cristalizadas por 60 min a 590 °C, b) pieza de vidrio cristalizada 10 min a 470 °C y 45 min a 590 °C, c) pieza de vidrio cristalizada por 24 horas a 590 °C.

Con la idea de verificar la eficiencia de detección se sometió un dosímetro comercial (TLD-100, Harshaw) a las mismas condiciones de medida a la que se analizó una muestra de vitrocerámico cristalizada por 60 min. Como se puede observar en la Figura 66 la respuesta es mucho mayor cuando se las somete a las mismas condiciones experimentales.

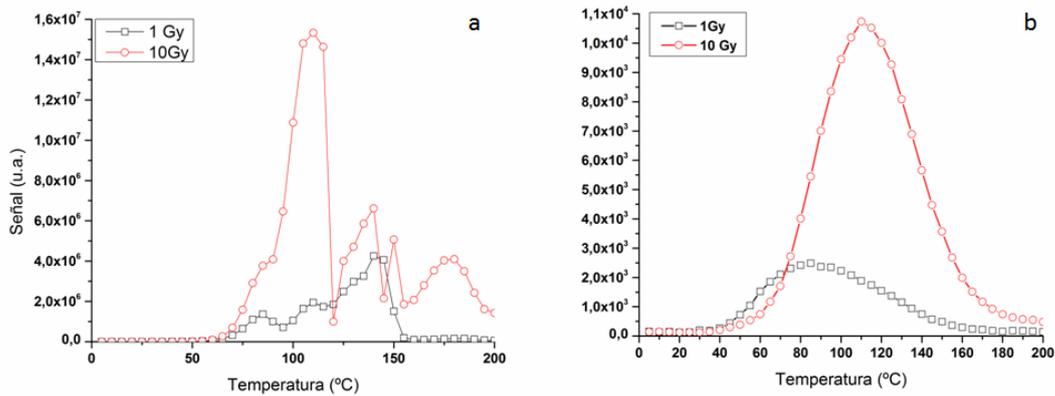


Figura 66 - Comparación de la Respuesta TL de; a) TLD-100 Harshaw, b) vidrio de partículas 65-190  $\mu\text{m}$  cristalizadas por 60 min a 590 °C. Se grafican en diferentes escalas para una mejor visualización.

De los resultados anteriores surge la necesidad de profundizar en el mecanismo de termoluminiscencia para poder optimizar la respuesta del material de estudio con el fin de poder utilizarlo en aplicaciones de dosimetría.

## 5. CONCLUSIONES

En este trabajo vidrios de borato de plomo con la siguiente fórmula  $0,33\text{PbO} \cdot 0,67\text{B}_2\text{O}_3$  fueron preparados y caracterizados por diversas técnicas de análisis; espectroscopia de emisión atómica acoplada inductivamente, espectroscopia infrarroja y Raman, espectroscopia UV-Vis, foto- y termoluminiscencia, microscopia óptica y electrónica de barrido, análisis térmico, difracción de rayos X. Las conclusiones derivadas de este trabajo son resumidas de la siguiente forma:

- La estructura de los vidrios estudiados consiste en unidades estructurales de tipo  $\text{BO}_3$  conectadas por enlaces B-O-B, presenta grupos diborato con unidades de tipo  $\text{BO}_4$ - $\text{BO}_3$ . La estructura es modificada al cristalizar las muestras; en particular existe una transformación de unidades de tipo  $\text{BO}_3$  a  $\text{BO}_4$  con el aumento en los grupos diboratos. Estos vidrios presentan un ancho de banda de 3,1 eV, valor que es inferior al observado por otros autores para muestras cristalinas. Dicha diferencia surge por la ausencia de un ordenamiento de largo alcance de acuerdo al concepto de red continua aleatoria. Durante la absorción de energía, estos vidrios presentan una transición desde el estado basal  $^1\text{S}_0$  al estado excitado  $^3\text{P}_{0,1}$ , que al relajarse emite la transición  $^3\text{P}_1 - ^1\text{S}_0$ .
- La cristalización en vidrios de borato de plomo ocurre de manera heterogénea en la superficie a partir de núcleos en dos dimensiones, con valores de energía de activación de 300 kJ/mol, siendo posible la descripción de ésta por medio de la teoría de Avrami. Los cristales crecen a partir de imperfecciones en la superficie del vidrio, la forma de éstos puede ser descrita por medio de la una elipse, y el crecimiento avanza hacia el centro de la pieza/partícula cuando éstas son tratadas isotérmicamente.
- Se pudo incorporar dopantes a la matriz vítrea y se demostró que éstos, aún en muy bajas concentraciones, modifican la estructura de los vidrios, observándose un aumento en la cantidad de unidades de tipo  $\text{BO}_4$  volviendo la red más compacta. La presencia de dopante, tiene efecto sobre el band gap de las muestras, disminuyendo su valor al aumentar la concentración de dopante. Ante la absorción de energía, con la incorporación de dopantes se producen excitaciones desde estados basales a nuevos estados excitados intermedios, como por ejemplo la transición  $^7\text{F}_0 - ^5\text{D}_j$  para el caso del Europio.
- El estudio de la cristalización de muestras dopadas, muestra que el Cerio produce un aumento en la energía de activación, mientras que el Europio produce una disminución de la misma, por lo que se le puede atribuir un efecto de catalizador al Europio y de inhibidor de la cristalización al Cerio.
- En cuanto a las medidas de termoluminiscencia, se demostró que las muestras vítreas de borato de plomo presentan cierta respuesta a la radiación, pero cuando éstas son cristalizadas la respuesta es mucho mayor y por ende su eficiencia. Se demostró,

primariamente, la respuesta lineal de las muestras parcialmente cristalizadas en función de la dosis recibida en el rango 5-40 Gy. Serían necesarios nuevos estudios para estudiar las variaciones encontradas. Por otra parte, también se observó un aumento de la respuesta en función del grado cristalino. De acuerdo al estudio cinético de la termoluminiscencia se podría concluir que la misma se ajusta principalmente a un comportamiento de orden general con valores de energía de activación del orden de los 0,7eV. Esto convierte a estos vitrocerámicos como promisorios materiales termoluminiscentes para aplicaciones como dosímetros.

- El dopado con Europio produce una mejora en la respuesta del material termoluminiscente por medio de la incorporación de nuevos estados de transición intermedios que aumentan la eficiencia de la respuesta, mientras que por otra parte el Cerio produce una disminución de la respuesta y por ende de su eficiencia.

Por lo expuesto anteriormente este trabajo contribuye al entendimiento del fenómeno de la termoluminiscencia en los boratos de plomo así como de su luminiscencia, a la aplicación de fundamentos de la termodinámica y cinética de la nucleación y crecimiento de cristales a partir de vidrio, a la caracterización de la cristalización superficial que ocurre en éstos a través de técnicas como el análisis térmico, microscopía óptica, así como al desarrollo de técnicas de preparación de muestras vitrocerámicas para su posterior observación.

Como trabajo futuro, desde el punto de vista académico, se sugiere profundizar en la respuesta de otros materiales isoestructurales al borato de plomo como por ejemplo el  $\text{SrB}_4\text{O}_7$  y extender dicho estudio a otros materiales como el  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  y  $\text{BaB}_4\text{O}_7$  con la intención de estudiar los agentes que participan en la respuesta termoluminiscente (enlace O-catión o catión) de manera de poder controlarla y así poder obtener un material más eficiente. Desde un punto de vista tecnológico se deberá avanzar en llegar al uso de los vitrocerámicos estudiados, en especial los cristalizados y dopados con Europio, en dispositivos de dosimetría termoluminiscente.

## 6. PUBLICACIONES

J Mater Sci (2012) 47:2339–2344  
DOI 10.1007/s10853-011-6050-2

### Crystallization as a way for inducing thermoluminescence in a lead borate glass

M. Rodríguez Chialanza · J. Castiglioni ·  
L. Fornaro

Received: 25 May 2011 / Accepted: 13 October 2011 / Published online: 27 October 2011  
© Springer Science+Business Media, LLC 2011

**Abstract** A great improvement in thermoluminescence response was found, for the first time, for crystallized samples of lead borate glass of composition 33% PbO and 67% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% in mol); this response clearly increases with crystallization time. Glass–crystal transformation was characterized by thermal analysis and by scanning electron microscopy. Results indicate the studied lead borate glass–ceramic as a promising material for thermoluminescence dosimetric applications.

#### Introduction

The unique planar structure of borate glasses have been center of attention for several years. The addition of alkali oxide modifiers such as lithium and sodium oxides can change this structure leading to unusual changes in properties such as viscosity (boron anomaly) [1, 2].

A strong correlation between structure and properties has been found for lead borate glasses years ago [3, 4]. Also, due to their optical, electrical, and piezoelectrical properties, these glasses find application in several fields such as eye glasses with high refraction index, glasses with

high absorption coefficient for X and gamma rays, dielectrics, high frequency capacitors, thick film resistors, etc. [5–7].

Recently, it has been demonstrated that borates (vitreous or crystalline) are useful for detectors applications in medical dosimetry and that their performance (which is evaluated by parameters such as sensitivity and thermal stability) strongly depends on the way the material was obtained. For this reason, the development of these materials is also focused on the better knowledge and control of microstructure and optical properties [8, 9]. Furthermore, thermoluminescence has been induced in certain borate glasses by the development of ceramic–glass materials, as is the case for calcium and lead borate glasses [10–12].

The enormous possibilities that glass–ceramics introduce in the field of glass development have led, in turn, to a variety of studies, theoretical and experimental, related to crystallization in a glass matrix. Many authors have developed models—using thermal analysis—to characterize the glass crystallization under non-isothermal conditions [13] from the general theory of isothermal phase transformations proposed by Avrami [14]. Among the appropriate approaches, the Kissinger [15] and Augis and Bennett [16] methods have proved to be particularly suitable and have been widely used for estimating useful parameters related to crystallization in glasses. These methods allow us to predict not only the activation energy of crystallization, but also the Avrami exponent which are extensively used to glass crystallization characterization.

In light of these antecedents, we focus our research on a lead borate glass with the particular composition 33% PbO and 67% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (% in mol), and one of its glass–ceramic derivatives, intended for luminescence dosimeter applications. According to its phase diagram [3], this lead borate glass does not exhibit phase separation. In our knowledge,

M. Rodríguez Chialanza (✉)  
Grupo de Semiconductores Compuestos, Facultad de Química,  
Universidad de la República, Montevideo, Uruguay  
e-mail: mrodrig@fq.edu.uy

J. Castiglioni  
Departamento de Experimentación y Teoría de la Estructura de  
la Materia y sus Aplicaciones, Facultad de Química, Universidad  
de la República, Montevideo, Uruguay

L. Fornaro  
Grupo de Semiconductores Compuestos, Centro Universitario de  
la Región Este (CURE), Rocha, Uruguay

# Crystallisation of a lead borate glass and its influence on the thermoluminescence response

M. Rodríguez Chialanza,<sup>1\*</sup> E. Castiglioni,<sup>2</sup> J. Castiglioni<sup>3</sup> & L. Fornaro<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Grupo de Semiconductores Compuestos, Cátedra de Radioquímica, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>2</sup>Laboratorio de Datación por Luminiscencia, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>3</sup>Departamento de Experimentación y Teoría de la Estructura de la Materia y sus Aplicaciones, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay

<sup>4</sup>Grupo de Semiconductores Compuestos, Centro Universitario de la Región Este (CURE), Universidad de la República, Rocha, Uruguay

Manuscript received 31 October 2011

Revision received 7 February 2013

Manuscript accepted 25 June 2013

Lead borate glasses of composition  $33\text{PbO}.67\text{B}_2\text{O}_3$  were prepared by the conventional melting/quenching method. Glass-ceramics were prepared from powdered glasses by heat treatment at 590°C for 60, 120, 180 and 240 min. The crystallisation process was followed by scanning electron microscopy. The thermoluminescence of the glasses and glass-ceramics was measured and the response was correlated with the structural changes that occur during crystallisation. A great improvement in the thermoluminescence response was obtained after 60 min of isothermal crystallisation, which corresponds to a degree of crystallisation of more than 50%. As the crystallisation proceeds, the glass structure changes and a localised state which improves the response of the materials is generated. These results indicate that the studied lead borate glass-ceramics are promising materials for thermoluminescence dosimetric applications.

## 1. Introduction

Borates have previously been studied for their glass forming ability and their interesting structure, which presents some particularities such as the well known borate anomaly. The accepted model for the structure of vitreous boric oxide consists of equal numbers of boroxol groups and independent  $\text{BO}_3$  triangles.<sup>(1)</sup> Furthermore, the initial addition of a network modifier to  $\text{B}_2\text{O}_3$  leads to an increase in the coordination number of some of the boron atoms from three to four.<sup>(1)</sup>

According to the literature, borates (vitreous or crystalline) are being used for detection applications in medical dosimetry; and their performance strongly depends on the way the material was obtained. For this reason, the development of these materials is focused on obtaining better knowledge and control of their microstructure and their optical properties.<sup>(2,3)</sup> On the other hand, thermoluminescence has been induced in certain borate glasses by the development of ceramic-glass materials, as is the case for calcium borate glasses,<sup>(3)</sup> and also luminescence was induced on heat treatment of doped lead borate glasses.<sup>(4)</sup>

Glass-ceramic materials can be produced in a controlled manner by the process of surface induced nucleation of glass particles. Granular glass samples crystallise more easily than bulk glass samples in a process of simultaneous amorphous state sintering

and crystallisation. Generally, in the case of glass particles, crystallisation starts on athermal surface sites, such as scratches, solids impurities, etc.<sup>(5–7)</sup>

Following on from these previous studies, the aim of our work is to study the influence of the structural glass-ceramic transformation of a lead borate glass, with nominal composition of  $33\text{PbO}.67\text{B}_2\text{O}_3$ , on its thermoluminescence response.

## 2. Experimental

In order to rigorously study the glass crystallisation we selected the congruent composition  $33\text{PbO}.67\text{B}_2\text{O}_3$  (in mol%) from the phase diagram<sup>(8)</sup> for our work. Lead borate glasses of that nominal composition were prepared from  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (99.5% grade purity) and  $\text{PbO}$  (99.9% grade purity) by the conventional melting/quenching method. Complete fusion was achieved at 950°C and maintained for 1 h. Once the sample was homogeneously melted, the fused glass was poured into a steel mould at room temperature. Glass samples were re-melted to ensure homogeneity. The as-prepared samples were stored in a desiccator to avoid moisture absorption and therefore the possibility of undesired crystallisation during further thermal treatment. Glass samples were crushed, and then fractions with particles 23–65, 65–190, 190–250, 250–315, 315–468  $\mu\text{m}$  in size were separated and stored in a desiccator. Fully crystallised samples were obtained by cooling down the fused glass at the

Corresponding author. Email mrodrig@fq.edu.uy  
Original version presented at VII Int. Conf. on Borate Glasses, Crystals and Melts, Dalhousie University, Halifax, Nova Scotia, Canada, 21–25 August 2011



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jnoncrysol](http://www.elsevier.com/locate/jnoncrysol)

## Optical properties of lead diborate glass ceramics doped with Ce and Eu

M. Rodríguez Chialanza<sup>a,\*</sup>, A. Cárdenas<sup>a</sup>, E. Castiglioni<sup>b</sup>, J. Castiglioni<sup>c</sup>, J.F. Carvalho<sup>d</sup>, L. Fornaro<sup>e</sup><sup>a</sup> Grupo de Semiconductores Compuestos, Cátedra de Radioquímica, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay<sup>b</sup> Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay<sup>c</sup> Departamento de Experimentación y Teoría de la Estructura de la Materia y sus Aplicaciones, Facultad de Química, Universidad de la República, Montevideo, Uruguay<sup>d</sup> Instituto de Física, Grupo de Física de Materiais, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, Brazil<sup>e</sup> Grupo de Semiconductores Compuestos, Centro Universitario de la Región Este, Universidad de la República, Rocha, Uruguay

## ARTICLE INFO

## Article history:

Received 19 September 2013

Received in revised form 2 November 2013

Available online xxxxx

## Keywords:

Borate glass;

Thermoluminescence;

Glass ceramics

## ABSTRACT

Glass ceramics of  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  doped with 0.15 and 0.50% molar concentration of Ce and Eu were prepared by means of controlled crystallization of the glass powder. Crystallization was carried out at 590 °C for the undoped and at 640 °C for the doped glass ceramic samples. Heat treatment time was 60 and 180 min for both kinds of samples. Crystalline phase analysis reveals that the only present phase was lead diborate. Thermal analysis characterization shows that Europium may act as nucleation promoter, lowering the energy barrier for crystallization. On the other hand Cerium acts as inhibitor of the crystallization process. Optical characterization was done by means of absorption spectroscopy and luminescence measurements at room temperature. A shift in absorption edges was observed for both samples; this shift could be attributed to a large amount of  $\text{BO}_4$  groups as dopant concentration increases. From the luminescence spectra it was showed that the  $^3\text{D}_0$  to  $^7\text{F}_2$  red emission (613 nm) occurs through an electric dipole mechanism which is dominant in all the Europium doped samples, while in Cerium doped samples the emission peaks are due to the  $5\text{d}-^2\text{F}_{5/2}$  (528 nm) and  $5\text{d}-^2\text{F}_{7/2}$  (472 nm) transitions. Thermoluminescence analysis was performed with different irradiation doses (1 and 10 Gy) on samples at different concentrations. Results show the incorporation of localized states near the conduction band.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

## 1. Introduction

Thermoluminescence studies of borate compounds intended for dosimeter are of interest because of their near tissue equivalent absorption coefficient, very low cost and easy handling process. However, their sensitivity and thermal stability widely vary and strongly depend on the preparation method [1]. Thermoluminescence of polycrystalline alkaline earth materials prepared by the solid state sintering technique has been evaluated showing a better response of calcium and strontium metaborate compared to that of barium metaborate [2,3]. The response of borate glasses of the system  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ – $\text{CaB}_2\text{O}_4$  was investigated and doping with Dy increases the thermoluminescence signal [4]. In addition to this, it was found that polycrystalline  $\text{CaB}_4\text{O}_7$  doped with Cerium prepared by the melting and quenching method, and heat treated, exhibits improved sensitivity compared to TLD-100 [1]. On the other hand, polycrystalline strontium borate prepared by the precipitation route shows the highest efficiency compared to samples obtained by the solid state route [5]. Recently, it was demonstrated for lead borate glasses that the controlled crystallization of glass powders increases the thermoluminescence response [6]. Lead borate glass was studied

for its optical nonlinearity [7], and radiation shielding phenomena [8]. To the best of our knowledge few reports were done on thermoluminescence of lead borate glasses. Here we study the optical properties, including thermoluminescent response, of lead borate glass ceramics doped with Europium and Cerium.

## 2. Experimental procedure

## 2.1. Glass sample preparation

We prepared lead borate glasses of nominal composition 33% PbO and 67%  $\text{B}_2\text{O}_3$  (% in mol) by the conventional melting/quenching method. An appropriate weight of analytical grade  $\text{H}_3\text{BO}_3$  99.5% was fused at 500 °C to eliminate the major fraction of water content. After that, we added PbO 99.9%. The complete fusion was achieved at 950 °C and maintained for 1 h. Once the compound was homogeneously melted, we poured the fused glass into a steel mold at room temperature. Glass samples were re-melted to ensure homogeneity. The as-prepared samples were stored in a desiccator to avoid moisture absorption and therefore the possibility of undesired crystallization during further thermal treatment. To prepare doped glass samples we used  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  99.99% and  $\text{CeO}_2$  99.99% as doping agents. The oxides were mixed in the

\* Corresponding author.

E-mail address: [mrodrig@fq.edu.uy](mailto:mrodrig@fq.edu.uy) (M. Rodríguez Chialanza).

## 7. REFERENCIAS

- [1] J. M. F. Navarro, *El vidrio*, 2d ed.: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTIFICAS -CSIC, 2003.
- [2] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales /cWilliam D. Callister: Reverté*, 2002.
- [3] I. Alekseeva, *et al.*, "Optical applications of glass-ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 3042-3058, 2010.
- [4] J. R. Martinelli, *et al.*, "Synthesis and characterization of glass-ceramic microspheres for thermotherapy," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 2683-2688, 2010.
- [5] J. Juhasz and S. Best, "Bioactive ceramics: processing, structures and properties," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 610-624, 2012.
- [6] V. Kortov, "Materials for thermoluminescent dosimetry: Current status and future trends," *Radiation Measurements*, vol. 42, pp. 576-581, 2007.
- [7] J. E. Shelby, *Introduction to Glass Science and Technology: RSC*, 2005.
- [8] J. Zarzycky, *Glasses and the vitreous state*, First ed. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [9] I. Gutzow and J. Schmelzer, *The vitreous state: thermodynamics, structure, rheology, and crystallization*. Berlyn: Springer-Verlag, 1995.
- [10] I. S. Gutzow, *et al.*, *Glasses and the Glass Transition: Wiley*, 2011.
- [11] C. A. Angell, "Glass-Formers and Viscous Liquid Slowdown since David Turnbull: Enduring Puzzles and New Twists," *MRS Bulletin*, vol. 33, pp. 544-555, 2008.
- [12] V. M. Fokin, *et al.*, "Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 352, pp. 2681-2714, 2006.
- [13] Pierre Papon, *et al.*, *The Physics of Phase Transitions - Concepts and Applications: Springer Berlin Heidelberg*, 2006.
- [14] P. F. James, "Nucleation in glass forming systems - a review," in *Advances in Ceramics*. vol. 4, D. R. U. J.H. Simmons, G.H. Beall, Ed., ed Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1982, p. 1.
- [15] E. D. Zanotto, "Crystallization of Liquids and Glasses," *Brazilian Journal of Physics*, vol. 22, pp. 77-84, 1992.
- [16] K. A. Jackson, *Kinetic Processes: Wiley-VCH*, 2004.
- [17] A. A. Chernov and E. I. Givargizov, *Modern crystallography: Crystal growth: Springer*, 1984.
- [18] R. H. Doremus, "Glass Science," ed: John Wiley & Sons Inc. , 1994.
- [19] D.R.Uhlmann, "Crystal growth in glass-forming systems: a ten year perspective," in *Advances in Ceramics*. vol. 4, D. R. U. J.H. Simmons, G.H. Beall, Ed., ed Columbus, Ohio: American Ceramic Society, 1982, pp. 80-125.
- [20] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. II Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 8, pp. 212-224, 1940.
- [21] M. Avrami, "Kinetics of Phase Change. I General Theory," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 7, pp. 1103-1112, 1939.
- [22] A. Dobrev and I. Gutzow, "Kinetics of Non-isothermal Overall Crystallization in Polymer Melts," *Crystal Research and Technology*, vol. 26, pp. 863-874, 1991.
- [23] H. Yinnon and D. R. Uhlmann, "Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, part I: Theory," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 54, pp. 253-275, 1983.
- [24] I. Gutzow, *et al.*, "The kinetics of surface induced sinter crystallization and the formation of glass-ceramic materials," *Journal of Materials Science*, vol. 33, pp. 5265-5273, 1998.

- [25] E. B. Ferreira, *et al.*, "Methods to estimate the number of surface nucleation sites on glass particles," *Physics and Chemistry of Glasses - European Journal of Glass Science and Technology Part B*, vol. 49, pp. 81-89, 2008.
- [26] E. Dutra Zanotto, "Surface nucleation in a diopside glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, pp. 217-219, 1991.
- [27] E. Wittman and E. D. Zanotto, "Surface nucleation and growth in Anorthite glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 271, pp. 94-99, 2000.
- [28] A. J. J. Bos, "Theory of thermoluminescence," *Radiation Measurements*, vol. 41, pp. S45-S56, 2006.
- [29] S. W. S. McKeever, *Thermoluminescence of Solids*. Cambridge, 1985.
- [30] S. W. S. McKeever and M. Moscovitch, "On the advantages and disadvantages of optically stimulated luminescence dosimetry and thermoluminescence dosimetry," *Radiat. Prot. Dosim*, vol. 104, pp. 263-270, 2003.
- [31] V. Pagonis, *et al.*, *Numerical and Practical Exercises in Thermoluminescence*. United States of America: Springer, 2006.
- [32] A. J. J. Bos, "High sensitivity thermoluminescence dosimetry," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 184, pp. 3-28, 2001.
- [33] P. J. Bray, *et al.*, "Glass structure," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 52, pp. 45-66, 1982.
- [34] P. J. Bray, "Structural models for borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 75, pp. 29-36, 1985.
- [35] B. N. Meera and J. Ramakrishna, "Raman spectral studies of borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 159, pp. 1-21, 1993.
- [36] B. N. Meera, *et al.*, "Raman study of lead borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 126, pp. 224-230, 1990.
- [37] J. H. Simmons, "Miscibility Gap in the System PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 56, pp. 284-284, 1973.
- [38] D. J. Liedberg, *et al.*, "Microseparation in Lead Borate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 49, pp. 80-83, 1966.
- [39] Y. M. Kassem, *et al.*, "The PbO<sub>2</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system in air," *Thermochimica Acta*, vol. 149, pp. 71-86, 1989.
- [40] B. N. Meera and J. Ramakrishna, "Raman spectral studies of borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 159, pp. 1-21, 1993.
- [41] U. Harder, *et al.*, "Infrared reflection measurements of lead borate glasses," *Journal of Molecular Structure*, vol. 349, pp. 297-300, 1995.
- [42] Y. Cheng, *et al.*, "Structure and crystallization kinetics of PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses," *Ceramics International*, vol. 33, pp. 1341-1347, 2007.
- [43] Degen Mao and P. J. Bray, "<sup>11</sup>B NQR and NMR studies of lead borates," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 144, pp. 217-223, 1992.
- [44] H. Ushida, *et al.*, "Network structure of B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-PbBr<sub>2</sub> glasses analyzed by pulsed neutron diffraction and Raman spectroscopy," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 377, pp. 167-173, 2004.
- [45] H. S. A. Kumar and C. G. Bergeron, "Structural Interpretation of the Densities of Lead Borate Melts," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 57, pp. 537-538, 1974.
- [46] E. M. Rabinovich, "Lead in glasses," *Journal of Materials Science*, vol. 11, pp. 925-948, 1976.
- [47] G. Sharma, *et al.*, "Optical properties of heavy metal oxide glasses before and after  $\gamma$ -irradiation," *physica status solidi (a)*, vol. 204, pp. 591-601, 2007.
- [48] D. L. Corker and A. M. Glazer, "Structure and optical non-linearity of PbO.2B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Acta Crystallographica Section B*, vol. 52, pp. 260-265, 1996.

- [49] K. Momma and F. Izumi, "VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis," *J. Appl. Crystallogr.*, vol. , pp. 653-658, 2008.
- [50] H. Wang, *et al.*, "Simulation of electronic density of states and optical properties of  $\text{PbB}_4\text{O}_7$  by first-principles DFT method," *physica status solidi (b)*, vol. 246, pp. 437-443, 2009.
- [51] W. L. Konijnendijk and H. Verweij, "Structural Aspects of Vitreous  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  Studied by Raman Scattering," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, pp. 459-461, 1976.
- [52] C.G.BERGERON, "Crystal growth kinetics in binary borate melts," in *Materials Science Research*. vol. 12, V. D. F. L.D.Pye, N.J.Kreidl, Ed., ed New York: Plenum Press, 1978, pp. 445-462.
- [53] R. J. Eagan and C. G. Bergeron, "Crystallization of  $\text{PbO}\cdot 2\text{B}_2\text{O}_3$  from Its Supercooled Melt," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 52, pp. 322-326, 1969.
- [54] R. J. Eagan, *et al.*, "Crystal Growth in the System  $\text{PbO}\cdot \text{B}_2\text{O}_3$ ," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 53, pp. 214-219, 1970.
- [55] H. E. Kissinger, "Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis," *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, vol. 57, p. 217, 1956.
- [56] E. Shaaban and S. Mohamed, "Thermal stability and crystallization kinetics of Pb and Bi borate-based glasses," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, pp. 617-624, 2012.
- [57] C. S. Ray, *et al.*, "Crystallization Kinetics of a Lithia–Silica Glass: Effect of Sample Characteristics and Thermal Analysis Measurement Techniques," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 60-66, 1991.
- [58] V. M. Fokin, *et al.*, "Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 358-367, 2010.
- [59] C. S. Ray, *et al.*, "Surface and Internal Crystallization in Glasses as Determined by Differential Thermal Analysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 79, pp. 3155-3160, 1996.
- [60] A. Lavat, *et al.*, "Influence of the preparation route on the optical properties of dosimetric phosphors based on rare-earth doped polycrystalline strontium borates," *Crystal Research and Technology*, vol. 39, pp. 840-848, 2004.
- [61] Sangeeta and S. C. Sabharwal, "Thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates," *Journal of Luminescence*, vol. 104, pp. 267-271, 2003.
- [62] S. S. Rojas, *et al.*, "Dosimetric properties of UV irradiated calcium co-doped borate glass-ceramic," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 266, pp. 653-657, 2008.
- [63] Sangeeta and S. C. Sabharwal, "Kinetics of thermally stimulated luminescence from alkaline earth borates," *Journal of Luminescence*, vol. 109, pp. 69-74, 2004.
- [64] S. Polosan, *et al.*, "Band-gap correlations in  $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$  amorphous and glass–ceramic materials," *Solid State Sciences*, vol. 13, pp. 49-53, 2011.
- [65] W. M. Pontuschka, *et al.*, "Luminescence Mechanisms for Borate Glasses: The Role of Local Structural Units," *Glass Physics and Chemistry*, vol. 27, pp. 37-47, 2001.
- [66] E. M. Yoshimura, *et al.*, "Thermoluminescent and optical absorption properties of neodymium doped yttrium aluminoborate and yttrium calcium borate glasses," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 795-799, 2009.
- [67] A. L. Martinez, "Vidros oxifluoretos e borato de bario para preparacao de vitro-ceramicas com propriedades opticas nao lineares," *Maestre em Ciencias "Fisica Aplicada"*, Instituto de Fisica de Sao Carlos, Universidad de Sao Paulo, Sao Carlos, 2001.
- [68] R. J. Eagan and C. G. Bergeron, "Determination of Water in Lead Borate Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 55, pp. 53-54, 1972.

- [69] H. Czichos, *et al.*, *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*: Springer, 2006.
- [70] V. Pecharsky and P. Zavalij, *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Second Edition*: Springer, 2008.
- [71] A.C. Larson and R. B. V. Dreele, "General Structure Analysis System (GSAS)," R. L. 86-748, Ed., ed: Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [72] K. Yasukawa, *et al.*, "Crystallinity Analysis of Glass-Ceramics by the Rietveld Method," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, pp. 2978-2982, 1998.
- [73] M. E. Brown, Ed., *Principles and practice* (Handbook of thermal analysis and calorimetry. ELSEVIER SCIENCE B.V., 1998, p.^pp. Pages.
- [74] J. A. Augis and J. E. Bennett, "Calculation of the Avrami parameters for heterogeneous solid state reactions using a modification of the Kissinger method," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 13, pp. 283-292, 1978.
- [75] E. B. Ferreira, *et al.*, "Analytical Model for Heterogeneous Crystallization Kinetics of Spherical Glass Particles," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 92, pp. 2616-2618, 2009.
- [76] E. A. Davis and N. F. Mott, "Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors," *Philosophical Magazine*, vol. 22, pp. 0903-0922, 1970/11/01 1970.
- [77] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*: Gulf Professional Publishing, 1994.
- [78] A. P. Sutton, *Electronic Structure of Materials*: Oxford University Press, USA, 1993.
- [79] D. Afouxenidis, *et al.*, "Computerised curve deconvolution of TL/OSL curves using a popular spreadsheet program," *Radiation Protection Dosimetry*, vol. 149, pp. 363-370, 2012.
- [80] B. Henderson and G. F. Imbusch, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*: Oxford University Press, USA, 2006.
- [81] E. I. Kamitsos, *et al.*, "Vibrational spectra of magnesium-sodium-borate glasses. 2. Raman and mid-infrared investigation of the network structure," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, pp. 1073-1079, 1987.
- [82] W. A. Pisarski, *et al.*, "Er-Doped Lead Borate Glasses and Transparent Glass Ceramics for Near-Infrared Luminescence and Up-Conversion Applications," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 2427-2430, 2007/03/01 2007.
- [83] R. Ciceo-Lucacel and I. Ardelean, "FT-IR and Raman study of silver lead borate-based glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 353, pp. 2020-2024, 2007.
- [84] T. Takaishi, *et al.*, "Structural Study of PbO–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Glasses by X-ray Diffraction and <sup>11</sup>B MAS NMR Techniques," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 2543-2548, 2000.
- [85] K. Castro, *et al.*, "Fourier transform Raman spectroscopic study of pigments present in decorative wallpapers of the middle nineteenth century from the Santa Isabel factory (Vitoria, Basque Country, Spain)," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 33, pp. 17-25, 2002.
- [86] Y. Wang, *et al.*, "Vibrational spectra of lead tetraborate: experimental and theoretical analysis," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, p. 436207, 2007.
- [87] K. Knoblochova, *et al.*, "Raman spectra and optical properties of selected Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-GeO<sub>2</sub> glasses," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 895-898, 2009.
- [88] G. D. Chryssikos, *et al.*, "A Raman investigation of cadmium borate and borogermanate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 93, pp. 155-168, 1987.
- [89] K. Witke, *et al.*, "Raman spectroscopic determination of boroxol and borate ring contents in lead borate glasses," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 24, pp. 407-410, 1993.

- [90] A. G. S. Filho, *et al.*, "Raman spectroscopy study of high B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content lead fluoroborate glasses," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 30, pp. 525-529, 1999.
- [91] D. Maniu, *et al.*, "Raman study on B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO glasses," *Journal of Molecular Structure*, vol. 651-653, pp. 485-488, 2003.
- [92] A. M. Zahra, *et al.*, "DSC and Raman studies of lead borate and lead silicate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 155, pp. 45-55, 1993.
- [93] İ. Pekgözlü and H. Karabulut, "Synthesis and photoluminescence of Pb<sup>2+</sup> doped SrB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>," *Inorganic Materials*, vol. 45, pp. 61-64, 2009.
- [94] H. F. Folkerts and G. Blasse, "Luminescence of Pb<sup>2+</sup> in several calcium borates," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 5, pp. 273-276, 1995.
- [95] D. R. Vij, *Luminescence of Solids*: Springer, 1998.
- [96] I. W. Donald, "Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 345-346, pp. 120-126, 2004.
- [97] S. J. Kim, *et al.*, "Kinetics of non-isothermal crystallization process in various sized Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> glasses," *Solid State Communications*, vol. 131, pp. 129-133, 2004.
- [98] A. Karamanov and M. Pelino, "Sinter-crystallization in the diopside-albite system: Part II. Kinetics of crystallization and sintering," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, pp. 2519-2526, 2006.
- [99] W. Li and B. S. Mitchell, "Nucleation and crystallization in calcium aluminate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 255, pp. 199-207, 1999.
- [100] K. Matusita, *et al.*, "Determination of the activation energy for crystal growth by differential thermal analysis," *Journal of Materials Science*, vol. 10, pp. 961-966, 1975.
- [101] J. A. Laird and C. G. Bergeron, "Interface Temperature of a Crystallizing Melt," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 51, pp. 60-61, 1968.
- [102] N. P. Bansal and R. H. Doremus, "Determination of reaction kinetic parameters from variable temperature DSC or DTA," *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 29, pp. 115-119, 1984.
- [103] A. Karamanov, *et al.*, "Variation of Avrami parameter during non-isothermal surface crystallization of glass powders with different sizes," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 358, pp. 1486-1490, 2012.
- [104] X. Orlhac, *et al.*, "Determination of the crystallized fractions of a largely amorphous multiphase material by the Rietveld method," *Journal of Applied Crystallography*, vol. 34, pp. 114-118, 2001.
- [105] R. Müller, *et al.*, "Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 274, pp. 208-231, 2000.
- [106] H. S. A. Kumar and C. G. Bergeron, "Crystal growth mechanisms of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and PbB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> from their undercooled melts," *Journal of Crystal Growth*, vol. 22, pp. 58-60, 1974.
- [107] E. M. E.D. Zanotto, "A simple method to predict the nucleation mechanism in glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 130, pp. 220-221, 1991.
- [108] V. Martin, *et al.*, "Structural aspects of the photoelastic response in lead borate glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 357, pp. 2120-2125, 2011.
- [109] C. S. Ray and D. E. Day, "An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 80, pp. 3100-3108, 1997.
- [110] F. Branda, "Nucleation and crystal growth in inorganic glass-forming systems: A DTA study," *Thermochimica Acta*, vol. 203, pp. 373-378, 1992.
- [111] F. Branda, *et al.*, "Nucleation kinetic data from DTA curves," *Thermochimica Acta*, vol. 135, pp. 91-96, 1988.
- [112] X. J. Xu, *et al.*, "Nucleation and Crystallization of Na<sub>2</sub>O · 2CaO · 3SiO<sub>2</sub> Glass by Differential Thermal Analysis," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, pp. 909-914, 1991.

- [113] J. Massera, *et al.*, "Nucleation and growth behavior of glasses in the TeO<sub>2</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO glass system," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 356, pp. 2947-2955, 2010.
- [114] C. S. Ray, *et al.*, "New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 83, pp. 865-872, 2000.
- [115] A. A. Dakhel, "Bandgap narrowing in CdO doped with europium," *Optical Materials*, vol. 31, pp. 691-695, 2009.
- [116] B. Beckhoff, *et al.*, *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*: Springer, 2006.
- [117] S. Rada, *et al.*, "The local structure of europium-lead-borate glass ceramics," *Journal of Molecular Structure*, vol. 924-926, pp. 89-92, 2009.
- [118] H. Wen, *et al.*, "Glass composition and excitation wavelength dependence of the luminescence of Eu<sup>3+</sup> doped lead borate glass," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, p. 033536, 2011.
- [119] V. Venkatramu, *et al.*, "Fluorescence line narrowing spectral studies of Eu<sup>3+</sup>-doped lead borate glass," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 929-935, 2005.
- [120] H. Wen, *et al.*, "Understanding Eu<sup>3+</sup> emission spectra in glass emission spectra in glass," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, pp. 9933-9937, 2010.
- [121] P. Pascuta, *et al.*, "Influence of europium ions on structure and crystallization properties of bismuth borate glasses and glass ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, pp. 5475-5479, 2008.
- [122] W. A. Pisarski, *et al.*, "Compositional-dependent lead borate based glasses doped with Eu<sup>3+</sup> ions: Synthesis and spectroscopic properties," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 67, pp. 2452-2457, 2006.
- [123] G. P. Singh, *et al.*, "Modification in structural and optical properties of ZnO, CeO<sub>2</sub> doped Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PbO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 407, pp. 1250-1255, 2012.
- [124] P. Kaur, *et al.*, "Modifier role of cerium in lithium aluminium borate glasses," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1020, pp. 83-87, 2012.
- [125] A. M. Alsanosi, *et al.*, "Studies of the Effects of CeO<sub>2</sub> on the Optical Absorption and DSC Measurement of Sodium Tetraborate Glasses," *physica status solidi (a)*, vol. 134, pp. K77-K81, 1992.
- [126] M. Secu, *et al.*, "Crystallization and spectroscopic properties of Eu-doped CaF<sub>2</sub> nanocrystals in transparent oxyfluoride glass-ceramics," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 355, pp. 1869-1872, 2009.
- [127] M. L. F. Nascimento, *et al.*, "Can glass stability parameters infer glass forming ability?," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, pp. 3296-3308, 2005.
- [128] R. Chen and S. W. S. McKeever, *Theory of Thermoluminescence and Related Phenomena*: World Scientific, 1997.
- [129] M. Rodriguez Chialanza, *et al.*, "Crystallization as a way for inducing thermoluminescence in a lead borate glass," *Journal of Materials Science*, vol. 47, pp. 2339-2344, 2012.
- [130] O. D. Gutierrez, *et al.*, "Synthesis and characterization of thermoluminescent glass-ceramics Li<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>:CeO<sub>2</sub>," *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 836-839, 2009.
- [131] A. A. Kutub, *et al.*, "Optical Properties of  $\gamma$ -Irradiated Sodium Diborate Glasses Containing Copper and Cerium," *physica status solidi (a)*, vol. 155, pp. 239-248, 1996.
- [132] I. Ogorodnikov, *et al.*, "Luminescence VUV spectroscopy of cerium-and europium-doped lithium borate crystals," *Optics and Spectroscopy*, vol. 102, pp. 60-67, 2007.
- [133] A. N. Yazici, *et al.*, "Thermoluminescence of undoped and Ce-doped BaB<sub>4</sub>O<sub>7</sub>," *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 246, pp. 402-408, 2006.
- [134] S. A. Saleem, *et al.*, "A study on fluorescence properties of Eu<sup>3+</sup> ions in alkali lead tellurofluoroborate glasses," *Journal of Rare Earths*, vol. 28, pp. 189-193, 2010.

- [135] S. Mukherjee, *et al.*, "Luminescence studies on lanthanide ions ( $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ ) doped YAG:Ce nano-phosphors," *Journal of Luminescence*, vol. 129, pp. 69-72, 2009.
- [136] F.-C. Lu, *et al.*, "Photoluminescence properties of  $\text{Y}_5\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{N}:\text{Ce}^{3+}$  blue-emitting phosphors for white LED," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 521, pp. 77-82, 2012.